

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Desulfuración oxidativa de compuestos tiofénicos contenidos en diesel mediante catalizadores de vanadio soportados en alúmina.

TESIS.

**Que para obtener el título de
INGENIERO QUÍMICO**

Presenta

Francisco Javier Hidalgo Yong



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

MÉXICO, D.F.

2006

Jurado Asignado

Presidente	Prof.	Joaquín Palacios Alquisira
Vocal	Prof.	Adolfo García Osuna
Secretario	Prof.	Luis Cedeño Caero
1° Suplente	Prof.	Maria Cristina Torres Lomelí
2° Suplente	Prof.	Maria Rafaela Gutiérrez Lara

Sitio donde se desarrollo el tema: Facultad de Química

Asesor:

Dr. Luis Cedeño Caero _____

Sustentante:

Francisco Javier Hidalgo Yong _____

A mi familia:
mi padre
mi madre
y mi hermana

y todas las personas a las que quiero mucho
muchas gracias por tantos años de apoyo.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	6
OBJETIVOS	7
HIPÓTESIS	8
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES	9
CAPÍTULO II	
PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1 Preparación de catalizadores	25
2.1.1 Catalizadores en polvo	25
2.1.2 Catalizadores de H – Oil contaminados con vanadio	26
2.1.3 Catalizadores de pentóxido de vanadio soportados en esferas de alúmina y zirconia	28
2.2 Experimentos Realizados	29
2.2.1 Catalizadores en polvo	29
2.2.2 Catalizadores de H – Oil contaminados con vanadio	29
2.2.3 Catalizadores de pentóxido de vanadio soportados en esferas de alúmina y zirconia	29
2.2.4 Corroboración de análisis cromatográficos	30
2.3 Determinación de la actividad del catalizador	30

2.4 Reproducibilidad en los resultados del cromatógrafo	32
2.5 Determinación de la cantidad de agente oxidante consumido	33
CAPÍTULO III	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1 Catalizadores en polvo	34
3.2 Catalizadores de H – Oil contaminados con vanadio	49
3.3 Catalizadores de pentóxido de vanadio soportados en esferas de alúmina y zirconia	53
3.4 Reproducibilidad en los resultados del cromatógrafo	62
3.5 Determinación de la cantidad de agente oxidante consumido	65
3.6 Actividad de cada uno de los catalizadores	67
CONCLUSIONES	69
APENDICE A	71
YODOMETRÍA	
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS	75

INTRODUCCIÓN

Debido a la gran cantidad de contaminantes que son expulsados diariamente a la atmósfera, se han creado normas para regular y detener su emisión. En la Comunidad Europea y los Estados Unidos la implantación de normas es ya un hecho por lo que las gasolinas tienen una cantidad de azufre menor a 50 ppm. Con el objetivo de disminuir las emisiones diarias de contaminantes a la atmósfera, en México se estableció la norma NOM-086-ECOL-1994 la cual establece las "Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles"; con esta norma PEMEX se vio obligado a disminuir el contenido de azufres en sus gasolinas, por lo que creó la nueva gasolina PEMEX Premium con la cual el contenido de azufre disminuyó de 500 a 300 ppm lo que significa reducir las emisiones de bióxido de azufre en alrededor de 800 mil toneladas por año. Actualmente se ha revisado la norma NOM-086-SEMARNAT-2003 la cual propone un contenido máximo de azufre de 30 ppm para gasolina Premium y de 15 ppm para diesel. (Song C., 2003), (Cedeño y col., 2005). Sin embargo a pesar de que se han reducido a gran escala las emisiones de contaminantes a la atmósfera, es necesario una reducción aún mayor con lo que los procesos de oxidesulfuración (ODS) e hidrodeshulfuración (HDS) muestran ser muy útiles para resolver este problema (Aida T. 2000).

Objetivos:

1. Estudiar un sistema de oxidación y extracción de compuestos organosulfurados, adecuado para la reducción de azufre en diesel a menos de 15 ppm.
2. Sintetizar y caracterizar catalizadores de vanadio sobre alúmina con acidez modificada.
3. Evaluar la actividad de catalizadores gastados del proceso H-oil contaminados con vanadio, como una alternativa de reciclaje de materiales de desecho.
4. Sintetizar y caracterizar catalizadores de vanadio soportados en alúmina y zirconia en forma de esferas.

Hipótesis

- Dado que los procesos convencionales de Hidrotratamiento para obtener combustibles con bajo contenido de azufre son costosos debido a sus condiciones severas de operación, se propone llevar a cabo la oxidación y extracción de compuestos tiofénicos a baja temperatura ($<80^{\circ}$), presión atmosférica y sin consumo de H_2 para alcanzar los niveles de azufre requeridos.
- Las variaciones en la acidez de los catalizadores influyen en la oxidesulfuración de compuestos tiofénicos.
- Los catalizadores H - oil contaminados con pentóxido de vanadio pueden utilizarse en el proceso ODS como una alternativa de reciclaje.
- Los catalizadores soportados en esferas presentan la misma actividad que los catalizadores soportados en polvo y por lo tanto pueden ser utilizados en el proceso ODS.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta un resumen de la hidrodesulfuración (HDS) y la desulfuración oxidativa (ODS) así como las técnicas experimentales usadas en este trabajo.

El diesel es un combustible de hidrocarburos, derivado de la destilación atmosférica del petróleo crudo.

Se consume principalmente en máquinas de combustión interna de alto aprovechamiento de energía, con elevado rendimiento y eficiencia mecánica.

Su uso se orienta fundamentalmente como energético en el parque vehicular equipado con motores diseñados para combustible diesel, tales como camiones de carga de servicio ligero y pesado, autobuses de servicio urbano y de transporte foráneo, locomotoras, embarcaciones, maquinaria agrícola, industrial y de la construcción.

Tabla 1.A Comparación entre gasolina sin plomo y diesel.

Propiedades	Gasolina sin plomo	Diesel
Composición	Mezcla de Hidrocarburos (C4 - C10)	Mezcla de Hidrocarburos (C12 - C20)
Ebullición (°C)	26.6 - 215.5	160 - 328.2
Densidad (kg/m ³)	688.7 a 784.8	784.8 - 880.9
Contenido energético (MJ/kg)	43.49 - 44.42	43.96
T. de autoignición (°C)	232.2 - 428.2	204.4 - 260
Velocidad de Flama (m/s)	0.3962	0.3962
Contenido de Azufre (%peso)	0.020 - 0.045	0.2 - 0.25

El petróleo y los otros combustibles fósiles constituyen más de 60 por ciento de las fuentes de energía primaria, hecho que involucra la generación de

apreciables problemas ambientales. Uno de ellos es la producción de emisiones sulfurosas en la atmósfera durante la combustión, especialmente en las actividades industriales y en la producción de electricidad y con los vehículos, lo que hace que se libere dióxido de azufre, el cuál es el principal componente de la llamada "lluvia ácida" (Cedeño y col., 2005).

Además, el azufre contenido en el petróleo se fija en el platino o rodio contenidos en los convertidores catalíticos, inhibiendo así su función y contribuyendo indirectamente al incremento de las emisiones de monóxido de nitrógeno y monóxido de carbono.

En los últimos 20 años se han desarrollado diversos procesos fisicoquímicos para remover azufre de los crudos pesados como la ODS (Babich y Moulijn, 2003) y HDS (Wang y col., 2003).

El proceso HDS transforma el azufre orgánico en ácido sulfhídrico, un gas fácil de recuperar. Pero la presencia de nitrógeno, oxígeno y metales pesados pueden afectar la actividad catalítica del proceso.

En cambio la ODS consiste esencialmente en convertir por oxidación los compuestos del tipo tiofénicos primeramente a sus correspondientes sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, las cuales son solubles en disolventes polares (Otsuki y col., 2000; Te y col., 2001; Murata y col., 2004).

A continuación en la figura 1.0.1, se muestra un compuesto dibenzotiofénico que en la presencia del agente oxidante y el catalizador se convierte en su correspondiente sulfona (ODS).

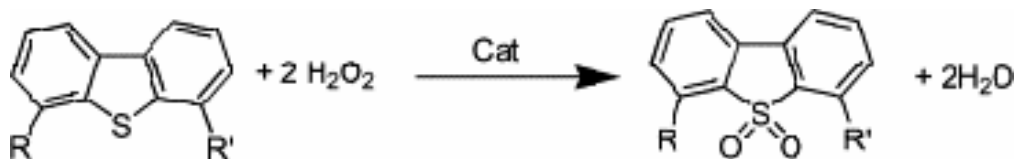


Fig. 1.0.1 Transformación de compuestos dibenzotiofénicos a sulfonas.

En comparación con la HDS convencional, la ODS puede ser considerada como una alternativa para una desulfuración profunda, dado que ésta se lleva a cabo a condiciones no drásticas, como son: temperatura menor de 70°C y presión atmosférica (Wang y col., 2003).

El proceso consta de la oxidación de los compuestos tiofénicos, benzotiofénicos o dibenzotiofénicos a sus respectivos sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, el azufre divalente puede ser oxidado por adición electrofílica de átomos de oxígeno para obtener un azufre hexavalente de sulfonas. El catalizador juega un papel muy importante, ya que su función principal es la producción de oxígeno reactivo, para facilitar la formación de complejos de los órgano azufrados (Belen´Kii, 1990).

Las sulfonas siendo solubles en compuestos polares se pueden remover fácilmente por extracción y/o adsorción.

Dado que este proceso se realiza prácticamente a temperaturas muy bajas (menos de 80°C) y a presión atmosférica, no consume hidrógeno por lo que tiene considerables ventajas económicas y técnicas sobre los procesos de hidrotratamiento profundo.

Según estudios hechos por Levy y col. (2001), la cantidad de oxidante necesaria para este proceso es muy pequeña por lo que resulta

económicamente viable. Además de realizarse en menos de 5 minutos disminuyendo la cantidad de azufre de un diesel de 270 ppm a únicamente 2 ppm. En la figura 1.0.2 se muestran los cromatogramas de las muestras tratadas por Levy y col.

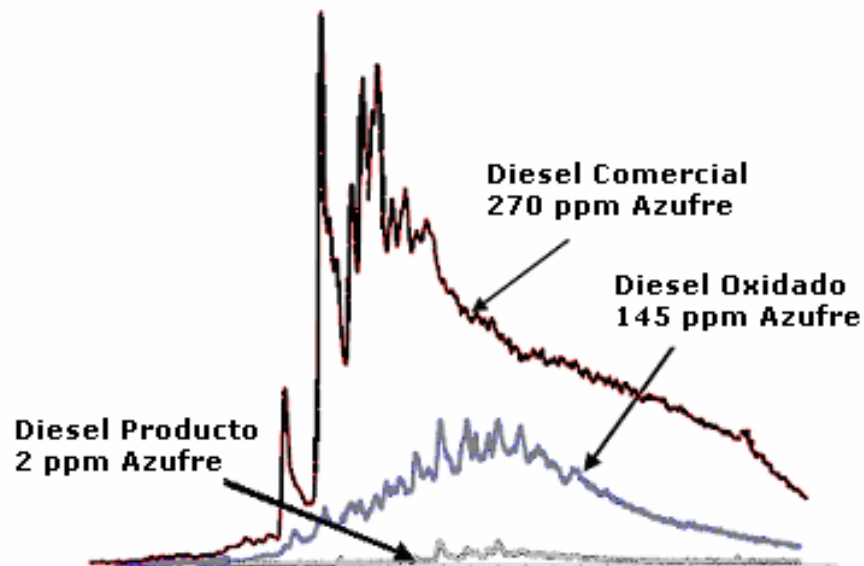


Fig. 1.0.2 Oxidación y extracción de sulfonas de un diesel sintético (Levy y col. 2001).

Este proceso consta de 2 pasos, en el primero: los compuestos tiofénicos son oxidados a sus correspondientes sulfonas con la ayuda de un agente oxidante y un catalizador, ambos en estado líquido dentro de un reactor el cual opera a presión atmosférica y a temperaturas menores a 250 °F, con un tiempo de residencia menor a los 5 minutos.

Una vez separadas las 2 fases, la fase acuosa junto con el catalizador y algunas de las sulfonas son enviadas a un separador en el cual, se regenera el catalizador y separa las sulfonas de la fase acuosa.

En el segundo: la fase polar, que también contiene sulfonas, es enviada a un proceso de extracción con un adsorbente sólido el cual es regenerado con metanol. Finalmente el diesel contiene 5 ppm o menos de compuestos tiofénicos.

La figura 1.0.3 muestra el diagrama de flujo del proceso ODS estudiado por Levy y col. (2001).

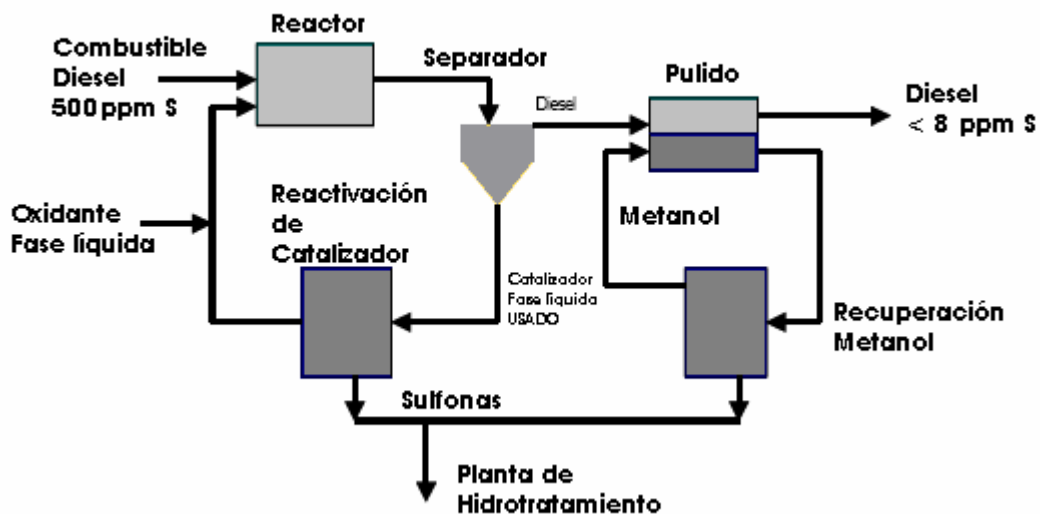


Fig. 1.0.3 Diagrama de flujo de proceso de ODS para un diesel sintético de 500 p.p.m. Levy y col. 2001

Otro de los grandes problemas que enfrenta la industria química, y más ampliamente la industria petroquímica, es la generación de grandes cantidades de desechos, provenientes de los procesos catalíticos que se utilizan en la refinación del petróleo y gasolinas.

Actualmente el consumo de catalizadores es cercano a 243 mil toneladas por año, las cuales no tienen tratamiento y son desechados en barrancas. Los catalizadores de desecho deben de enviarse a una planta de tratamiento en

donde deben lavarse para posteriormente ser reactivados y regresarlos a proceso. (Leticia y col, 2001).

Muchos de estos catalizadores se utilizan en los procesos petroquímicos de desintegración, reformación de gasolinas, hidrotratamientos, hidrogenación y deshidrogenación, oxidación, alquilación e isomerización, entre otros. Los procesos denominados de hidrotratamiento, como la hidrodesulfuración y la hidrometalización; tienen como finalidad la eliminación de azufre y metales, entre otros elementos que acompañan a las moléculas de hidrocarburos que componen el petróleo. Estos procesos permiten eliminar problemas de "envenenamiento del catalizador", utilizado en otros procesos de refinación, debido a la adsorción de dichas impurezas y aumentando así la calidad de los productos y evitando la contaminación atmosférica.

Sin embargo, algunos catalizadores contaminados con metales preciosos se pueden utilizar para la eliminación del azufre en las gasolinas.

El vanadio que tienen estos catalizadores puede ayudar en gran manera a la eliminación del azufre, ya que se ha demostrado que el vanadio presenta gran actividad en el proceso ODS. Por lo que estos catalizadores de "desecho" se pueden aprovechar en gran manera para reducir las emisiones de azufre a la atmósfera y reducir en gran manera la contaminación ambiental.

El objetivo principal de este trabajo es probar distintos tipos de catalizadores para el proceso ODS los cuales liberan oxígeno reactivo para la oxidación de los compuestos tiofénicos a sus correspondientes sulfóxidos y posteriormente a sus correspondientes sulfonas.

Las técnicas experimentales que fueron utilizadas son:

Cromatografía de gases

El avance de la reacción de oxidación se determinó por análisis cromatográfico de todos los componentes en un cromatógrafo HP5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m. a 25°C y 1 atm de presión (condiciones de reacción), los productos de reacción y reactivos son fácilmente identificados por su tiempo de retención y avalados por el análisis de espectrometría de masas realizado en un HP GCD System Plus G1800B.

La cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el sistema reactivo fue evaluada por yodometría como se muestra en el apéndice A (Levy y col., 2001).

La cromatografía de gases es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta a una columna cromatográfica. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no reacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna, es inerte.

En la figura 1.0.4 se muestra el esquema de un cromatógrafo de gases similar al utilizado en esta investigación, en el cual se pueden identificar fácilmente las partes que lo componen.

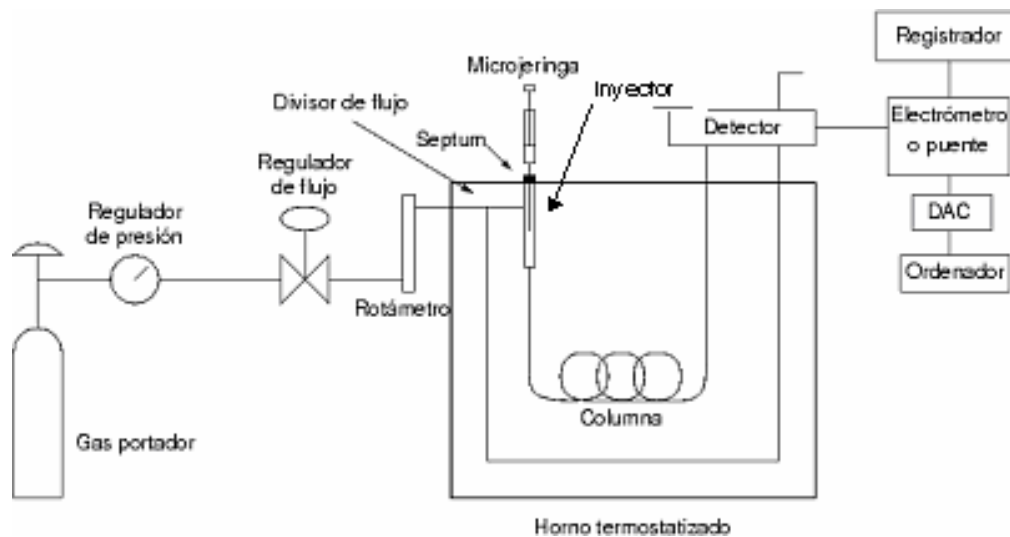


Fig. 1.0.4 Esquema de un cromatógrafo de gases.

El gas portador debe ser un gas inerte, para prevenir su reacción con el analito o la columna, generalmente se emplean gases como el helio, hidrógeno o nitrógeno.

Generalmente la regulación de la presión se hace a dos niveles: un primer manómetro se sitúa a la salida de tanque del gas portador y el otro a la entrada del cromatógrafo, donde se regula el flujo. Para comprobar el flujo de gas se puede utilizar un rotámetro el cual da una medida más exacta del caudal volumétrico que entra a la columna.

La inyección de la muestra se hace con una micro-jeringa la cual inyecta una cantidad específica de analito, una vez inyectado el analito pasa por la columna donde se lleva a cabo la separación.

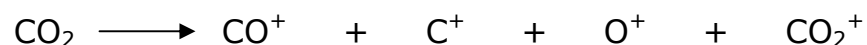
La temperatura de operación y la rampa de calentamiento son variables muy importantes, ya que de ellas depende el grado de separación de los diferentes analitos, dicha temperatura depende de la afinidad de los analitos

con la fase activa y por lo general se ajusta a un valor igual o ligeramente superior al punto de ebullición de la sustancia; si se tienen varios componentes con diferentes puntos de ebullición, se selecciona una rampa de calentamiento.

Otros cromatógrafos utilizan dispersores de tal manera que "vaporizan" los analitos y su análisis consiste en el tiempo en que tardan en desorberse de la columna.

Finalmente se tiene el detector que se encarga de determinar los analitos que han salido de la columna, generalmente se utilizan los "detectores de masa" y los "detectores de ionización de flama" estos últimos consisten básicamente en un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una llama de alta temperatura donde el efluente se piroliza y se ioniza produciendo iones y electrones, los cuales son conductores eléctricos. Se puede aproximar el número de iones producidos al número de átomos de carbono transformados en la llama, con lo que se puede determinar el compuesto que se está examinando.

El detector de masas se utiliza para determinar qué moléculas están presentes en una muestra. Por ejemplo: el CO₂ se ioniza de la siguiente manera:



Los iones se analizan en la primera parte del espectrómetro de masa. Los cuales tienen una carga eléctrica específica y por lo tanto tendrán movimiento bajo influencia de un determinado campo eléctrico. Estos iones se envían en un compartimiento de aceleración y se pasan a través de una lámina metálica. Se aplica un campo magnético a un lado del compartimiento que atrae a cada uno de los iones con la misma fuerza (suponiendo carga idéntica) y los desvía sobre un detector. Los iones más ligeros se desviarán más que los iones pesados aunque la fuerza en cada ion es igual pero tienen menos masa. El detector mide exactamente que tan lejos se ha desviado cada ion y de aquí se calcula el "cociente masa por unidad de carga". De esta manera es posible determinar con un alto nivel de certeza la composición química de la muestra original.

La cromatografía de gases tiene dos importantes campos de aplicación. Por una parte su capacidad para separar mezclas orgánicas complejas, compuestos organometálicos y sistemas bioquímicos. Por otro lado es un método para determinar cuantitativa y cualitativamente los componentes de una muestra.

Para el análisis cualitativo se suele emplear el tiempo de retención, que es único para cada compuesto dadas unas determinadas condiciones (mismo gas portador, rampa de temperatura y flujo). En aplicaciones cuantitativas, integrando las áreas de cada compuesto o midiendo su altura, con los calibrados adecuados, se obtiene la concentración o cantidad presente de cada analito.

En las figuras 1.0.5 y 1.0.6 respectivamente se muestran las rampas de calentamiento utilizadas por el cromatógrafo en las cuales aparecen los

tiempos de retención de cada una de los compuestos tiofénicos y los tiempos de retención de cada una las sulfonas de cada compuesto tiofénico.

Ya que cada tiempo de retención de cada compuesto es único, su identificación dentro de los cromatogramas es mucho más sencilla.

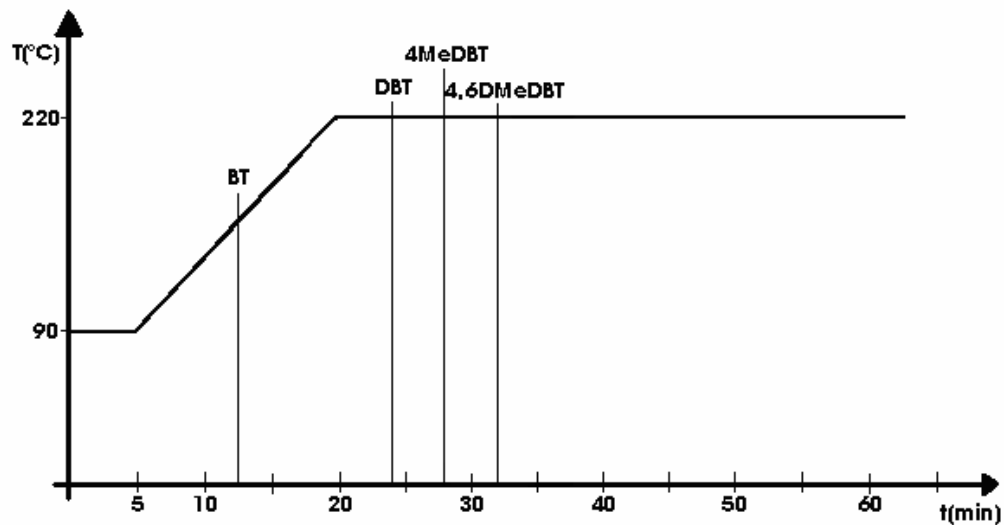


Fig. 1.0.5 Rampa de calentamiento con la presencia de los compuestos tiofénicos.

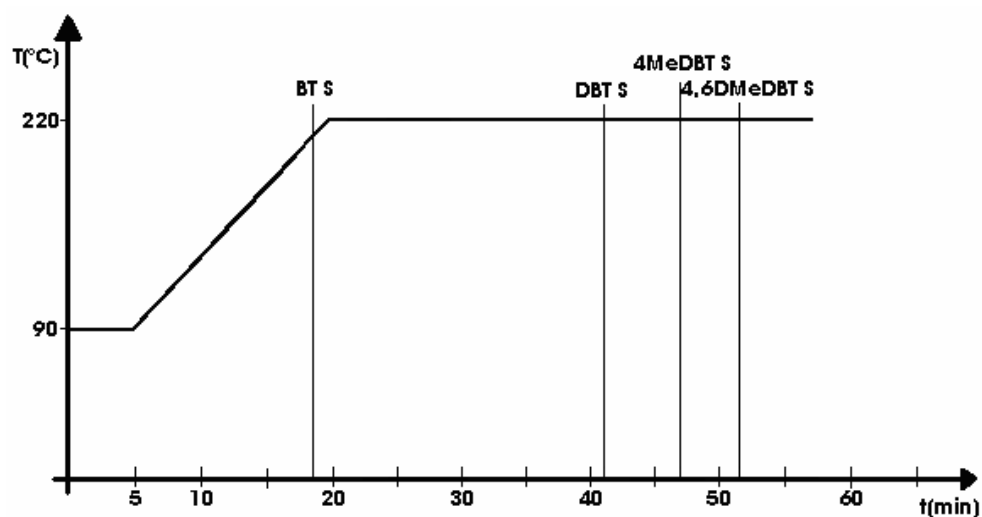


Fig. 1.0.6 Rampa de calentamiento con la presencia de las sulfonas de los compuestos tiofénicos.

El programa de calentamiento utilizado fue el "SULFONAS" el cual empieza con una temperatura inicial de 90°C durante 5 minutos, posteriormente tiene una rampa de calentamiento de 10 °C/min. hasta alcanzar los 220°C donde se mantiene en esta temperatura por 41 minutos, para tener un total de 60 min. del programa de calentamiento.

Microscopia electrónica.

La microscopia electrónica es una técnica experimental la cual permite hacer un análisis superficial de la muestra a investigar, esta técnica fue utilizada para visualizar la impregnación de los catalizadores de alúmina con vanadio.

Los microscopios electrónicos constan de:

Un cañón de electrones, el cual emite los electrones que chocan contra el espécimen creando una imagen aumentada, lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, un sistema de vacío ya que debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características, placa fotográfica o pantalla fluorescente la cual se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada y un sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

La microscopia es una técnica que en lugar de utilizar luz normal como fuente luminosa utiliza una fuente de electrones, la cual tiene una longitud de onda menor que la luz normal (los electrones utilizados tienen una longitud de onda de 0.5 Å, mientras que la luz normal tiene una longitud de

onda alrededor de 4000 \AA), por lo que puede mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Existen 2 tipos de microscopios electrónicos. El microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto en 3 dimensiones mientras que el microscopio electrónico de transmisión puede llegar a crear imágenes mucho más ampliadas pero sin llegar a mostrar una imagen tridimensional.

El funcionamiento de los MEB se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en el monitor. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla.

A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor.

Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200,000 veces o hasta 500,000 comparados con los 1,000 aumentos que puede alcanzar a tener un microscopio óptico.

Este tipo de microscopios son muy útiles porque, al contrario que los MET o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

El MET al igual que el MEB utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, su diferencia radica en que para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de Angstroms, estos microscopios pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces pero no muestran una imagen tridimensional.

La determinación de compuestos y las micrografías se determinaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900 LV, el cual opera a presión variable y está equipado con un aditamento EDX (Electron Dispersive X-ray por sus siglas en inglés) el cual fue operado a 20 KeV.

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X o cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio.

El haz se difracta en varias direcciones y da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

A continuación se muestra la teoría de cómo se difractan los rayos X.

La difracción de rayos X es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X y los cristales.

El método radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos o iones constituyentes y que las distancias interplanares entre los mismos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación.

Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase, es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda.

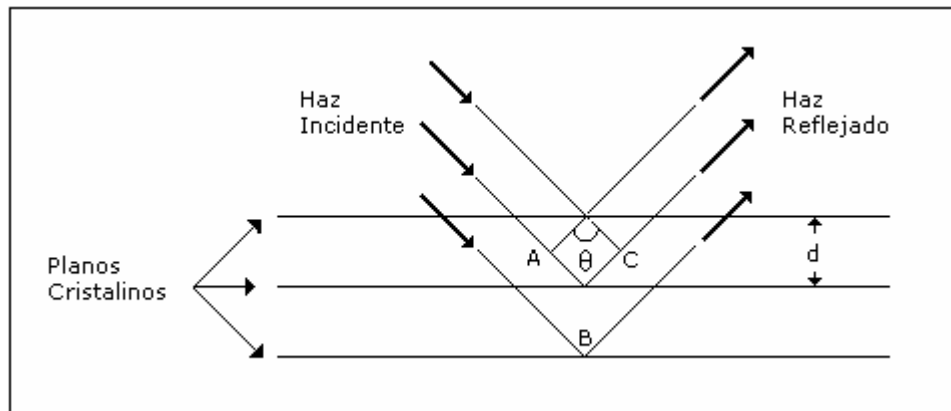


Fig. 1.0.7 Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalinos.

De acuerdo a la figura 1.0.7 tenemos:

$$AB = d \sin \theta$$

$$ABC = 2d \sin \theta = 2AB$$

Y para que haya concordancia de fase entre los rayos reflejados.

$2d \sin \theta = n\lambda$ (Ley de Bragg)

“d” es la distancia interplanar, “n” es un número entero y representa el orden de difracción y “λ” la longitud de onda.

Para encontrar los distintos ángulos de incidencia en que la radiación reflejada está en fase se va girando lentamente el cristal.

Una vez registrada la radiación en una placa o película fotográfica, se obtendrá el espectro o diagrama de difracción, caracterizado por un conjunto de arcos o de círculos concéntricos oscuros conocidos como Lauegrama o diagrama de Laue.

Para obtener diagramas con claridad es necesario que la muestra esté finamente pulverizada y que los cristales estén orientados al azar.

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la molécula; es un fenómeno molecular, a diferencia de la emisión de rayos X, que es un fenómeno exclusivamente atómico.

Para el análisis de difracción de rayos X se utilizó ον διφραχτόμετρο μαρχα ΣΙΕΜΕΝΣ Δ5000 χον ονα Κα de cobre y una $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ operado a 35KV y a 30 mA.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la preparación de los catalizadores así como la determinación de la actividad de cada uno.

Se prepararon dos tipos de catalizadores de V_2O_5 , en polvo y esferas: los primeros corresponden a catalizadores soportados en alúmina ácida o básica, y los segundos soportados en esferas de alúmina – zirconia, con diferente contenido de V_2O_5 . Además se estudiaron 6 fracciones de un catalizador de desecho industrial, obtenidas por el tratamiento de lavado y calcinación de éste (ver sección 2.1.2). En total se trabajó con 11 catalizadores, los cuales se presenta en la Tabla 2.0.1.

Tabla 2.0.1 Catalizadores utilizados.

Catalizadores en Polvo
V_2O_5 / Alúmina Ácida
V_2O_5 / Alúmina Básica
Catalizadores Sólidos
Esferas con 4% de V_2O_5
Esferas con 10% de V_2O_5
Esferas con 20% de V_2O_5
Catalizadores proporcionados por PEMEX*
CAT - LAV 600 V - FX
CAT - NUEVO - ORIGINAL
CAT - LAV - 600 A - FX
CAT - LAV - 600 N - FX
CAT - LAV - 600 °C - EST
CAT - LAV usado y lavado

* Estos catalizadores se definen en la sección 2.1.2

Este proyecto de investigación se desarrolló en los laboratorios del UNICAT L-225 y 226 situados en el edificio E de la Facultad de Química.

2.1 Preparación de catalizadores.

2.1.1 Catalizadores en polvo

Ambos catalizadores son de origen comercial marca Sigma – Aldrich con un diámetro de poro de 58Å, su punto de fusión es de 2038 °C y una área superficial de 155 m²/g.

Los catalizadores de V₂O₅ soportados en alúmina ácida y alúmina básica se hicieron de la siguiente manera:

Se prepararon 2g de catalizador con 15.5 % en peso de V₂O₅ equivalente a 1 monocapa (0.1 % / m² de soporte) según J.P. Dunn, 1999 y E.P. Reddy, 2004.

Los componentes fase activa y soporte (V₂O₅ y Al₂O₃ correspondientemente) se mezclaron en un mortero moliéndose los polvos hasta la calidad de talco. Durante la molienda se agregó una pequeña cantidad de acetona de tal manera que ésta evitaba que los polvos volaran y de esta manera evitar el desperdicio de éstos, al estar moliendo el catalizador y el soporte, la acetona se evapora de tal manera que cuando ya no huele a acetona comprobábamos que ésta había desaparecido en su totalidad.

Otro punto importante de la mezcla entre el soporte y la fase activa fue el color, ya que este tenía que ser uniforme, si en algunas partes del polvo, el color era más claro o más intenso, querría decir que no estaban bien mezclados.

Una vez terminado el mezclado y la molienda, los catalizadores se calcinan a 500 °C durante 5 horas superando así la temperatura Tamman del vanadio de 370°C, con el objetivo de que a esta temperatura los sólidos del catalizador empiezan a "fluir" y con esto se favorece el mezclado.

El intervalo de calentamiento fue de 1 °C/min. hasta llegar a los 500 °C el cual era el intervalo de calentamiento más lento de la parrilla, una vez llegada a esta temperatura los catalizadores se mantenían así por 5 horas y posteriormente se dejaban enfriar hasta la temperatura ambiente.

2.1.2 Catalizadores de H-oil contaminados con vanadio:

Para este experimento no hubo la necesidad de preparar catalizadores ya que fueron proporcionados por PEMEX.

Como se mencionó anteriormente existen muchas industrias principalmente las petroleras las cuales utilizan catalizadores que al usarse en procesos de cracking e hidrotratamientos resultan envenenados por deposición de metales como con vanadio, tungsteno, niobio, etc., de tal manera que no pueden ser reutilizados para el mismo proceso a menos que se lleve a cabo un lavado o un proceso de reactivación de catalizadores el cual es un proceso muy caro, por lo que estas empresas deciden deshacerse de los catalizadores y utilizar catalizadores nuevos. El hecho de que estos catalizadores no sean reutilizados para este proceso no quiere decir que se vuelvan inservibles, de hecho, estos catalizadores contaminados resultan ser buenos para el proceso ODS y se puede aprovechar su alto contenido de vanadio y otros metales además de que se pueden conseguir a precios muy económicos.

Los catalizadores proporcionados por PEMEX fueron los siguientes:

CAT - NUEVO - ORIGINAL

CAT - LAV usado y lavado

CAT - LAV - 600 °C - EST

CAT - LAV - 600 V - FX

CAT - LAV - 600 N - FX

CAT - LAV - 600 A - FX

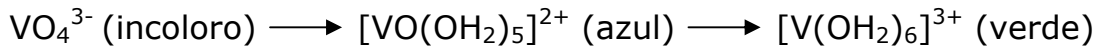
El catalizador original en forma de *pellets* es de color verde claro (CAT-NUEVO-ORIGINAL) y después de ser usados y tratados muestran distintos colores. El catalizador gastado en el proceso H-oil fue lavado por lo que aparecen las siglas LAV en la nomenclatura, y después calcinado a 600°C en una atmósfera de aire estática "EST" o con flujo "FX" de aire. Finalmente fueron separados mecánicamente por su color: naranja, verde, amarillo con sus iniciales "N", "V" y "A" respectivamente.

2.1.3 Catalizadores de pentóxido de vanadio soportados en esferas de alúmina y zirconia.

La alúmina en esferas es de origen comercial marca Condea con 1.8 mm de diámetro con un contenido de 77% de Al_2O_3 y 23% de ZrO_2 y con un área superficial de 210 m^2/g

Los catalizadores se prepararon con una solución de ácido oxálico 2 M, se tomaron 10 ml de esta solución y en un vaso de precipitados se agregó poco a poco 1 g de metavanadato de amonio con agitación constante, calentando en la parrilla alrededor de unos 35 – 40 °C y verificando que el pH se

mantuviera menor a 1 con ayuda de unas gotas de H_2SO_4 CONC; es importante que el pH se mantuviera ácido para que el vanadio 5 se redujera a vanadio 3 como se muestra a continuación.



Durante este proceso, la coloración empieza a cambiar, comienza de un amarillo – naranja cuando se le agrega el metavanadato a una coloración verde y negra para finalmente llegar a una coloración azul.

Una vez disuelto todo el metavanadato se le agregaron 2 g de alúmina en esferas dentro del vaso de precipitados con agitación continua con el fin de que el vanadio se adsorbiera dentro de las esferas.

Finalmente la solución con las esferas se dejó reposar por un día y fue decantada para obtener las esferas, éstas se almacenaron en un vaso de precipitados para su posterior calcinación y oxidación de vanadio 3 a vanadio 5, con la solución restante se volvió a repetir este procedimiento, agregándole 1g más de metavanadato y 2 g de esferas, esto se hizo 2 veces más para así tener 3 catalizadores con distinta cantidad de vanadio.

La concentración de pentóxido de vanadio dentro de estos catalizadores fue de 4, 10 y 20% en peso la cual se determinó con ayuda de microscopia (SEM-EDX).

2.2 Pruebas realizadas a catalizadores.

2.2.1 Catalizadores en polvo.

Consiste en el análisis de las diferencias existentes entre 2 tipos catalizadores con distinto nivel de acidez: alúmina ácida y básica, ambas de origen comercial. Cabe resaltar que los catalizadores fueron preparados por *thermal spreading* de la misma manera que los catalizadores en polvo. Con la cantidad de pentóxido de vanadio equivalente a una monocapa (0.1 % / m² de soporte) según J.P. Dunn, 1999 y E.P. Reddy, 2004.

2.2.2 Catalizadores de H – oil contaminados con vanadio.

Catalizadores de origen comercial contaminados con vanadio que fueron evaluados para el sistema ODS en las pruebas de actividad.

2.2.3 Catalizadores de pentóxido de vanadio soportados en esferas de alúmina y zirconia

Estos catalizadores fueron preparados para determinar su posible utilización en un proceso continuo, debido a que las esferas no se destruyen fácilmente, a estos catalizadores también se les midió su actividad.

2.2.4 Micrográficas de los catalizadores.

El objetivo de este análisis, realizado por personal del laboratorio de microscopia, es para determinar si el pentóxido de vanadio está adsorbido sobre la superficie de la alúmina. Este análisis se hace por medio de unas "micrográficas" de MEB sobre la superficie del catalizador.

2.3 Determinación de la actividad del catalizador.

En un matraz de bola de 3 bocas de 100 ml enchaquetado (reactor), se agregaron 30 ml de diesel sintético preparado de la siguiente manera: a un frasco que contiene 500 ml de hexadecano se le agregaron 0.5 g de cada uno de los siguientes compuestos tiofénicos: Benzotiofeno (BT), Dibenzotiofeno (DBT), 4 Metil Dibenzotiofeno (4MeDBT) y 4,6 Dimetil Dibenzotiofeno (4,6DMeDBT), posteriormente fue adicionado un agitador magnético dentro del frasco y fue sometido a agitación con calentamiento de 30 °C, con el objetivo de disolver completamente los compuestos tiofénicos.

La cantidad equivalente de 0.5 g de cada uno de los compuestos tiofénicos es equivalente a 1293.7 ppm.

El reactor fue calentado hasta alcanzar una temperatura de 60°C posteriormente se agregó el disolvente de extracción, en este caso se utilizaron 30 ml de acetonitrilo. Se agregó 0.1 g del catalizador a estudiar y 1 ml de peróxido de hidrógeno, el cual funciona como agente oxidante, en ese mismo instante es cronometrada la reacción ya que a los 10, 20 y 30 minutos se hacen adiciones sucesivas de 0.5 ml de peróxido de hidrógeno.

Una vez empezada la reacción, se tomaron alícuotas de 2 ml del reactor a los 10, 20 y 30 minutos. Las alícuotas se vaciaban dentro de tubos de ensaye, una vez dentro del tubo se esperaba a que las fases se separaran, diesel sintético – acetonitrilo, y con la ayuda de una pipeta volumétrica se tomaron 0.5 ml de la fase de acetonitrilo y fueron colocadas en unos matraces previamente preparados con una solución de yoduro de potasio (0.1g de yoduro de potasio por 2.5ml de agua desionizada por cada matraz), una vez

dentro de este matraz se agregaron 15 ml de ácido sulfúrico 1:20 para detener la descomposición de H_2O_2 , para posteriormente ser titulados por una solución de tiosulfato de sodio y determinar la cantidad de yodo, equivalente al contenido de H_2O_2 .

Después de tomar las alícuotas para cada uno de los tiempos y vaciarlas en los tubos de ensayo, se tomaron nuevamente muestras de cada una de las fases en frascos viales para posteriormente ser analizadas en el cromatógrafo, en este proceso se debe tener mucho cuidado debido a que el catalizador se encuentra en calidad polvo y puede ser arrastrado a los viales por medio de la pipeta y de esta manera la reacción de oxidación de compuestos tiofénicos y la producción de sulfonas puede continuar dentro de los frascos viales.

Los frascos viales fueron analizados en el cromatógrafo para determinar la remoción total de los compuestos tiofénicos, la cantidad de sulfonas producidas y la cantidad de sulfonas en el disolvente polar, de esta manera se puede cuantificar la cantidad de los compuestos tiofénicos contenidos en el diesel después de haber sido tratado con los distintos catalizadores.

El tiempo de análisis cromatográfico de cada frasco vial es aproximado de 1 hora y debido a que el número de frascos viales era de 8 (2 frascos viales por cada fase y por cada tiempo de extracción), se necesitó al menos de 8 horas para el análisis de cada muestra sin contar los tiempos muertos.

En el análisis cromatográfico se analizan los compuestos tiofénicos, la cantidad de sulfonas producidas y la cantidad de sulfonas removidas

determinando los conteos que se tienen en cada muestra y comparándolos con la muestra de diesel sintético.

2.4 Reproducibilidad en los resultados del cromatógrafo.

Este experimento consiste en la repetición de un análisis cromatográfico de una muestra ya analizada, cabe recordar que el análisis de tan solo 1 corrida del reactor (tanto fase acetonitrilo como hexadecano) consiste aproximadamente en 1 hora por cada frasco vial y debido a que son 8 frascos viales más los tiempos muertos entre cada análisis se puede considerar un análisis de 12 horas.

El analizar una muestra dos o más veces nos debería de dar el mismo resultado en los cromatogramas de esta manera se puede comprobar el funcionamiento correcto del cromatógrafo y las correctas extracciones de la muestra.

2.5 Determinación de la cantidad de agente oxidante consumido.

Este experimento consiste en determinar la cantidad de agente oxidante consumido, esto se hace dentro del mismo reactor batch con las mismas condiciones de operación (60°C y 1 atm), en el cual se colocan 30 ml de acetonitrilo 0.1 g del catalizador a analizar y agitación.

Al inicio de la reacción se agregan 2 ml del agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y en ese momento es cronometrada la reacción para posteriormente tomar alícuotas de 0.5 ml a 5, 10, 20, 30 y 60 minutos.

Para el análisis por yodometría se preparan 5 matraces aforados, cada uno con 0.1 g de KI y 2.5 ml de agua desionizada, los cuales recibirán las alícuotas tomadas en proceso.

De la misma manera que en el punto 2.3, al ser tomadas las alícuotas y depositarlas dentro de los matraces aforados se les agrega 15 ml de solución de H₂SO₄ (1:20) para detener la reacción de oxidación y posteriormente se realizó la titulación con tiosulfato de sodio.

El resultado de la titulación indica la cantidad de requerida para eliminar el yodo presente en los matraces y de esta manera determinar la concentración de yodo la cual es la misma concentración del agente oxidante consumido.

En el apéndice A se muestran los cálculos de la yodometría.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados de las pruebas hechas a los catalizadores así como la discusión de los resultados.

Los catalizadores fueron sometidos a análisis elemental por microscopia electrónica de barrido, así como la toma de micrografías que ayudan a visualizar cómo el vanadio está esparcido sobre el soporte. También se hizo un análisis por medio de rayos X para determinar las especies cristalinas de los catalizadores. Cabe hacer notar que este análisis de difracción de rayos X solo sirve para determinar las especies cristalinas de compuestos contenidos en los catalizadores, es una prueba no destructiva y no modifica los elementos contenidos en las muestras a analizar; si el catalizador tiene elementos químicos que no tienen especies cristalinas, esta prueba no los detecta.

Otra de las pruebas realizadas a los catalizadores, fue la de determinar el área superficial y el tamaño de poro.

3.1 Catalizadores en polvo

El área específica y la porosidad de los catalizadores soportados en alúmina básica y alúmina ácida fueron determinadas en un equipo Micrometrics Tristar a partir de las isothermas de adsorción y desorción, los resultados se muestran a continuación.

V₂O₅/Alúmina ácida:

El área específica determinada por la isoterma de BET fue de 113 m²/g.

El volumen total de poros fue de 0.21 cm³/g.

El tamaño de poro promedio (4V/A por BET) fue de: 74 Å.

V₂O₅/Alúmina básica:

El área específica determinada por la isoterma de BET fue de 125 m²/g.

El volumen total de poro fue de: 0.21 cm³/g.

El tamaño de poro promedio (4V/A por BET) fue de: 67 Å.

Ambos soportes son de origen comercial y de la misma marca por lo que se espera que tengan resultados similares en las pruebas de actividad de los catalizadores.

En las figuras 3.1.1 y 3.1.2 se muestran las gráficas de distribución del diámetro de poro respectivamente para la alúmina ácida y la básica.

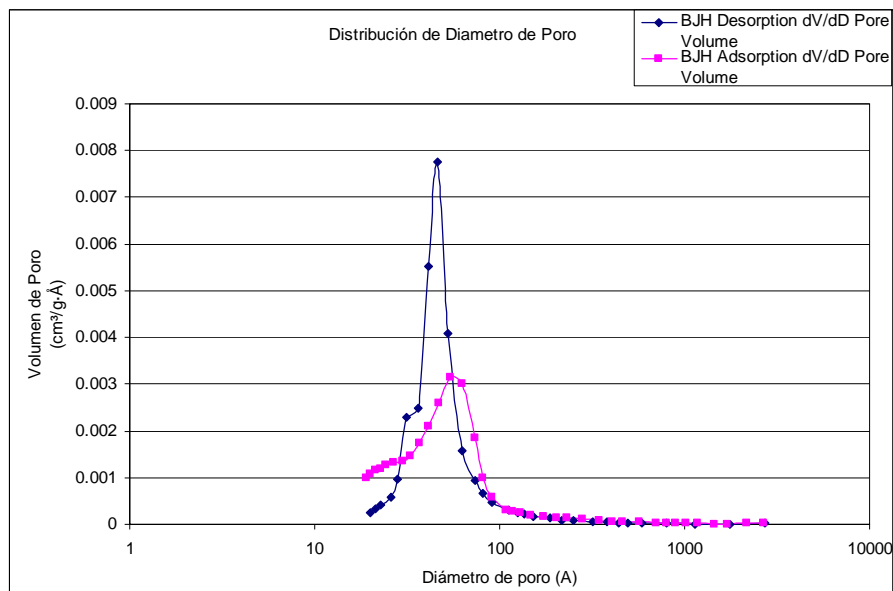


Fig. 3.1.1 Distribución de Diámetro de poro para V₂O₅/alúmina ácida.

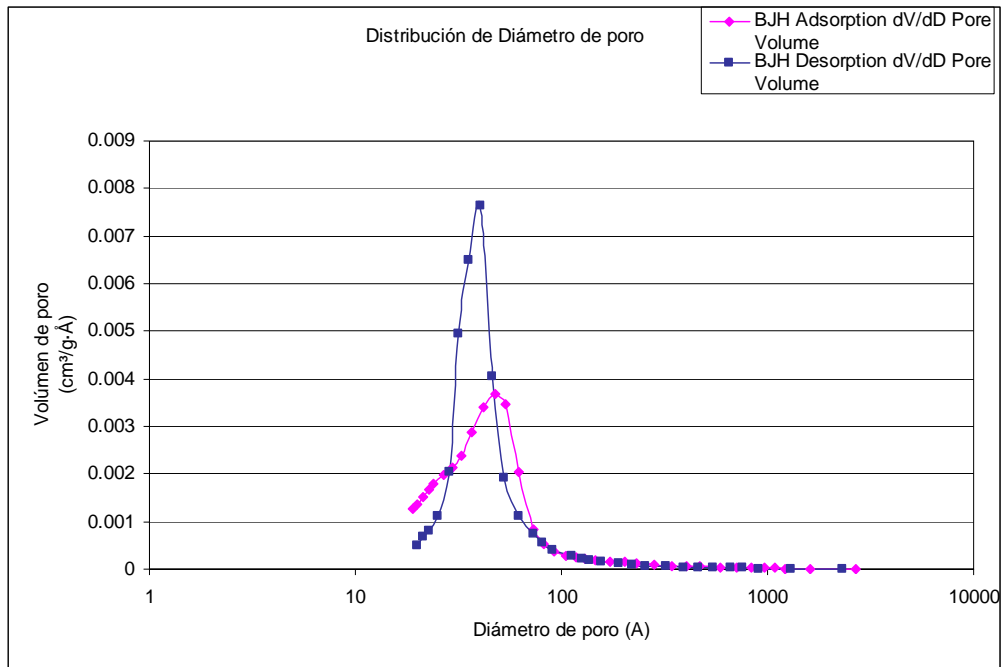


Fig. 3.1.2 Distribución de Diámetro de poro para V_2O_5 /alúmina básica.

Estas gráficas tienen una tendencia tipo campana de Gauss con lo que se puede concluir que muestran una gran número de poros que tienen un mayor diámetro que los otros, también hay una gran cantidad de poros que tienen un valor de diámetro mucho mayor a la norma de 74 Å para la alúmina básica y de 67 Å para la alúmina básica, por lo que aparecen una gran cantidad de puntos al final de las gráficas 3.1.1 y 3.1.2.

En la figura 3.1.4 y 3.1.5 se muestran las gráficas de las isotermas de BET de adsorción y desorción para la alúmina ácida y básica a condiciones STP.

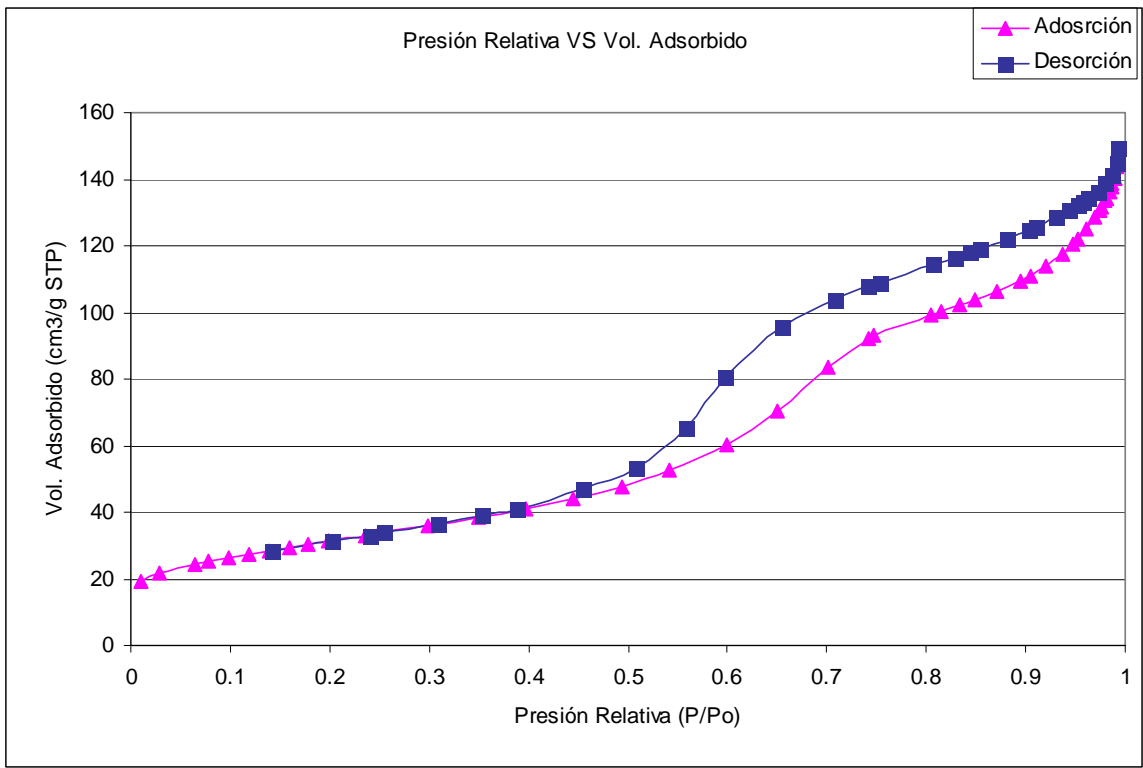


Fig. 3.1.4 Isothermas de adsorción y desorción para V₂O₅/alúmina ácida.

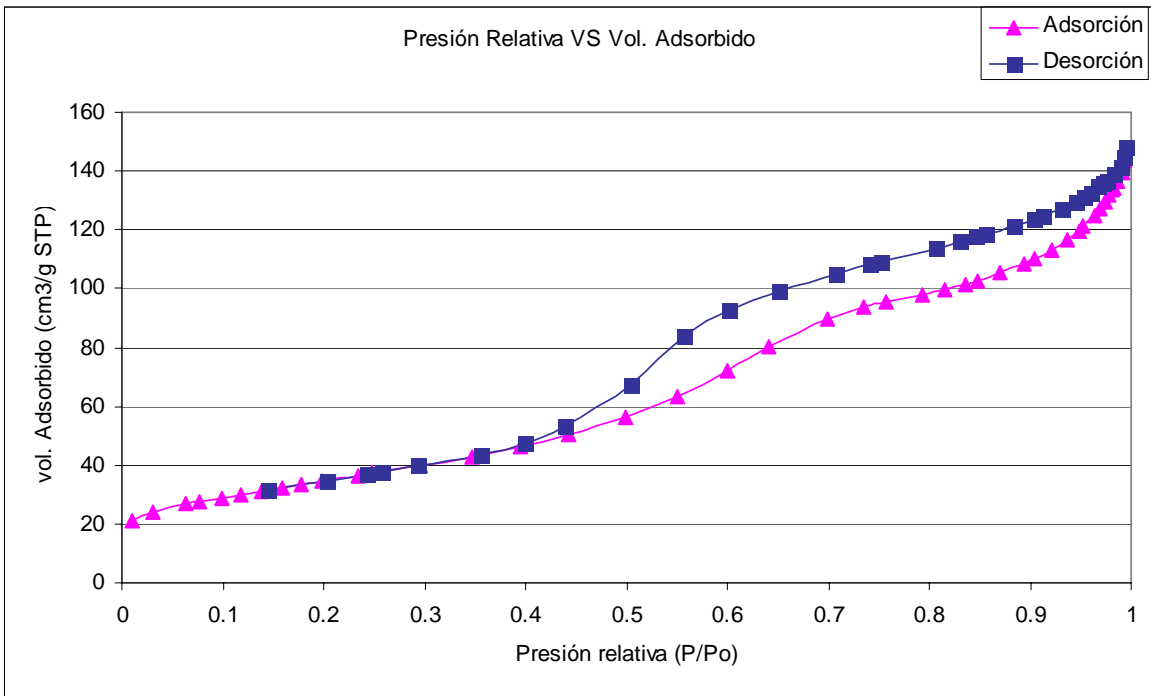


Fig. 3.1.5 Isothermas de adsorción y desorción para V₂O₅/alúmina básica.

Como se ve, las figuras 3.1.4 y 3.1.5 son muy similares, al principio se necesita un incremento de presión significativo para que la superficie se empiece a impregnar de N_2 , posteriormente conforme incrementa la presión se adsorbe mayor cantidad de N_2 hasta llegar a que la superficie quede cubierta de N_2 . Las moléculas al adsorberse sobre un sólido lo hacen en varias capas moleculares por lo que el modelo de Langmuir no funciona, para analizar este fenómeno se utiliza el modelo de BET el cual describe la adsorción de las moléculas de N_2 en varias capas.

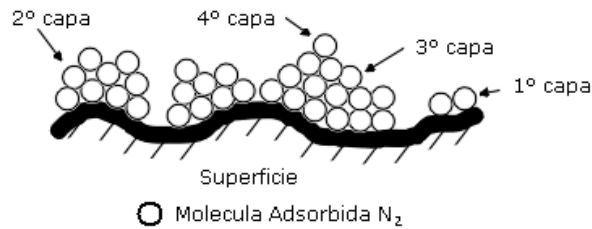


Fig. 3.1.3 Adsorción de N_2 por modelo de BET.

Este tipo de isothermas mostradas en la figura 3.1.4 y 3.1.5 son de tipo 5 la cual considera que existe condensación del gas adsorbido e incluso capilaridad con los poros del sólido. (Maron y Prutton, 1958).

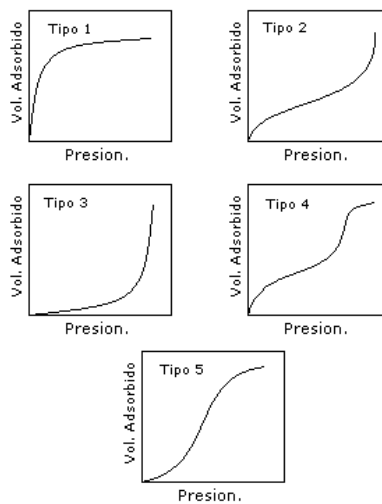


Fig. 3.1.6 Tipos de Isothermas según Maron y Prutton (1958).

Estos análisis son muy útiles ya que determinando el área de los soportes se puede calcular la cantidad necesaria de catalizador para formar las monocapas necesarias y evitar el desperdicio de reactivos (J.P. Dunn, 1999 y E.P. Reddy, 2004).

Con ayuda de las micrografías tomadas a los soportes se pueden distinguir las partículas de alúmina y en ellas, depositadas las partículas de vanadio, como se muestra en la figura 3.1.7 y 3.1.8 se muestra a las partículas de alúmina las cuales son las más grandes y de color más claro, mientras que las de vanadio son de un color gris más oscuro.

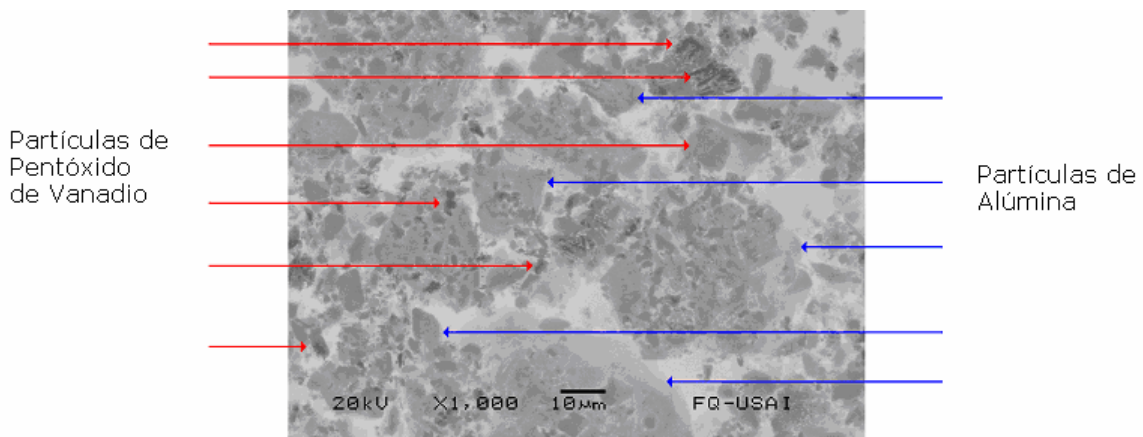


Fig. 3.1.7 microscopia a 10 µm de alúmina ácida.

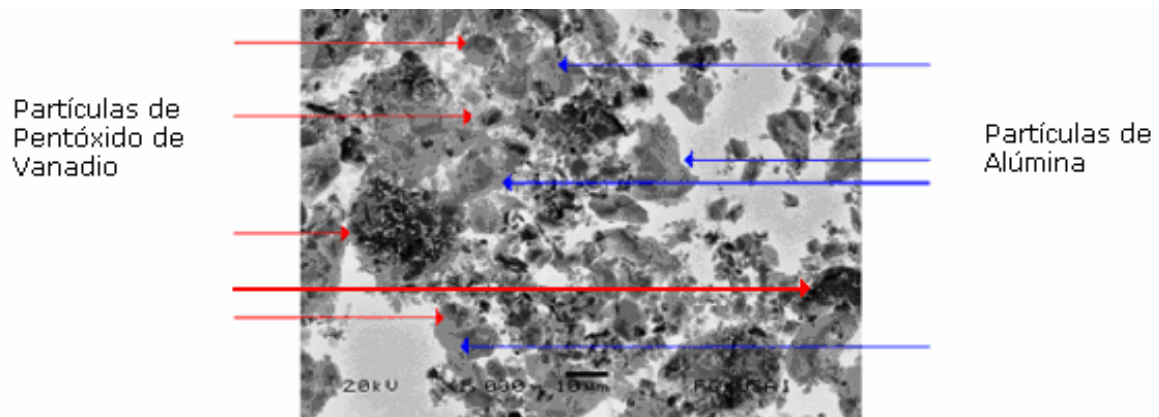
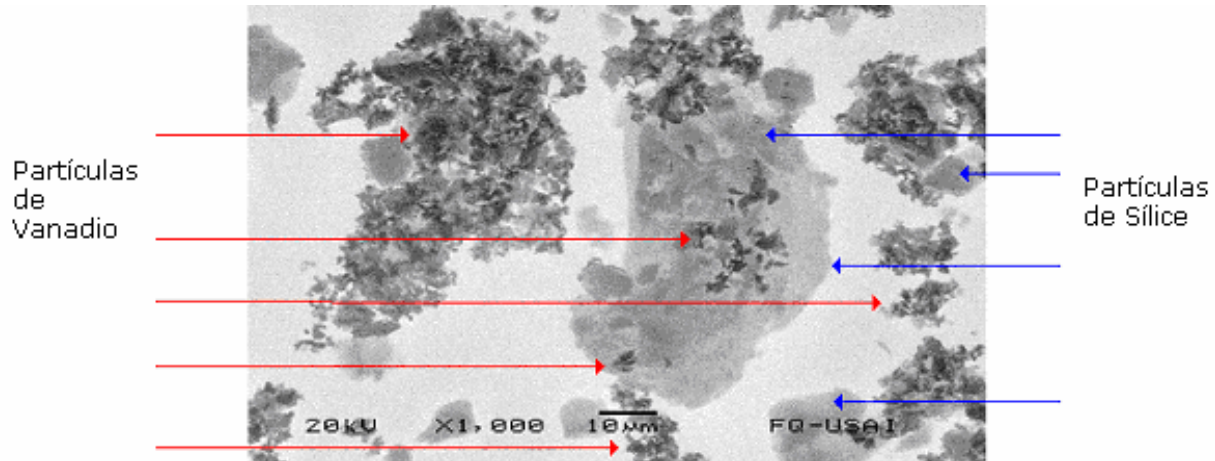


Fig. 3.1.8 microscopia a 10 µm de alúmina básica.

En la figura 3.1.9 se muestra la micrografía de vanadio soportado en sílice, como se puede ver la impregnación no es tan buena como la de vanadio sobre alúmina (Gómez y Cedeño, 2005).



Fig, 3.1.9 Microscopia a 10 μm de Vanadio sobre Sílice.
según Gómez y Cedeño, 2005.

Como se puede ver en las figuras 3.1.7, 3.1.8 y comparándolas con la figura 3.1.9, se puede apreciar que tanto el soporte como el catalizador se encuentran bien distribuidos por lo que la preparación de los catalizadores fue correcta, comparándolas con la figura 3.1.9 en donde las partículas de vanadio se ven completamente aparte las partículas del soporte.

El análisis elemental por SEM-EDX sirve para determinar los elementos presentes en los catalizadores y su dispersión. Como se puede ver en la figura 3.1.10, donde se muestra una serie de micrografías a 50 μm de la alúmina ácida, aparecen Al, O y V en diferentes tonalidades de grises, de acuerdo a su peso atómico. En el cuadro número 1 se muestra la micrografía superficial de la alúmina básica, mientras que en el cuadro número 2 se muestra el análisis elemental de oxígeno, en el 3 de aluminio y finalmente en 4 el de vanadio. Donde se puede observar que las partículas catalíticas

contienen a estos tres constituyentes, por lo que podemos comprobar que el vanadio está esparcido uniformemente sobre el soporte.

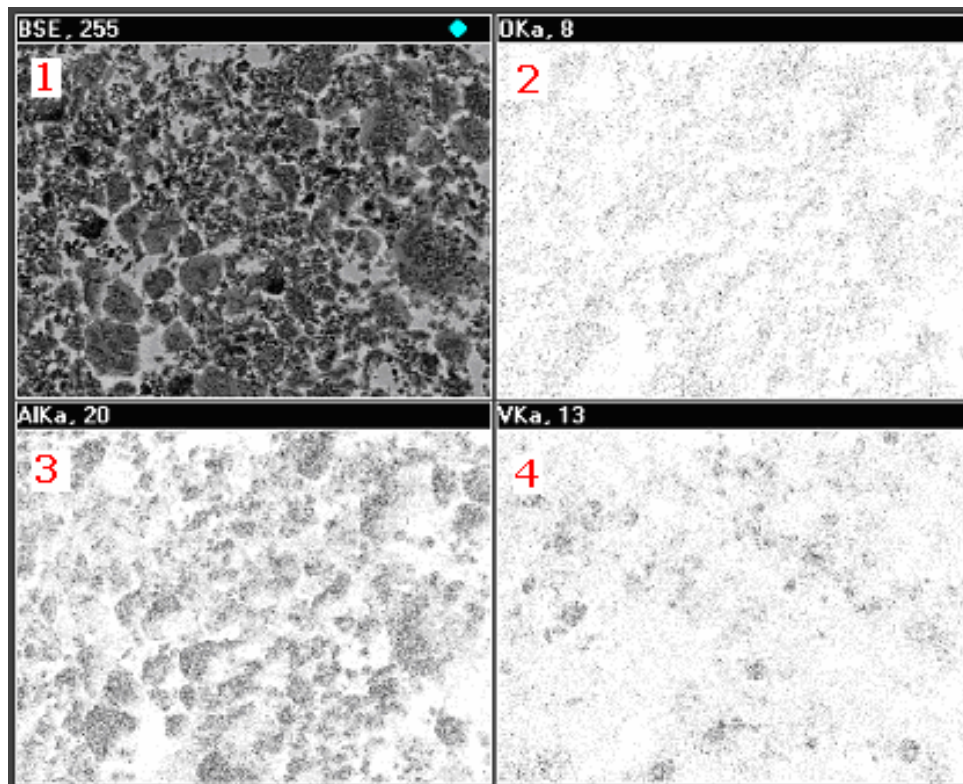


Fig. 3.1.10 micrografías elementales a 50 μm de la alúmina ácida.

Se realizó un análisis de 5 puntos aleatorios sobre la superficie del catalizador fue realizado por personal del laboratorio de microscopia por medio de difracción de rayos X para determinar la cantidad promedio de Aluminio y Vanadio.

Los resultados se muestran en la tabla 3.1A

Tabla 3.1A Análisis elemental promedio del catalizador ácido y básico.

Catalizador ácido

Elemento (% en peso)	Análisis 1	Análisis 2	Análisis 3	Análisis 4	Análisis 5	Promedio.
Al	30.44	28.14	29.39	30.81	26.64	29.084
V	6.83	8.47	7.58	6.56	9.54	7.796

Catalizador básico

Elemento (% en peso)	Análisis 1	Análisis 2	Análisis 3	Análisis 4	Análisis 5	Promedio.
Al	30.39	29.6	32.2	34.82	35.69	32.54
V	6.86	7.43	5.57	3.7	3.08	5.328

Como se puede ver en la tabla 3.1A la cantidad promedio de aluminio que se utilizó en el catalizador fue cercano al 30% en peso mientras que de vanadio fue del 6% y el resto es el oxígeno presente en el catalizador y en el soporte. El análisis fue hecho para los elementos contenidos en el catalizador (Al y V).

Otro de los análisis que se realizó dentro de microscopia fue el de determinar los elementos que se tienen dentro de cada catalizador por medio de gráficas de dispersión de rayos X (EDX). Debido a que los elementos que aparecen en la alúmina básica y ácida son los mismos, sólo se presenta una gráfica (figura 3.1.11).

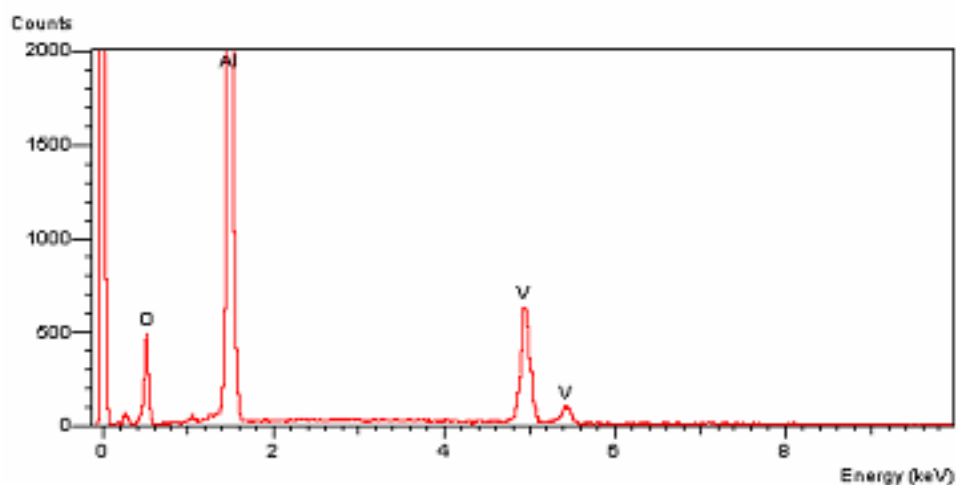


Fig. 3.1.11 Gráfica de dispersión de rayos x de los compuestos contenidos en el catalizador alúmina ácida, análisis 2.

Otro de los estudios realizados fue el de difracción de rayos X en el cual muestra las especies cristalinas presentes. En la figura 3.1.12 y 3.1.13 se muestran los difractogramas del catalizador ácido y básico respectivamente, en las cuales aparecen los picos característicos del V_2O_5 y los de la alúmina gamma.

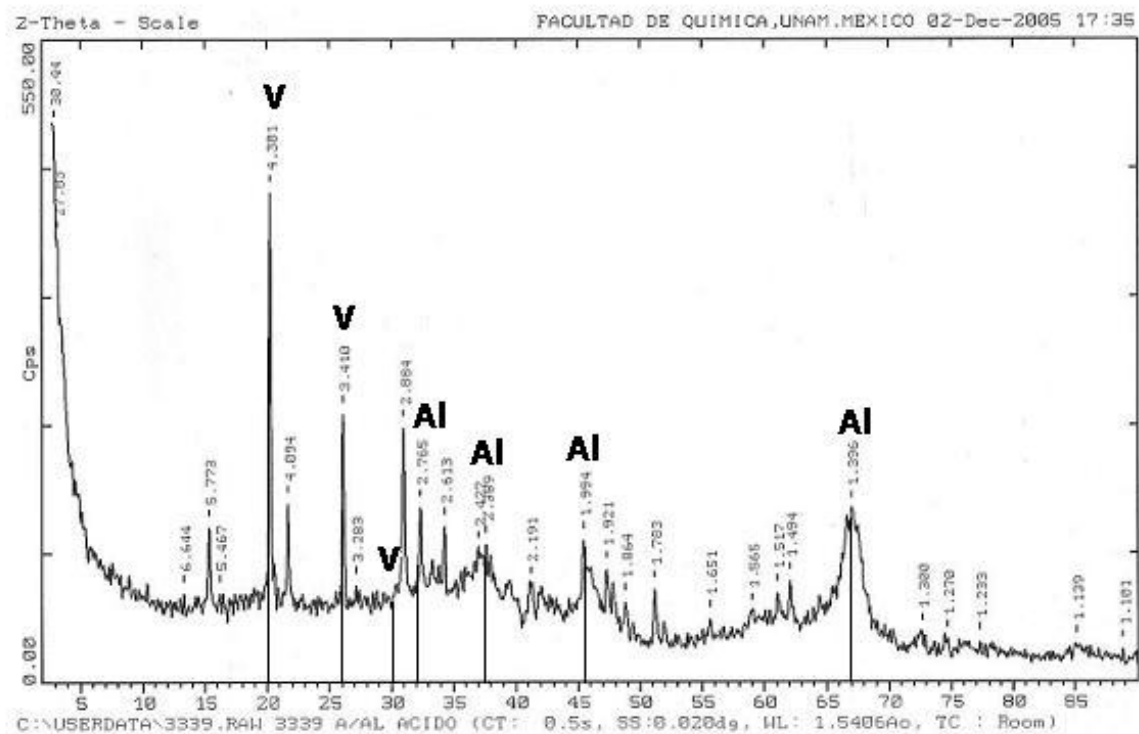


Fig. 3.1.12 Difractograma de rayos x de alúmina ácida.

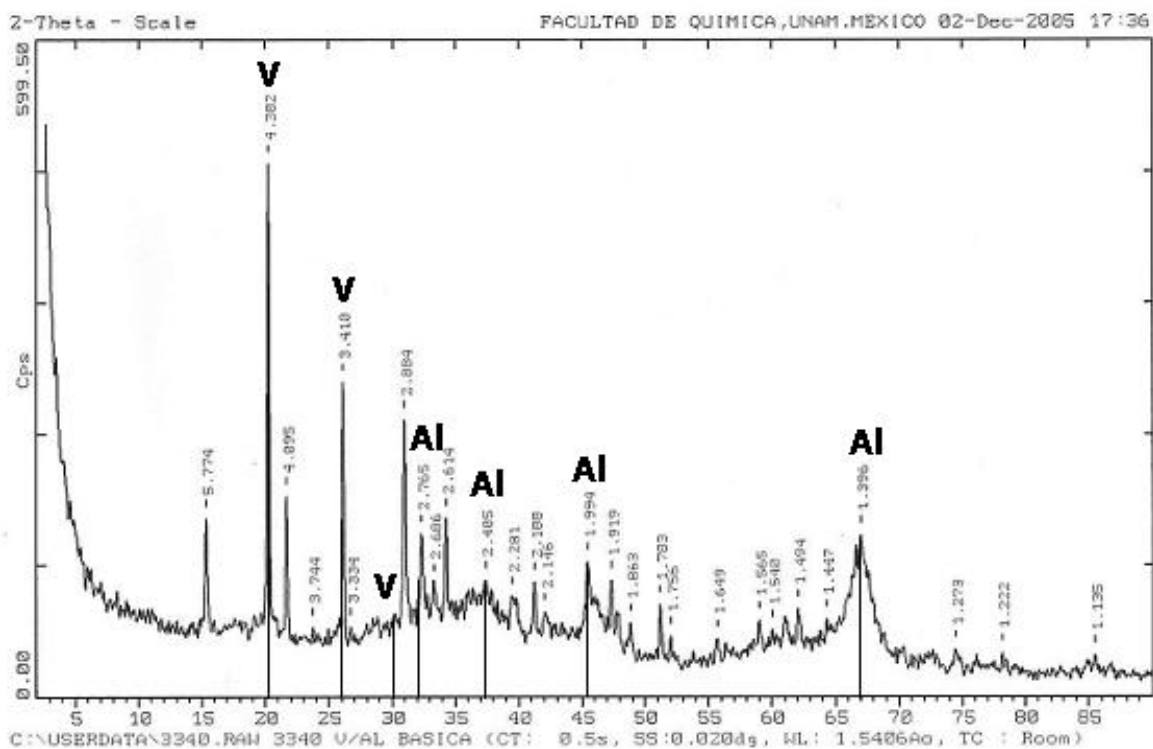


Fig. 3.1.13 Difractograma de rayos x de alúmina básica.

Los ángulos de difracción característicos para el V_2O_5 y la alúmina son los siguientes:

Pentóxido de vanadio:

Ángulos de difracción 2θ : 20° , 26° , 30° .

Alúmina gamma:

Ángulos de difracción 2θ : 32° , 37.9° , 45.9° .

En la base de datos de difracción de rayos X se tienen los ángulos de difracción característicos de cada compuesto, con los cuales se comparan los picos obtenidos experimentalmente con los de la base de datos y de esta

manera es posible determinar cuales son los compuestos presentes en el análisis.

Los resultados de producción de sulfonas, remoción de compuestos tiofénicos y extracción física de compuestos tiofénicos sin oxidar, se obtienen de la siguiente manera:

Se hace el análisis cromatográfico al diesel sintético y se determina cada uno de los compuestos tiofénicos, a partir de los conteos que presentan el área bajo la curva y la cual es proporcional a la concentración presente en la muestra.

Posteriormente en el cromatógrafo se analiza cada uno de los frascos viales, a los cuales se les determina el área bajo la curva de cada pico (número de conteos) de cada compuesto tiofénico en el tiempo de retención correspondiente, de esta manera se puede obtener la conversión a partir de los conteos iniciales y los conteos presentes a cada tiempo.

A continuación se muestra un ejemplo de cálculo en el cual se determina el porcentaje de compuestos tiofénicos totales removidos del diesel, producción de sulfonas y extracción física de compuestos tiofénicos sin haber sido oxidados, para el Benzotiofeno al tiempo $t = 10$ min. con el catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina ácida.

Remoción total de compuestos tiofénicos del diesel.

Con el número de conteos iniciales (C_0) y los conteos para el BT al tiempo 10 (Ch)₁₀ en la fase hexadecano.

$$(C_0) = 50946.90 \quad (Ch)_{10} = 12837.60$$

$$\frac{(C_0) - (Ch)_{10}}{(C_0)} = \frac{(50946.90) - (12837.60)}{(50946.90)} \times 100 = 74.8\%$$

El 74.8% del BT se ha removido por completo del diesel sintético a los 10 minutos de reacción.

Producción de sulfonas:

Con el número de conteos iniciales (C_0) y los conteos para la sulfona del BT al tiempo 10 (Cs)₁₀ en la fase acetonitrilo.

$$(C_0) = 50946.90$$

$$(Cs)_{10} = 6705.46387$$

$$((C_0) / (Cs)_{10}) \times 100 = (50946.90 / 6705.46387) \times 100 = 13.16 \%$$

El 13.16% del BT se ha convertido su sulfona correspondiente.

Extracción física de compuestos tiofenicos sin oxidar:

Con el número de conteos iniciales (C_0) y los conteos para el BT al tiempo 10 (Ca)₁₀ en la fase acetonitrilo.

$$(C_0) = 50946.90 \quad (Ca)_{10} = 26282.10$$

$$((C_0) / (Ca)_{10}) \times 100 = (50946.90 / 26282.10) \times 100 = 51.58\%$$

El 51.58% se ha convertido su sulfona correspondiente,

Las figuras 3.1.14 y 3.1.15 muestran los resultados de actividad de los catalizadores en polvo, expresados como la conversión obtenida durante el proceso de ODS. Estos resultados se obtienen de la cromatografía de gases, en la cual se analiza una muestra de la mezcla modelo representativa del diesel sintético y de las muestras tomadas durante la reacción.

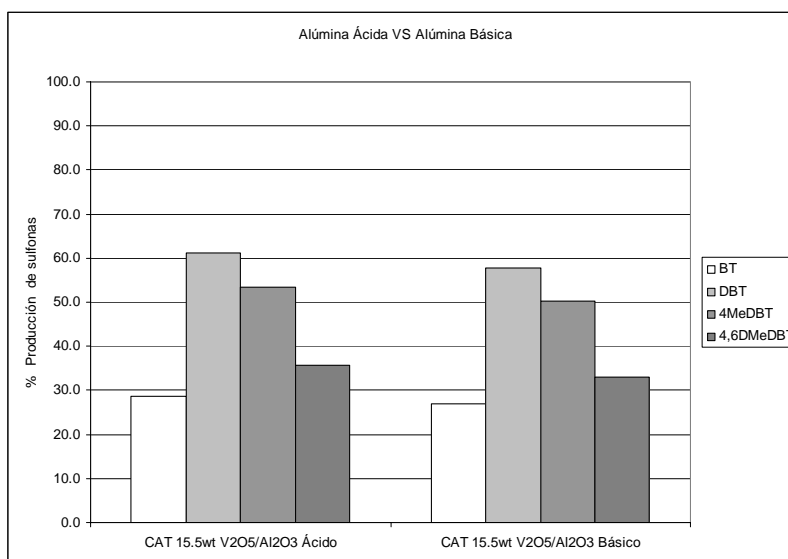


Fig. 3.1.14 Producción de sulfonas con catalizadores de pentóxido de vanadio soportados en alúmina ácida y básica en polvo a $t = 60$ min. y $T = 60^{\circ}\text{C}$.

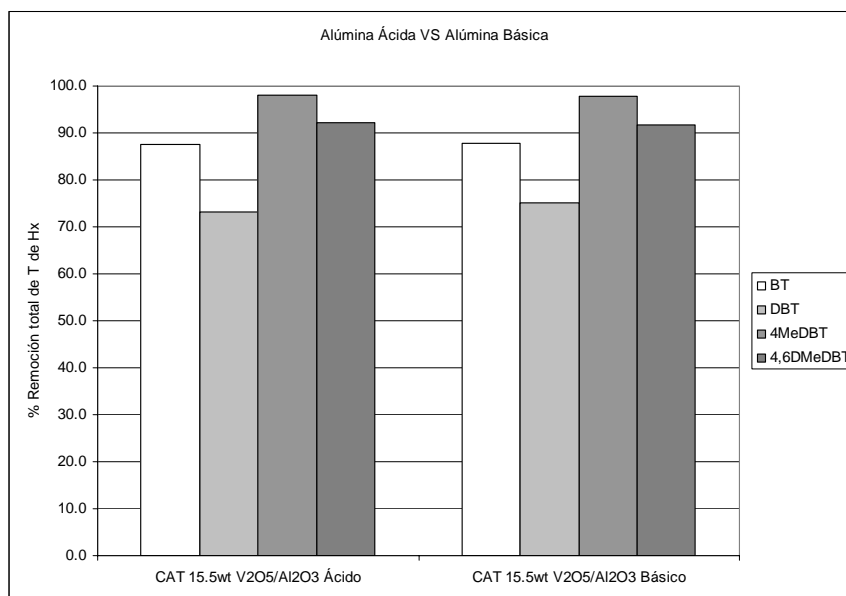


Fig. 3.1.15 Remoción de compuestos tiofénicos con catalizadores de pentóxido de vanadio soportados en alúmina ácida y básica en polvo a $t = 60 \text{ min.}$ y $T = 60^\circ\text{C.}$

Este tipo de catalizadores presenta resultados muy similares con respecto uno del otro. Cada uno muestra una remoción de compuestos tiofénicos mayor al 70% y una producción de sulfonas menor al 60%.

Se hicieron pruebas para determinar la acidez de los catalizadores y corroborar la similitud de los resultados anteriores; estas pruebas consistían en hacer una dispersión de una pequeña cantidad de catalizador aproximadamente 0.2g y con una pequeña cantidad de agua desmineralizada con $\text{pH} = 7$ (aproximadamente 20 ml), posteriormente se sometieron a agitación y después se les determinó el pH con ayuda de papel indicador; este experimento mostró que no había cambios en el pH de la solución por lo que concluimos que los catalizadores no fueron modificados a pesar de estar soportados en alúmina básica y alúmina ácida.

Podemos decir que estos catalizadores tienen una actividad buena ya que ambos muestran resultados satisfactorios en comparación con los catalizadores de vanadio soportados en esferas que no muestran una producción de sulfonas mayor al 25% (punto 3.3).

3.2 Catalizadores de H-oil contaminados con vanadio.

Debido a que estos catalizadores ya fueron usados, están contaminados con muchas otras sustancias químicas, se les hizo un análisis elemental de para determinar con que compuestos están contaminados.

En la figura 3.2.1 se muestra una gráfica de dispersión de rayos X para el catalizador CAT - LAV 600 V – FX en la cual se presentan los elementos contenidos dentro de este catalizador.

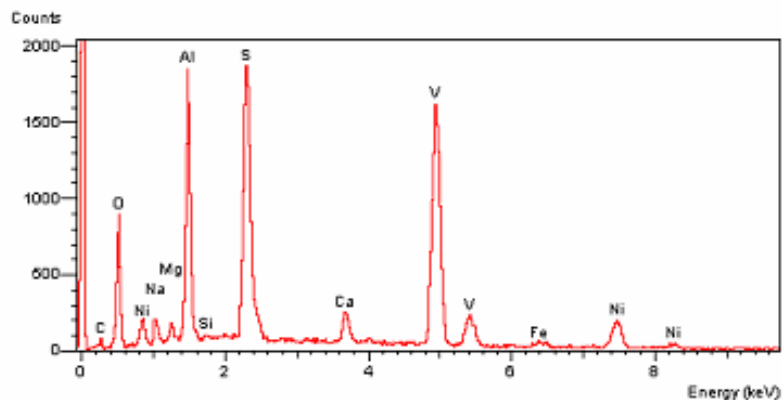


Fig. 3.2.1 Gráfica de energía de dispersión de rayos X para el catalizador:
CAT - LAV 600 V – FX.

Con este análisis de dispersión de rayos X podemos determinar aproximadamente la cantidad de vanadio que tiene cada catalizador de H - Oil.

Debido a que las gráficas de dispersión de rayos x son muy similares para todos los catalizadores de H - Oil, no se presentan en este trabajo, sin embargo cada catalizador tiene un contenido distinto de vanadio incluyendo algunos otros elementos como silicio, molibdeno, níquel, hierro, sodio, magnesio, calcio, etc. por lo que clasificarlos en orden decreciente a la cantidad de vanadio ayudaría a comprobar su nivel de actividad.

El análisis de 3 puntos aleatorios sobre la superficie del catalizador fue realizado por personal del laboratorio de microscopia por medio de difracción de rayos X.

A continuación en la tabla 3.2A se muestra el promedio de los 3 análisis hechos a cada catalizador.

Tabla 3.2A Análisis de la cantidad de vanadio contenida en catalizadores H-oil.

catalizador	V (% en peso)	V (% en mol)
CAT - LAV 600 V - FX	25.97	12.4
CAT - NUEVO – ORIGINAL	0	0
CAT - LAV - 600 A - FX	6.89	2.8
CAT - LAV - 600 N - FX	15.47	6.8
CAT – LAV - 600 °C - EST	43.53	24.46
CAT – LAV usado y lavado	25.62	11.86

El catalizador CAT - NUEVO – ORIGINAL es únicamente el soporte, no esta contaminado con metales de proceso.

Gracias a la tabla 3.2A podemos identificar fácilmente el contenido de vanadio en los catalizadores y acomodarlos en función del contenido de vanadio.

1°	CAT - LAV - 600 °C – EST	24.4 % en mol
2°	CAT - LAV 600 V – FX	12.4 % en mol
3°	CAT - LAV usado y lavado	11.8 % en mol
4°	CAT - LAV - 600 N – FX	6.8 % en mol
5°	CAT - LAV - 600 A – FX	2.8 % en mol
6°	CAT - NUEVO – ORIGINAL	0 % en mol

Si comparamos estos resultados con los obtenidos experimentalmente en la figura 3.2.3, con el porcentaje aproximado del promedio de todos los compuestos tiofénicos de la remoción total de éstos, el orden en que los catalizadores tienen mayor actividad es el siguiente:

1°	CAT - LAV 600 V – FX	97 % de remoción
2°	CAT - LAV - 600 °C – EST	90 % de remoción
3°	CAT - LAV - 600 N – FX	88 % de remoción
4°	CAT - LAV usado y lavado	82 % de remoción
5°	CAT - NUEVO – ORIGINAL	50 % de remoción
6°	CAT - LAV - 600 A – FX	45 % de remoción

Como se puede ver el orden en los catalizadores cambia, esto se debe a que a pesar de que unos catalizadores tienen mayor contenido de vanadio, también contienen otros elementos lo que puede hacer que la actividad de éstos disminuya. Existe una tendencia en el orden de los catalizadores, como se puede apreciar los que tienen mayor contenido de vanadio son los primeros y los que tienen menor contenido son los últimos, por lo que si

existe una relación entre la cantidad de vanadio contenida en los catalizadores y la actividad de éstos.

En la figura 3.2.2 se muestran los resultados de la remoción de compuestos tiofénicos con los catalizadores H – Oil, y en la figura 3.2.3 se muestra la producción de sulfonas.

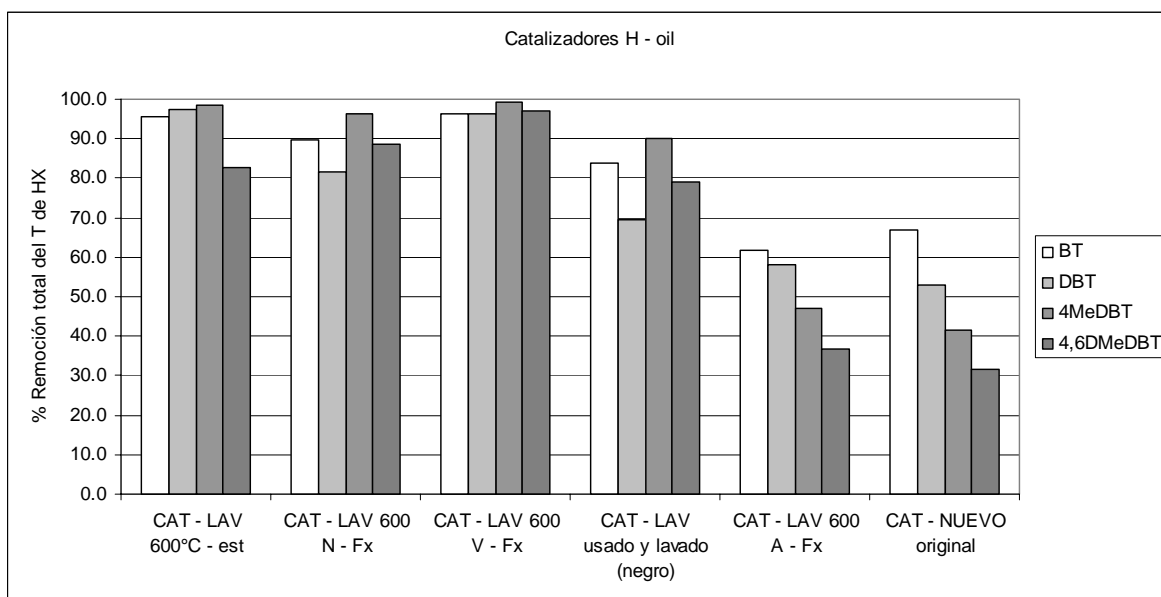


Fig. 3.2.2 Remoción de compuestos tiofénicos con catalizadores H - Oil a $t = 60 \text{ min.}$ y $T = 60^\circ\text{C.}$

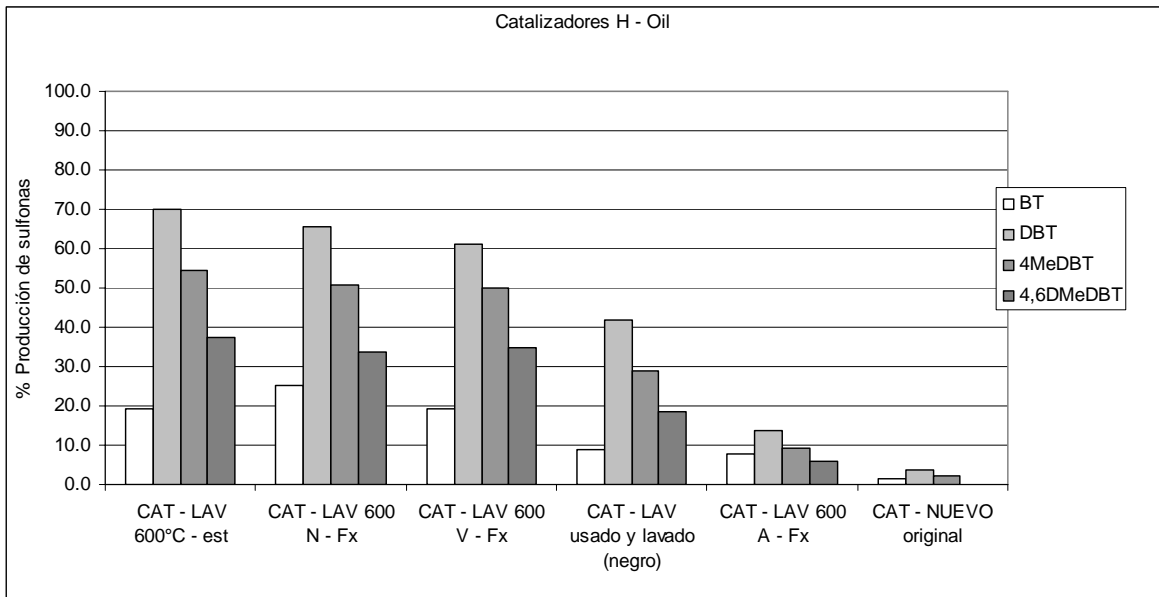


Fig. 3.2.3 Producción de Sulfonas con catalizadores H - Oil a t = 60 min. y T = 60°C.

Como se puede ver en la figura 3.2.2 y 3.2.3 los catalizadores de desecho tienen una gran actividad mayor al 40% de remoción de compuestos tiofénicos en todos los casos y en comparación con los catalizadores de vanadio soportados en esferas que no muestran una producción de sulfonas mayor al 25 % resultan ser una alternativa en el proceso ODS además de ser muy económicos son fácilmente recuperables y fácilmente reactivados.

3.3 Catalizadores de pentóxido de vanadio soportado en esferas de alúmina y zirconia:

A estos catalizadores también se les hizo un análisis superficial por medio de MEB con ayuda del personal de laboratorio de microscopia para determinarles la cantidad de vanadio que contienen las esferas, de la misma manera se les tomaron micrografías para determinar visualmente la impregnación de vanadio y un análisis elemental para determinar los elementos contenidos dentro de estas esferas.

En la figura 3.3.1 y 3.3.2 se muestran las micrografías de las esferas a 200 μm y 100 μm respectivamente.

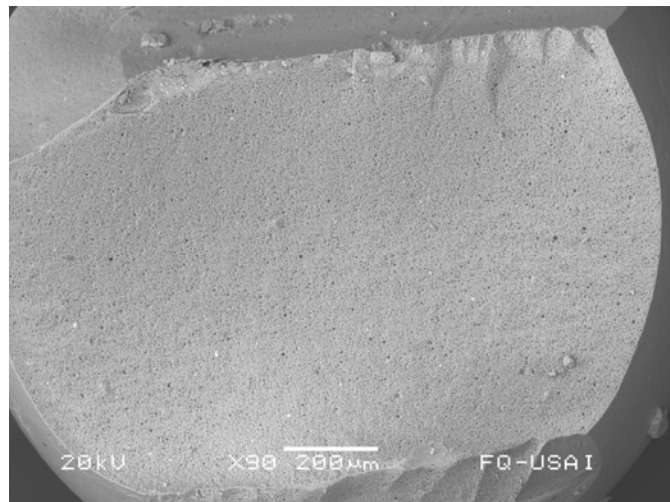


Fig. 3.3.1. Micrografía de esfera de Alúmina con Vanadio a 200 μm .

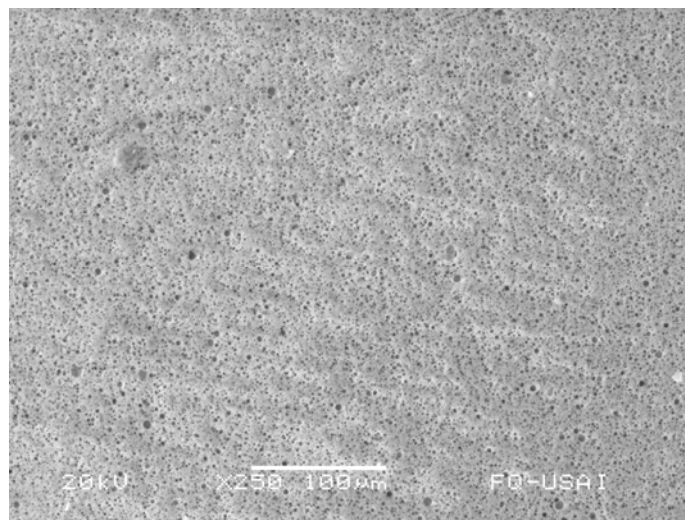


Fig. 3.3.2. Micrografía de esfera de Alúmina con Vanadio a 100 μm .

Como se puede ver en las figuras 3.3.1 y 3.3.2 las esferas de alúmina comercial tienen una gran cantidad de poros por lo que pueden ser impregnadas con el vanadio para formar catalizadores. El objetivo de estos

catalizadores en esferas es que debido a su gran resistencia física éstas pueden ser utilizadas en un proceso continuo, ya que se facilita su recuperación y reactivación de manera mucho más sencilla que si se trabajaran con polvos.

En la figura 3.3.3 se muestra la micrografía elemental de éstos catalizadores en donde se muestra una esfera la cual fue cortada horizontalmente y sobre la superficie fue hecho el análisis elemental.

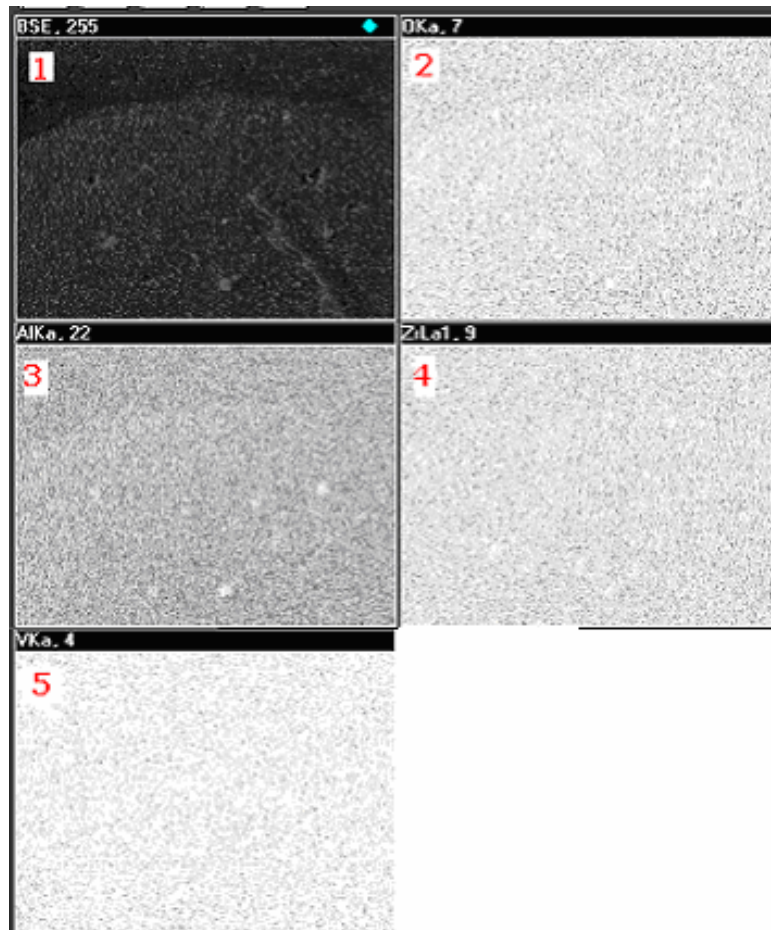


Fig. 3.3.3. Micrografía elemental de la alúmina en esferas.

Como se puede ver en cada uno de los cuadros de la figura 3.3.3, en el cuadro número 1 muestra únicamente la superficie de la esfera, el cuadro número 2 muestra al oxígeno presente sobre la misma superficie, el cuadro número 3 muestra a la alúmina y el cuadro 4 a la zirconio (ambos soportes), finalmente el cuadro número 5 muestra al vanadio impregnado dentro de las esferas sobre toda su superficie, como se puede ver en los cuadros 3 y 4, la cantidad de alúmina y zirconia está sobre toda la superficie debido a que actúan como soporte.

La zirconia es utilizada para darle mayor resistencia y también es utilizada como soporte.

En las figuras 3.3.4, 3.3.5 y 3.3.6 se muestran las gráficas de producción de sulfonas, la de remoción total de compuestos tiofénicos de la fase hexadecano para los catalizadores en esferas y la extracción física de compuestos tiofénicos sin oxidar, respectivamente.

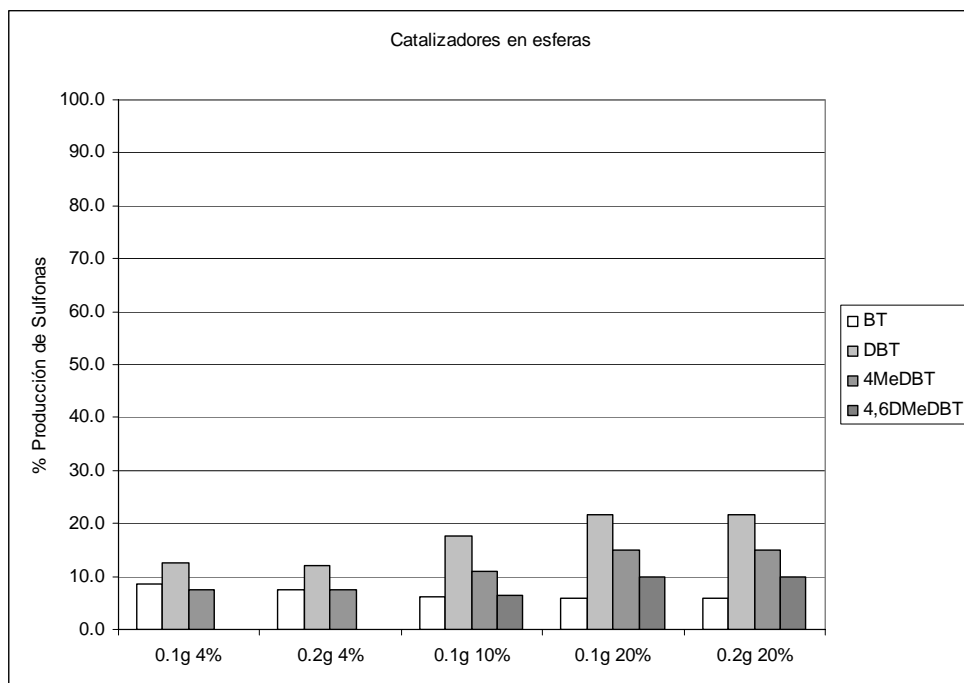


Fig. 3.3.4 Producción de sulfonas con catalizadores de vanadio soportado en alúmina en esferas a $t = 120$ min. y $T = 60^{\circ}\text{C}$.

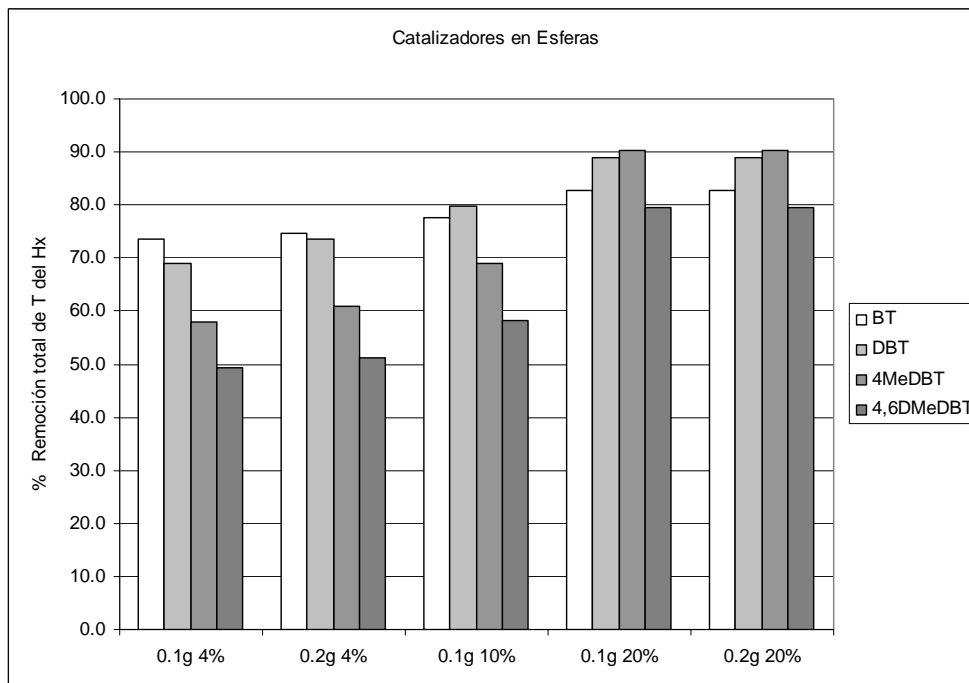


Fig. 3.3.5 Remoción total de tiofénicos del hexadecano con catalizadores de vanadio soportado en alúmina en esferas a $t = 60$ min. y $T = 60^{\circ}\text{C}$.

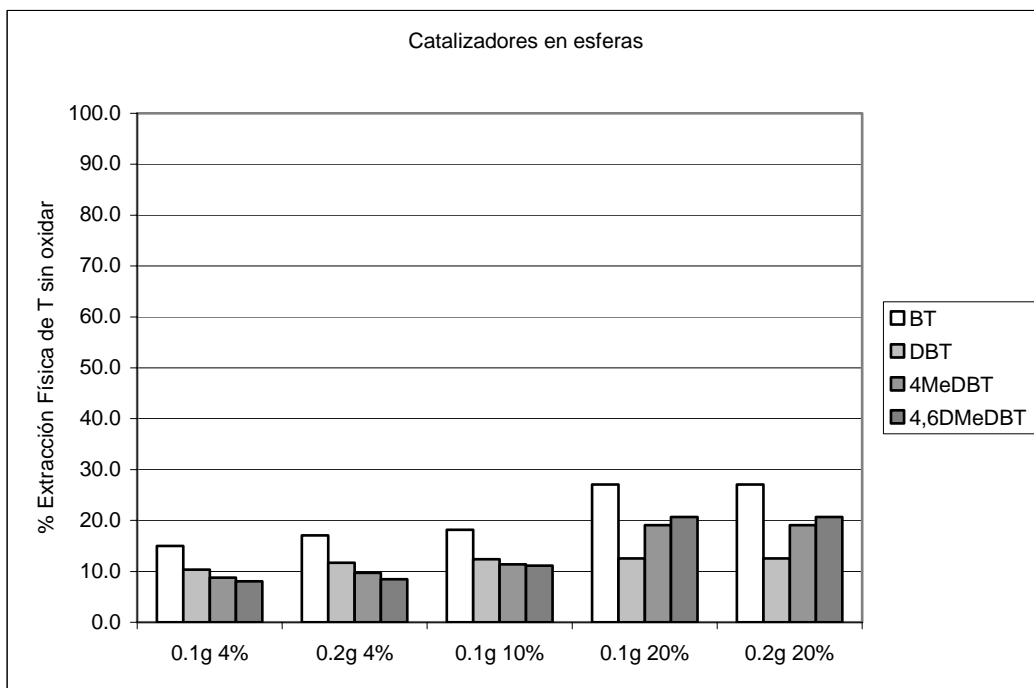


Fig. 3.3.6 Extracción física de tiofénicos sin oxidar con catalizadores de vanadio soportado en alúmina en esferas a $t = 60$ min. y $T = 60^{\circ}\text{C}$.

Como se puede ver en las figuras 3.3.4 y 3.3.5, los catalizadores en esferas muestran una relación entre la cantidad de vanadio y la producción de sulfonas, a mayor cantidad de vanadio, mayor es la producción de sulfonas.

Se hicieron 2 pruebas utilizando 2g de catalizador las cuales muestran resultados muy similares a las pruebas hechas con 1g de catalizador.

Para los catalizadores con 4% de vanadio los resultados de producción de sulfonas no sobrepasan el 15 % mientras que para los catalizadores con 10% de vanadio se obtiene aproximadamente en 19% de producción de sulfonas, con lo que se esperaría que si la cantidad de vanadio es duplicada los resultados fueran todavía mucho mayores, estos resultados son todavía más evidentes para los catalizadores de 20% debido a que la producción de

sulfonas apenas sobrepasa el 20%, cabe recalcar que los catalizadores no fueron probados por 60 minutos, si no que se les hizo un análisis normal de toma de alícuotas durante 1 hora y posteriormente se dejaron reaccionando por 1 hora más hasta completar 120 minutos de reacción debido a la presencia de burbujas salientes del catalizador; durante estos 120 minutos de reacción, no hubo adiciones de agua oxigenada ni toma de alícuotas.

El análisis de la producción de sulfonas sólo se hizo hasta después de 2 horas de reacción, debido a que al terminar estos primeros 60 minutos se observó que de los catalizadores se desprendía una gran cantidad de burbujas que posiblemente se trataba del oxígeno desprendido del peróxido de hidrógeno, que es necesario para formar los sulfóxidos y posteriormente las sulfonas.

En la figura 3.3.6 se muestra un gran aumento mientras que en la extracción física de compuestos tiofénicos sin oxidar se muestra unos valores que no pasan del 30% por lo que podemos llegar a pensar que la gran mayoría de compuestos tiofénicos fueron extraídos físicamente sin ser oxidados y que sólo se formó una pequeña cantidad de sulfonas. Es probable que la remoción de tiofénicos sin oxidar haya ocurrido de manera más rápida que la oxidación de éstos, y esto explicaría que la producción de sulfonas fuera tan baja como consecuencia que el oxígeno desprendido apareciera después de 1 hora de reacción.

En este experimento se utilizó 0.1g de catalizador en esferas para 4% y 10 % de vanadio mientras que para 20% de vanadio se utilizaron 0.2g de catalizador, el objetivo de esto, fue determinar si existen diferencias significativas con distinta cantidad de catalizador, a pesar de los resultados puestos en las gráficas, las variaciones que hay entre 0.1g y 0.2g de

catalizador son mínimas, por lo que al usar una cantidad menor de fase activa tenemos resultados similares y de esta manera desperdiciar menor cantidad de catalizador.

Los difractogramas para estos catalizadores se muestran en las figuras 3.3.7, 3.3.8 y 3.3.9.

A diferencia de los catalizadores en polvo estos difractogramas muestran la presencia de zirconio la cual tiene ángulos de difracción diferentes a los de la alúmina y el pentóxido de vanadio.

Catalizador con 4% de vanadio:

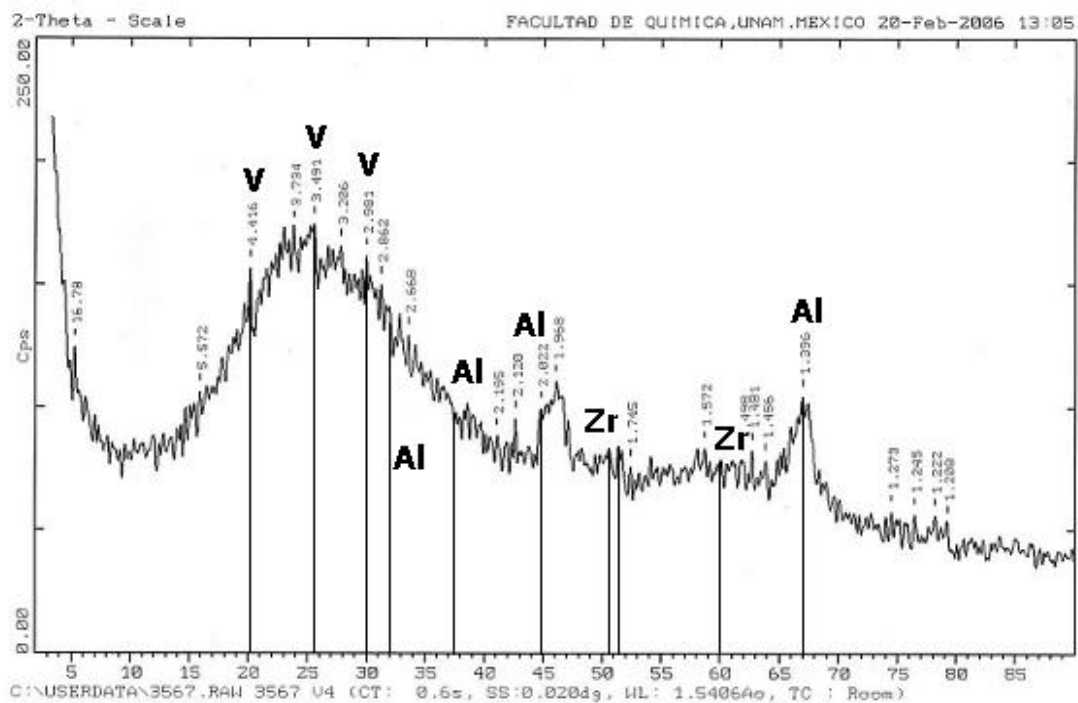


Fig. 3.3.7 Difractograma de catalizador de 4% de Vanadio en esferas.

Catalizador con 10% de vanadio:

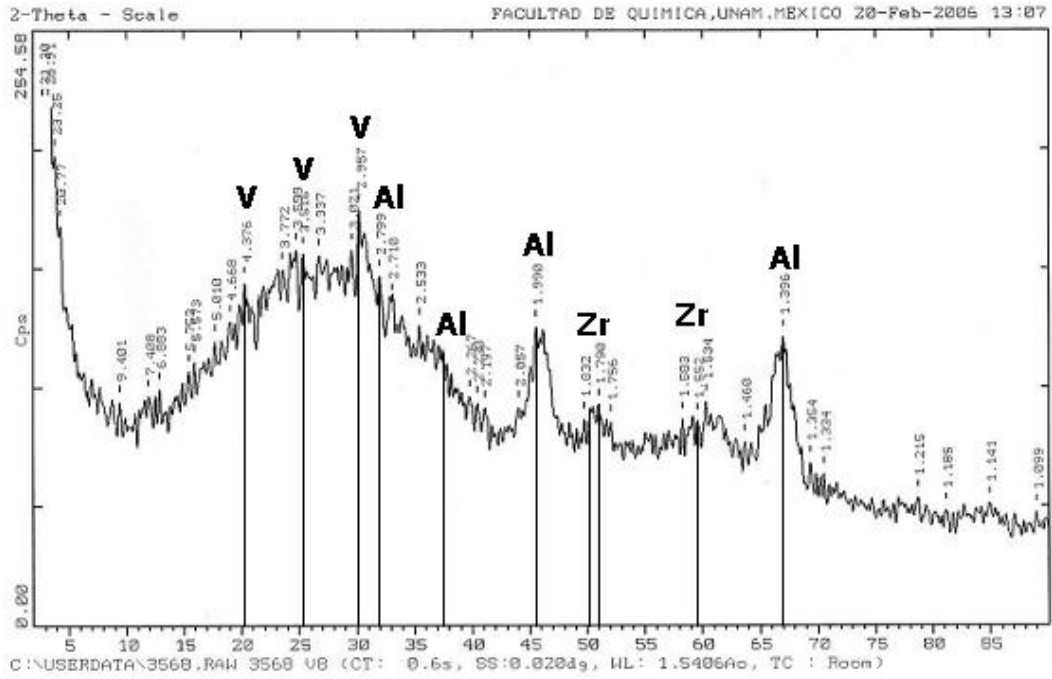


Fig. 3.3.8 Difractograma de catalizador de 10% de Vanadio en esferas.

Catalizador con 20% de vanadio:

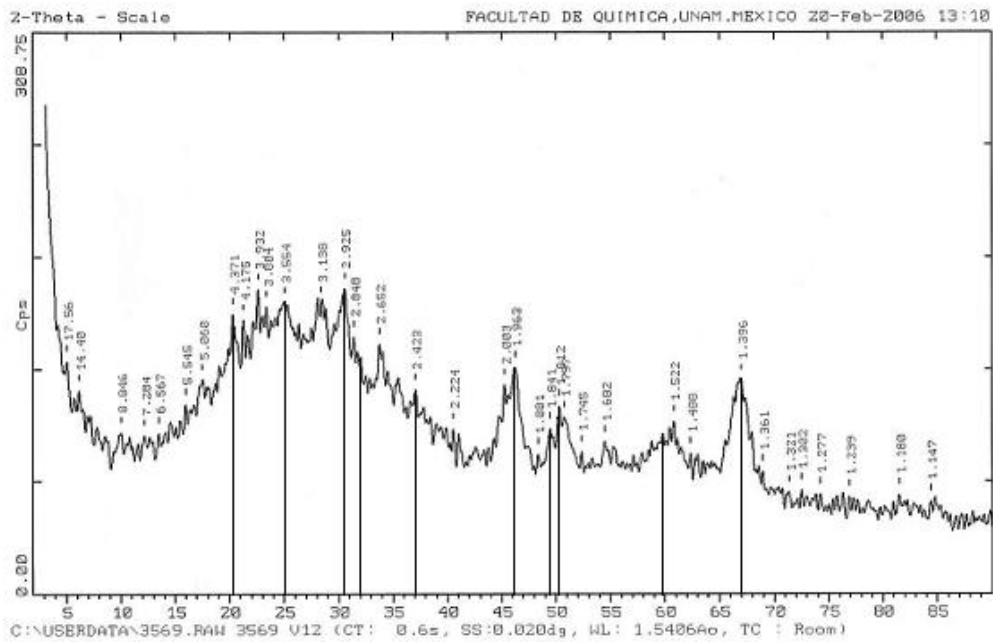


Fig. 3.3.9 Difractograma de catalizador de 20% de Vanadio en esferas.

Debido a que las especies son amorfas y muy pocas cristalinas, las gráficas muestran una gran cantidad de picos a pesar de estar tan lejos de la línea base.

Comparando los ángulos de difracción de rayos X de los catalizadores en esferas con los catalizadores en polvo, nos podemos dar cuenta que son los mismos; los picos corresponden a los ángulos de difracción característicos de la alúmina y del pentóxido de vanadio a los cuales podemos agregar los ángulos característicos de los cristales de zirconio obtenidos de difracción de rayos X hecha a los catalizadores en esferas.

Zirconia:

Algunos de difracción 2θ : 49.8° , 50.4° , 60°

3.4 Reproducibilidad en los resultados del cromatógrafo.

En la tabla 3.4A se muestran los distintos tiempos de retención para cada uno de los compuestos tiofénicos.

Tabla 3.4A Tiempos de retención para cada uno de los compuestos tiofénicos.

Tiempo de retención (min.)		
	Compuesto	Sulfona
BT	12.1	18.60
DBT	24.4	40.50
4MeDBT	28.2	45.60
4,6DMeDBT	32.9	51.60

En las figuras 3.4.1 y 3.4.2 se muestran los cromatogramas de la fase acetonitrilo y hexadecano respectivamente, como se puede apreciar ambos son muy similares y la única diferencia que presentan es la producción de

sulfonas, ya que el de hexadecano muestra una menor cantidad de producción de sulfonas que el de acetonitrilo.

En la figura 3.4.1 se muestra el cromatograma de la fase hexadecano para la prueba 330 la cual se realizó con el catalizador CAT – LAV 600°C en la cual se indican los compuestos tiofénicos correspondientes a su tiempo de retención.

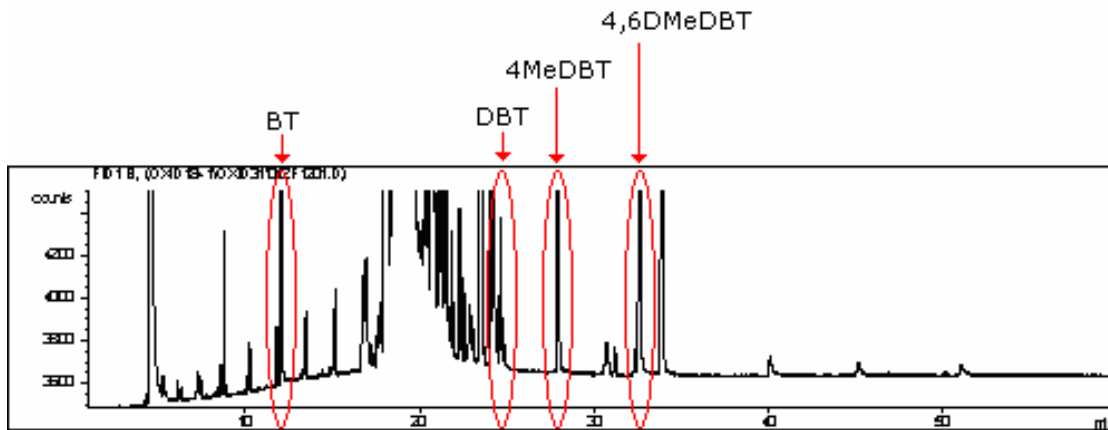


Fig. 3.4.1 Cromatograma de la fase hexadecano para la prueba No. 330 con el CAT - LAV 600°C.

En la figura 3.4.2 se muestra el cromatograma de la fase acetonitrilo en donde la presencia de las sulfonas es visiblemente mayor que en la fase hexadecano.

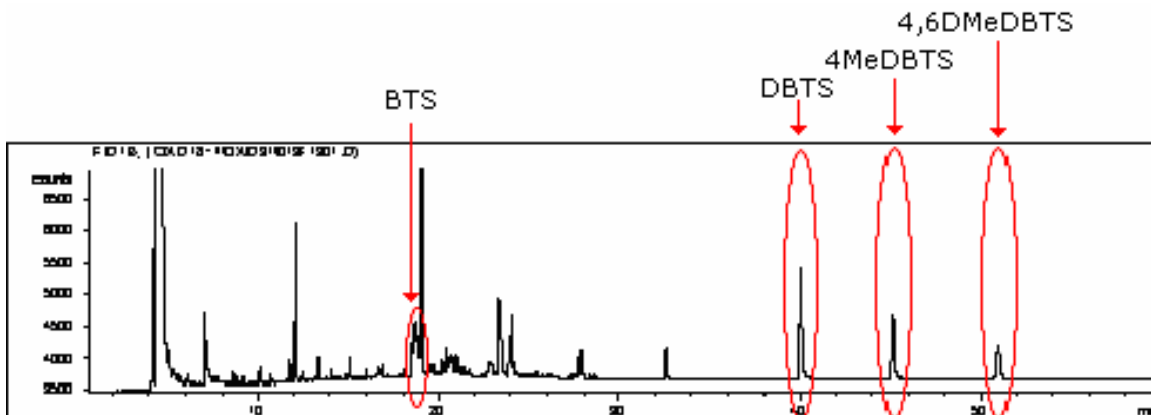


Fig. 3.4.2 Cromatograma de la fase acetonitrilo para la prueba No. 330 con el CAT - LAV 600°C.

Este incremento de sulfonas se debe a que al hacer las extracciones de cada fase dentro del reactor, y esperar a que se hayan separado por completo, quedan ciertos restos de las sulfonas producidas dentro del reactor las cuales se quedan en la fase hexadecano y difícilmente son removidas.

La tabla 3.4B muestra los resultados de 2 análisis cromatográficos realizados a una misma muestra, los cuales están representados por las letras "R1" para el primer análisis y "R2" para su repetición, la reproducibilidad entre estas pruebas nos muestra la confiabilidad que tiene nuestro cromatógrafo y la eficiencia con la que son tomadas las alícuotas dentro del reactor.

En la tabla 3.4B podemos apreciar que los datos de R1 y R2 para la fase hexadecano son similares aunque muestran un decrecimiento mínimo lo cual ocasiona una producción de sulfonas mínima a comparación de los de acetonitrilo en los cuales la producción de sulfonas es mayor y va en aumento debido a que el porcentaje aumenta con mucha mayor rapidez a comparación con los de hexadecano; podemos concluir que en la fase acetonitrilo la reacción se sigue llevando a cabo dentro de los frascos viales y debido a que el análisis cromatográfico de cada muestra se lleva alrededor de 1 hora, las muestras de R2 fueron analizadas aproximadamente después de 10 horas de espera.

Probablemente este error pueda ser minimizado con una separación de fases altamente confiable para evitar la extracción física y tratando de eliminar la cantidad de catalizador que pueda ser arrastrado en las alícuotas, ya que si existe agente oxidante, éste sigue reaccionando con el catalizador y sigue produciendo sulfonas.

Tabla 3.4B Repetición de muestras del CAT - LAV 600°C – EST con 1 h. de diferencia.

Repetición	R1	R2
	% Remoción total del T de HX	% Remoción total del T de HX
BT	75.0	75.0
DBT	74.0	73.0
4MeDBT	69.0	70.0
4,6DMeDBT	59.0	58.0
	% Extracción Física sin oxidar	% Extracción Física sin oxidar
BT	15.0	14.0
DBT	2.0	2.0
4MeDBT	5.0	4.0
4,6DMeDBT	7.0	6.0
	% Producción de Sulfonas	% Producción de Sulfonas
BT	11.0	9.0
DBT	31.0	36.0
4MeDBT	21.0	24.0
4,6DMeDBT	14.0	16.0

3.5 Determinación de la cantidad de agente oxidante consumido.

Como se puede ver en la figura 3.5.1 la mayoría de catalizadores llegan a la descomposición completa del agente oxidante. Sin embargo algunos de ellos lo hacen con mayor rapidez, por ejemplo la alúmina ácida, que a los 20 minutos prácticamente ya había descompuesto todo el agente oxidante, seguida por el CAT – LAV – 600 °C EST a los 30 minutos, posteriormente las esferas con un contenido de 20% de vanadio llegando hasta los 60 minutos con la descomposición completa y finalmente el catalizador de esferas con contenido de 4 % de vanadio que a los 60 minutos no había terminado de consumir todo el agente oxidante, por lo que necesitaba de mucho más tiempo para consumirlo por completo.

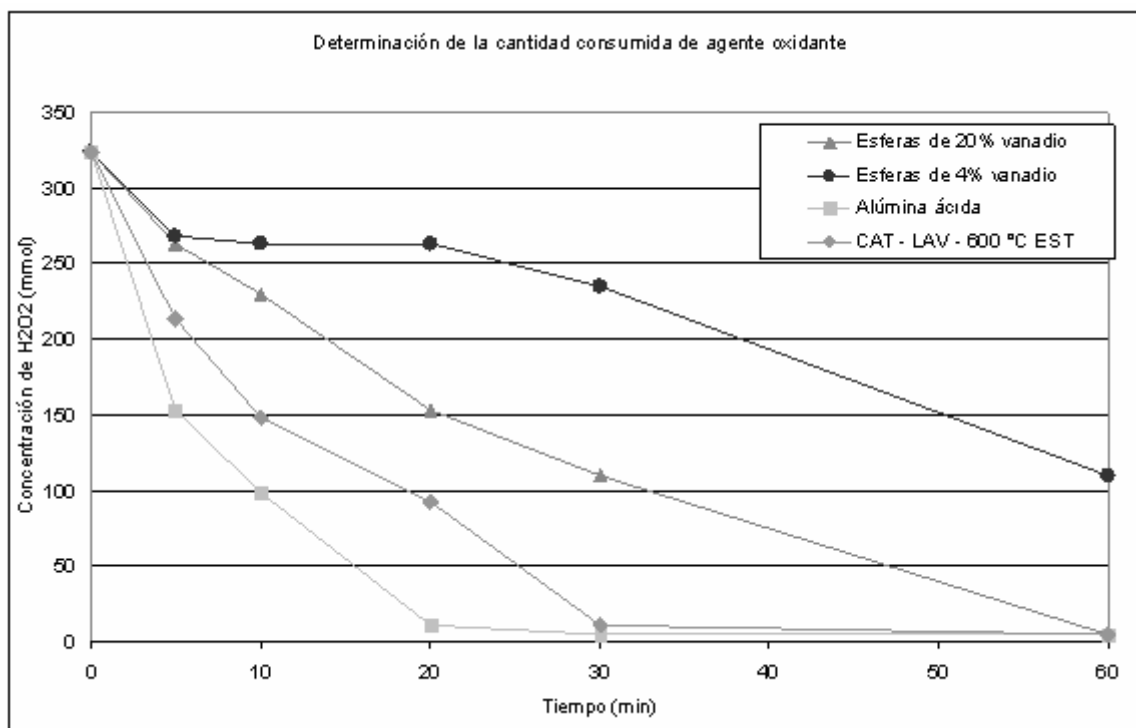


Fig. 3.5.1. Determinación de la cantidad consumida de agente oxidante con distintos catalizadores a $t = 60$ min. y $T = 60^{\circ}\text{C}$.

Esta prueba es de gran importancia ya que una vez determinado el tiempo en que se consume completamente el agente oxidante se pueden seguir haciendo adiciones sucesivas con el fin de asegurar que exista la suficiente cantidad de agente oxidante para que se siga llevando a cabo la oxidación de las sulfonas.

Para mayor detalle de la yodometría ver el apéndice A y sustituir la cantidad de peróxido de hidrógeno por 2 gotas en lugar de 1.

3.6 Resultados de actividad de cada uno de los catalizadores.

La actividad de cada uno de los catalizadores se ve reflejada en su poder para disminuir los compuestos tiofénicos dentro del diesel sintético. A continuación se muestra una tabla con el porcentaje de remoción de cada compuesto tiofénico por medio de cada catalizador:

Tabla 3.6A. Concentración de sulfonas restantes en diesel sintético.

Catalizador	% de remoción de compuesto tiofénico				Promedio	ppm de sulfonas restantes sin remover
	BT	DBT	4MeDBT	4,6DMeDBT		
Alúmina Ácida	87.6	73.2	98.1	92.1	87.8	158.3
Alúmina Básica	87.7	75.1	97.9	91.7	88.1	153.9
Esferas 0.1 g de 4%	73.7	69.0	58.0	49.4	62.5	484.8
Esferas 0.2 g de 4%	74.6	73.6	60.8	51.2	65.1	452.0
Esferas 0.1 g de 10%	77.7	79.7	68.9	58.1	71.1	373.7
Esferas 0.1 g de 20%	82.8	88.9	90.3	79.5	85.4	189.2
Esferas 0.2 g de 20%	82.8	88.9	90.3	79.5	85.4	189.2
CAT - LAV 600 V - FX	95.6	97.2	98.5	82.7	93.5	83.7
CAT - NUEVO - ORIGINAL	89.7	81.6	96.3	88.7	89.1	141.3
CAT - LAV - 600 A - FX	96.2	96.2	99.2	97.1	97.2	36.5
CAT - LAV - 600 N - FX	83.8	69.5	90.2	79.1	80.7	249.9
CAT - LAV - 600 °C - EST	61.7	58.2	47.0	36.8	50.9	635.0
CAT - LAV usado y lavado	66.8	53.0	41.5	31.7	48.3	669.3

Como nos muestra la tabla 3.6A cada uno de los catalizadores tiene un cierto porcentaje de remoción de compuestos tiofénicos. Los catalizadores que tienen mayor actividad son:

CAT - LAV - 600 A – FX	97.2%
CAT - LAV 600 V - FX	93.5%
CAT - NUEVO – ORIGINAL	89.1%
Alúmina Básica	88.1%
Alúmina Ácida	87.8%
Esferas 0.1 g de 20%	85.4%

Esferas 0.2 g de 20%

85.4%

Sin embargo ninguno de estos catalizadores remueve la cantidad necesaria de sulfonas para llegar a un mínimo de 15 ppm, el catalizador que más se acerca es el CAT - LAV - 600 A – FX que remueve aproximadamente 1957.2 ppm para dejar finalmente al diesel sintético con 36.5 ppm.

A pesar de no haber llegado a la meta de 15 ppm, estos catalizadores son de gran ayuda ya que remueven un 97% de los compuestos tiofénicos contenidos en el diesel sintético en una sola etapa, sin embargo si se repite el proceso de oxidación dos o más veces, es posible que se llegue a un menor contenido de compuestos tiofénicos, por lo que estos catalizadores si pueden ser utilizados dentro del proceso ODS con una gran eficiencia.

CONCLUSIONES

Los catalizadores soportados en alúmina ácida y básica muestran la misma actividad, con lo que podemos concluir que no existen diferencias en los soportes con distinta acidez. Después de determinar la acidez de cada catalizador, comprobamos que ésta no fue modificada. Estos catalizadores muestran una remoción de compuestos tiofénicos cercana al 80% por lo que se pueden considerar como una alternativa para el proceso ODS.

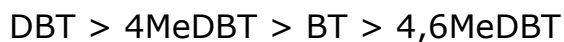
Los catalizadores de H-oil gastados y que son desechos industriales pueden ser aprovechados para la desulfuración oxidativa, ya que presentan una gran actividad en la remoción de compuestos tiofénicos y en la producción de sulfonas, simplemente con lavarlos y calcinarlos. Además de que por ser desperdicios industriales tienen un precio bajo, por lo que podrían ser una alternativa económica para el proceso ODS.

Los catalizadores soportados en esferas no muestran una gran producción de sulfonas a diferencia de los demás catalizadores estudiados, sin embargo, muestran una gran capacidad en la remoción de compuestos tiofénicos además de reafirmar la hipótesis de que a mayor cantidad de vanadio mayor es la actividad del catalizador.

Los catalizadores soportados en alúmina esférica mostraron una gran resistencia mecánica en comparación con los catalizadores de H-Oil en *pellet* que al terminar la reacción química se habían destruido por completo, por lo que pueden ser una alternativa para el uso dentro de procesos continuos.

Los catalizadores estudiados muestran un gran porcentaje de remoción de compuestos tiofénicos superior al 45% por lo que pueden ser utilizados dentro del proceso ODS. Sin embargo los catalizadores con mayor actividad remueven sólo un 97% de los compuestos tiofénicos obteniéndose 36.5 ppm de azufre en una etapa, por lo que utilizar dos o más etapas se puede llegar a menos de 15 ppm, estos catalizadores pueden ser de gran ayuda para el proceso ODS.

Dentro de los compuestos tiofénicos analizados, se puede ver que cada uno de éstos tiene distinta reactividad y es más sencillo extraer unos compuestos que otros, por ejemplo el DBT es mucho más activo que el 4MeDBT, después le sigue el BT y finalmente el 4,6MeDBT, por lo que el orden de extracción de compuestos tiofénicos es el siguiente:

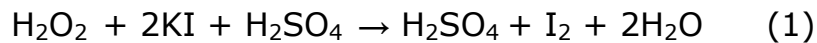


La separación de fases es primordial para que el análisis sea confiable, si hay catalizador en la fase disolvente y persiste oxidante, es posible que la reacción continúe en la muestra antes de que se realice su análisis.

Apéndice A Yodometría.

Cuando se utiliza el peróxido de hidrógeno como agente oxidante y se requiere determinar la cantidad de éste durante la reacción se utiliza un método indirecto de yodometría.

Este método se llama indirecto debido a que primero se hace reaccionar el agua oxigenada con yoduro de potasio, en ácido sulfúrico ($\text{pH} \approx 0$).



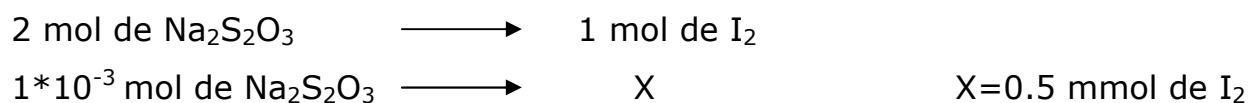
Posteriormente el yodo formado se hace reaccionar con tiosulfato de sodio de la siguiente manera:



Titulación de Peróxido de Hidrógeno.

Es necesario conocer la muestra a tomar del reactor, para que el volumen gastado de titulante no sea mayor de 10ml. De (2) tenemos que se necesitan dos moles de tiosulfato por cada mol de yodo y como sabemos la concentración del titulante, podemos calcular el número de moles que necesitamos muestrear.

Moles de tiosulfato = Concentración * Volumen = $(0.1\text{mol/L})(0.01\text{L}) = 1\text{mmol}$ tiosulfato



De la reacción 1 se tiene que por cada mol de H_2O_2 que reacciona, se obtiene 1 mol de I_2 . Se tiene la cantidad de mmol, se calculan los ml de la muestra. La densidad del agua oxigenada es 1.11g/ml y su pureza es del 30%. En esta parte es donde entra la cantidad inicial de peróxido de hidrógeno que se adiciona. Se agrega 1ml por lo tanto se calculan la milimoles presentes de H_2O_2 en toda la reacción.

$$(1.11\text{g}) * (30\%/100\%) = 0.333\text{g } \text{H}_2\text{O}_2 * (1\text{mol}/34\text{g}) = 9.7941 \text{ mmol}$$

En toda la solución se tienen 9.7941 mmol de H_2O_2 . El Peróxido de Hidrógeno se incorpora a la fase acetonitrilo, por lo que hay 30ml de acetonitrilo + 1ml de H_2O_2 el total son 31 ml.

$$(31\text{ml Mezcla}/9.79\text{mmol } \text{H}_2\text{O}_2) * (0.5\text{mmol } \text{H}_2\text{O}_2) = 1.6 \text{ ml.}$$

Teniendo el tamaño de la muestra se hace la titulación. Para realizarla se necesita:

Ácido sulfúrico diluido (1:20)

Yoduro de Potasio

Molibdato de amonio al 20% como catalizador de reacción.

Indicador de Almidón.

El titulante tiosulfato de sodio previamente valorado.

El procedimiento que se sigue durante la técnica es el siguiente:

A la muestra se agregan 15ml de H_2SO_4 diluido (1:20).

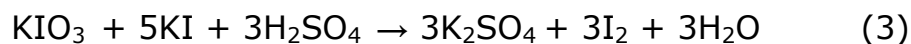
Se agrega 0.1g de yoduro de potasio (KI) disueltos en 2.5ml de agua y dos a tres gotas de molibdato de amonio al 20%.

Finalmente el yodo es titulado con la solución de tiosulfato y cuando se obtenga un color amarillo pálido, se agrega el almidón y se continúa hasta que la solución este transparente.

Titulación de la solución de tiosulfato de sodio.

Se prepara disolviendo 25g de tiosulfato de sodio completando el volumen a 1L. Se recomienda que esta solución se haga con agua hervida para eliminar el gas carbónico, y que se agregue una pequeña cantidad de carbonato de sodio anhidro (0.1g/L).

El indicador que se emplea en este método es el engrudo de almidón. Este se prepara: 0.1g de almidón y se agrega un poco de agua hasta formar una pasta homogénea la cual se diluye con 50 ml de agua hirviendo, se deja en ebullición por 3 ó 4 minutos más y se deja enfriar. Para titular esta solución se utilizará yoduro de potasio. El yodato y el yoduro de potasio reaccionan en solución sulfúrica, según la ecuación:



Para preparar la solución de yodato, se pesan con la mayor precisión 0.3567g de yodato de potasio puro y secado a 100-110° C, se disuelven en agua y el volumen se completa a 100 ml en un matraz aforado. De esta solución se miden con una pipeta 25ml y se ponen en un matraz Erlenmeyer, adicionando 1g aprox. de yoduro de potasio, y después de disuelto, se acidula con 3ml de solución de ácido sulfúrico diluido (1:10). El yodo

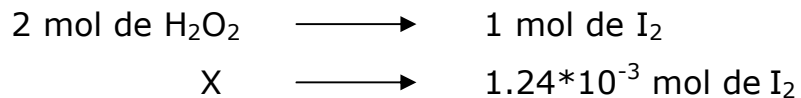
generado se titula con la solución de tiosulfato de sodio, cuando la solución adquiera un color amarillo pálido, se diluye con 200ml de agua, se agregan 2ml de solución de almidón, la mezcla tomará de un color azul rey, y se continúa titulando hasta que queda completamente transparente.

La concentración del yodato de potasio se obtiene:

$$(0.3564\text{gKIO}_3/100\text{ml}) \cdot (1\text{mol}/214\text{g}) \cdot (1000\text{mmol}/1\text{mol}) = 0.01665\text{mmol/ml}$$

$$= 0.01665\text{M}$$

En 25 ml se tienen 0.41625 mmol de yodato de potasio, y como se ve en la estequiometría (3), se pueden obtener 1.24875 mmol de I_2 . Si observamos la reacción 2, se tiene que 2 mol de tiosulfato de sodio, reaccionan con 1 mol de yodo.



Esto resulta en 2.48×10^{-3} mol. Los cuales están presentes en el volumen gastado de tiosulfato. Por lo que el valor se divide por los mililitros gastados. Los valores que se obtienen normalmente están entre 24.6 y 25 ml lo que da concentraciones de la solución de tiosulfato de 0.1M y 0.992M.

REFERENCIAS

- Aida T., Yamamoto D., Iwata M. and Sakata K. "Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel", Rev. Heteroatom Chem. Vol. 22, (2000) 241- 256
- Babich I.V. and Moulijn J.A. "Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". Fuel Vol. 82, (2003) 607-631.
- Belen´Kii, "Chemistry of organosulfur compounds". General problems. Ellis Horwood Series in Organic Chemistry. (1990),
- Cedeño L., Hernández E., Pedraza F. and Murrieta F. Catalysis Today. "Oxidative desulfurization of synthetic diesel in presence of a supported catalyst. Part I. Study of the operation conditions with vanadium catalyst" Catalysis Today, Vol. 107-108, (2005) 564-569.
- Cedeño Caero L., Martínez Abarca E. Gómez Díaz M. y Pedraza Archila F. "Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados". Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 4, (2005) 231-242.
- E.P. Reddy, R.S. Varma, J. Catalisys Today Vol. 221 (2004) 93.
- Gómez Bernal Hilda y Cedeño Caero Luis. "Solvent effects during oxidation/extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds

from fuels". International Journal of Chemical Reactor Engineering Vol.3 (2005) A28.

- J.P. Dunn, H.G. Stenger, I.E. Wachs, Catalisys Today Vol. 51 (1999) 301.
- Leticia M., Boris I. Kharisov, Nora Elizondo V. "Recuperación de V y Mo de catalizadores gastados de la industria petroquímica" ciencia UANL/ (2001) Vol. IV, No. 2, ABRIL-JUNIO
- Levy Robert E. Alkis S. Rappas "UniPure's ASR-2 Desulfurization Process Provides Cost-Effective Solution for Ultra-Low-Sulfur Refined Products" NPRA Annual Meeting in March (2001), NPRA AM-01-10
- Maron Samuel H. y Prutton Carfl F. "Principles of Physical Chemistry" The Macmillan Company. (1958) 216-227 New York.
- Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T. and Kabe T. "Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction". Energy & Fuels Vol. 14, (2000), 1232-1239.
- Satoru Murata, Kazutaka Murata, Koh Kidena, Masakatsu Nomura. "A Novel Oxidative Desulfurization System for Diesel Fuels with Molecular Oxygen in the Presence of Cobalt Catalysts and Aldehydes" Energy & Fuels, 18, (2004), 116 - 121.
- Song C. "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel". Catalisys Today Vol. 86, (2003), 211-263.

- Te Mure, Frairbridge Cair, Ring Zigniew "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid /H₂O₂ systems". *Applied Catalisys A: General* 219, (2001), 267 – 280.
- Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A. and Kabe T. "Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide". *Ap. Catal. A: General*. 253, (2003), 91-99.

Páginas de Internet:

- www.conae.gob.mx consultada por última vez el 3/07/2006.
- www.pemex.com.mx consultada por última vez el 3/07/2006.
- www.sma.df.gob.mx consultada por última vez el 3/07/2006.
- www.wikipedia.com consultada por última vez el 3/07/2006.