



---

---

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

*FACULTAD DE QUÍMICA*

Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos para  
la reducción de azufre en desulfuración oxidativa

---

---

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

**ALEJANDRO CÁRDENAS CRUZ**

MÉXICO, D.F.

2009.





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

**JURADO ASIGNADO:**

|                       |  |
|-----------------------|--|
| <b>PRESIDENTE:</b>    | <b>Profesor:</b> Rafael Herrera Najera     |
| <b>VOCAL:</b>         | <b>Profesor:</b> Luis Cedeño Caero         |
| <b>SECRETARIO:</b>    | <b>Profesor:</b> Rodolfo Ruiz Trejo        |
| <b>1er. SUPLENTE:</b> | <b>Profra:</b> Aida Gutiérrez Alejandre    |
| <b>2° SUPLENTE:</b>   | <b>Profesor:</b> Juvenal Flores de la Rosa |

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS “UNICAT”, CONJUNTO E, FACULTAD  
DE QUÍMICA**

---

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dr. Luis Cedeño Caero**

**SUSTENTANTE (S):**

---

**Alejandro Cárdenas Cruz**

## AGRADECIMIENTOS

---

Esta tesis está dedicada a las mujeres que han sido la parte más importante de mi vida y las cuáles merecen mi completo respeto y admiración, mi mamá y tías, gracias por su confianza y forma de enseñarme a vivir.

Agradezco a la vida por dejarme vivirla, agradezco mis virtudes y fracasos por el conocimiento revelado, agradezco a la UNAM y la belleza que en ella descubrí, agradezco a los profesores de la Facultad de Química por el conocimiento brindado, agradezco al Dr. Cedeño por ser un ejemplo a seguir, un académico respetable y excelente persona. Agradezco a las personas cercanas a mí por dejarme compartir con ellas mis ganas de vivir, en especial a mis amigos por tantos e innumerables momentos lustres y profanos que he disfrutado a su lado y por sobre todas las cosas agradezco a mi familia por estar conmigo en cada paso que doy.

Me siento muy agradecido con el proyecto DGAPA IN102408, PRONABES y la Asociación de Químicos e Ingenieros Químicos de las generaciones 40, 41 y 42 AC por las becas y apoyo otorgado en el transcurso de mi licenciatura y tesis.

A Cecilia Salcedo e Iván Puente Lee agradezco su tiempo y dedicación en el análisis de caracterización de muestras para esta tesis.

Agradezco a los profesores Rafael Herrera y Rodolfo Ruiz por sus observaciones y comentarios en este trabajo.

# ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| <b>RESUMEN</b>   | 1  |
| <b>CAPITULO I “ANTECEDENTES”</b>   |    |
| 1.1 Introducción   | 2  |
| 1.2 Alternativas para eliminar emisiones de azufre hacia el medio ambiente.  | 4  |
| 1.2.1 HIDROTRATAMIENTO   | 5  |
| 1.2.1.1 Fundamentos del proceso de Hidrodesulfuración (HDS)  | 5  |
| 1.2.1.2 Ventajas y desventajas de la (HDS)   | 6  |
| 1.2.2 OXIDESULFURACIÓN   | 7  |
| 1.2.2.1 Fundamentos del proceso de Oxidesulfuración (ODS)  | 7  |
| 1.2.2.2 Ventajas y desventajas de la ODS   | 11 |
| 1.3 Compuestos refractarios y reactividad en HDS y ODS.  | 11 |
| 1.4 Agente Oxidante  | 12 |
| 1.4.1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 12 |
| 1.4.2 Terbutilhidroperóxido  | 13 |
| 1.5 Soporte $\gamma$ -Alúmina  | 14 |
| 1.6 Catalizadores Sólidos empleados en ODS   | 16 |
| 1.7 Alcances   | 18 |
| 1.8 Objetivos  | 18 |
| 1.9 Hipótesis  | 19 |
| <b>CAPITULO II “METODOLOGÍA DE TRABAJO”</b>  |    |
| 2.1 Desarrollo Experimental  | 21 |
| 2.1.1 Síntesis de Catalizadores  | 21 |
| 2.1.2 Pruebas de descomposición de terbutil hidroperóxido [TBHP] y agua oxigenada (30%)                                | 25 |
| 2.1.3 Caracterización de Catalizadores   | 26 |
| Microscopia de Barrido (SEM-EDX)   | 27 |
| Difracción de rayos X (DRX)  | 27 |
| Temperatura Programada (TPR y TPO)   | 27 |
| 2.1.4 Descripción de Pruebas de Actividad en un ciclo  | 28 |
| 2.1.5 Efectos en Pruebas de Actividad en un ciclo utilizando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> o TBHP como agente oxidante | 32 |
| · Acerca del soporte ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y catalizador (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )       | 32 |
| · Sobre la actividad catalítica utilizando catalizadores:  | 32 |
| Catalizadores FeAl1, CoAl1, MnAl1 y MnAlO  | 32 |
| Catalizadores FeAl10, CoAl10 y MnAl10  | 33 |
| Catalizadores bimetálicos VMoS1, VMoS2, FeVAI, MnVAI y CoVAI   | 33 |

## CAPITULO III "RESULTADOS"

|   |    |
|---|----|
| <b>3.1 Síntesis de Catalizadores</b>  | 34 |
| Determinación de Volúmen de poros   | 34 |
| <b>3.2 Caracterización de Catalizadores</b>   | 36 |
| 3.2.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)  | 36 |
| 3.2.2 Caracterización por Difracción de Rayos X   | 39 |
| <b>3.3 Pruebas de actividad catalítica</b>  | 43 |
| 3.3.1 Pruebas de descomposición de TBHP y agua oxigenada  | 43 |
| 3.3.2 Pruebas de actividad empleando agua (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) como agente oxidante   | 46 |
| 3.3.2.1 Actividad Catalítica del soporte ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y catalizador (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )  | 46 |
| 3.3.2.2 Utilizando catalizadores con carga del 1 % y nanopartículas de MnO <sub>2</sub> (catalizadores FeAl1, CoAl1, MnAl1 y MnAlO).  | 50 |
| 3.3.2.3 Con carga del catalizador 10 % (catalizadores Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> al 10 % fase activa) | 54 |
| 3.3.2.4 Bimetálicos (VMoS1, VMoS2, FeVAI, MnVAI y CoVAI) reducidos y sin reducir.   | 58 |
| <b>"CONCLUSIONES"</b>   | 63 |
| <b>Referencias Bibliográficas</b>   | 65 |
| <b>Anexos</b>   | 68 |
| <b>A.1 Síntesis de catalizadores.</b>   | 68 |
| <b>A.2 Técnicas de valoración.</b>  | 71 |
| <b>A.3 Relaciones oxígeno-azufre.</b>   | 84 |
| <b>A.4 Cromatografía de gases</b>   | 86 |

# Resumen

---

El objetivo del trabajo fue el estudio de la actividad de catalizadores bimetalicos soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para disminuir la cantidad de azufre presente en combustible diesel mediante la técnica de desulfuración oxidativa (ODS). Se sintetizaron catalizadores con fases activas de Fe, Mn, Co y catalizadores bimetalicos de éstos con pentóxido de Vanadio utilizando la técnica de mojado incipiente. Los catalizadores fueron caracterizados con técnicas de Difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis térmico de pruebas a temperatura programada de reducción (TPR) y oxidación (TPO). La actividad catalítica fue evaluada al reaccionar una mezcla modelo de diesel que contenía los compuestos más refractarios en ODS (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) disueltos en n-hexadecano, un agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$  o TBHP) y un disolvente polar (acetonitrilo) a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  y presión atmosférica en un reactor por lotes (Batch). El avance de reacción fue observado en 15, 30 y 60 minutos, mediante análisis cromatográfico, indicando la cantidad extraída y removida de DBT's y la producción de sulfonas. La descomposición del agente oxidante fue evaluada con las técnicas de yodometría y permanganometría. El análisis del avance de reacción mostró que los catalizadores con una fase activa no muestran actividad considerable, mientras que los bimetalicos, debido a la incorporación de pentóxido de Vanadio, presentan la mayor actividad, además de que el mejor agente oxidante para nuestro caso fue el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Basado en los resultados del estudio, se concluye que catalizadores bimetalicos reducidos ( $\text{VMoS}_2_{\text{red}}$ ) presentan la mejor producción de sulfonas.



# CAPÍTULO I

## “Antecedentes”

---

### 1.1 Introducción

La cantidad de azufre en el petróleo va de 1000 hasta 30000 ppm. Con lo cual uno de los mayores problemas ambientales como es la producción de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), nitrógeno y partículas suspendidas se vuelve significativo al quemar los combustibles del transporte.

La cantidad del azufre que es emitido al aire, como dióxido de azufre, es casi la misma cantidad de azufre presente en el combustible. Los óxidos de azufre perjudican el sistema respiratorio, especialmente a personas que sufren de asma y bronquitis crónica. Los efectos de los óxidos de azufre empeoran cuando el dióxido de azufre se combina con partículas o humedad del aire. Los compuestos de azufre son responsables de algunos efectos sobre el bienestar, el de mayor preocupación es la contribución de óxidos de azufre a la formación de lluvia ácida que puede perjudicar la vida acuática, la vida silvestre e incluso a los materiales de construcción.

Restricciones ambientales con respecto a la calidad de combustibles para transportes y emisiones procedentes de refinerías son actualmente las cuestiones más importantes, así como las más costosas por satisfacer, en la industria del petróleo, teniendo en cuenta que gasolina, diesel y combustibles fósiles, representan un 75-80% de los productos en una refinería.

La investigación de combustibles limpios incluyendo la desulfuración y dearomatización son una parte importante de los estudios de catálisis ambiental en todo el mundo. Aunque la industria de refinación del petróleo está muy avanzada, los requerimientos de la composición de los combustibles tienen que adecuarse a las legislaciones ambientales y a los cambios en los diseños de los motores. Actualmente se procesa petróleo más pesado, por lo que han surgido nuevas tecnologías para cumplir con las regulaciones



ambientales referentes al contenido de S, ya que los procesos convencionales no han podido cumplir con los límites impuestos.

El objetivo primordial de la reglamentación recientemente propuesta por el Consejo Central de Medio Ambiente en Japón, la directiva del parlamento y la agencia de protección ambiental (EPA) ley del aire limpio (nivel 2) es reducir el contenido de azufre en combustibles fósiles, para reducir efectos negativos a la salud y ambientales causada por emisiones de gases en vehículos motores.

En la década pasada, muchas ciudades han hecho cambios importantes en la regulación ambiental para combustibles fósiles. El contenido de azufre en diesel permitido en Japón fue recortado drásticamente de 2000 ppm en 1992 a 500 ppm en 1997, después a 50 ppm en 2004, y en 2007 a 10 ppm. Esta situación es similar en Europa y Norteamérica, los reglamentos para han reducido el contenido de azufre en diesel de 350 ppm en 2003 a 50 ppm en 2005, y después a 10 ppm en 2007, mientras que en Estados Unidos el contenido de azufre en gasolinas bajó de 300 ppm en 2004 a 15 ppm en 2006.

Es probable que estas restricciones sean aun más severas en un futuro cercano ya que en los próximos 5 o 10 años se busca eliminar totalmente el contenido azufre en combustibles. Por lo que existe una gran necesidad por la implementación de nuevos métodos para reducir el azufre en aceites combustibles y satisfacer las nuevas legislaciones ambientales.

La hidrodesulfuración (HDS) es el tratamiento más común para remover compuestos azufrados procedentes de destilados del petróleo. Sin embargo, grandes inversiones en instalaciones adicionales serían necesarias para lograr estos nuevos objetivos. Por ejemplo, la industria de refinería en Japón invirtió \$2-4 billones de dólares para cumplir con la nueva legislación ambiental y producir combustibles con un contenido de azufre de 10 ppm. Además, los catalizadores más recientes para HDS no producen combustibles con un contenido de azufre debajo de 5 ppm. Todas estas consideraciones sugieren estudios en el desarrollo de nuevos catalizadores, mejora de equipos, procesos y nuevas alternativas a la HDS, la oxidesulfuración (ODS). (Eika W. QIAN, 2008).

## 1.2 Alternativas para eliminar emisiones de azufre hacia el medio ambiente.

**Hidrodesulfuración (HDS):** El proceso de (HDS) proporciona una solución al problema, ya que mantiene estructuras químicas similares a las de los reactivos y cumple las expectativas para eliminar azufre con uso de hidrógeno y catalizador. Para producir diesel con ultra bajo contenido de azufre, se ha adoptado una HDS profunda, la cual requiere que se lleve a cabo en condiciones de operación más severas, incluyendo altas temperaturas (250-375°C), altas presiones de hidrógeno (0.5-20 MPa), catalizadores más activos y altos tiempos de residencia.

**Oxidesulfuración** o desulfuración oxidativa (**ODS**): La ODS produce compuestos oxidados que pueden ser separados físicamente y pueden ser fácilmente procesados. Los compuestos azufrados son conocidos por ser ligeramente más polares que los hidrocarburos de estructura similar. Por ejemplo, los compuestos azufrados oxidados como las sulfonas o los sulfóxidos, substancialmente más polares que los sulfuros precursores. Esto permite una remoción selectiva de compuestos azufrados de los hidrocarburos, mediante un proceso combinado de oxidación selectiva y extracción con un disolvente o adsorción con un sólido.

**Biodesulfuración:** El fluido a tratar se pone en contacto con una solución acuosa básica en la que se cultivan bacterias que, alteradas mediante ingeniería genética pueden reducir a los compuestos sulfurados presentes en el fluido a azufre elemental. (Rodas y col., 2003).

**Reducción catalítica:** Los gases de combustión o de gasificación se pasan a través de un lecho catalítico fijo o móvil, donde el sulfuro de hidrógeno o el dióxido de azufre presentes en dichos gases, se oxidan respectivamente a sulfuros metálicos o sulfatos, donde posteriormente se pueden reducir a azufre elemental por el proceso Clauss. (Rodas y col., 2003).

De las técnicas descritas anteriormente la HDS y ODS, son las más atractivas para mejoras en la industria petroquímica ya que las restantes no son

aplicables a los combustibles desde su procesamiento sino después, aunque la biodesulfuración puede ser aplicada desde la obtención de combustibles sin embargo hasta ahora no se puede pensar en un proceso a escala pues las grandes cantidades de producción de combustibles aún no podría tratarse con la poca implementación de bioreactores con las bacterias necesarias, además de hacer un proceso muy lento.

## 1.2.1 HIDROTRATAMIENTO

### 1.2.1.1 Fundamentos del proceso de Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS es un proceso de refinación cuyo objetivo principal es la remoción de contaminantes tales como azufre, nitrógeno, entre otros. Se aplica a diversas fracciones del petróleo, tales como nafta, turbosina, kerosina, diesel y carga a unidades FCC. Las reacciones de HDS ocurren en una atmósfera rica en hidrógeno, a temperaturas de 270 °C a 375°C, presión de 20 a 56 kg/cm<sup>2</sup> y espacios de velocidad de 2 a 6 h<sup>-1</sup>.

El proceso se lleva principalmente en tres etapas: la preparación de la carga, la sección de reacción y la sección del fraccionamiento.

- *Preparación de carga:* La carga combinada alcanza las condiciones de temperatura y presión adecuadas para que ocurran las reacciones del proceso. Incluye precalentadores, calentador, bombas y tanque de balance.
- *Sección de reacción:* Es el corazón de la planta, en el reactor HDS se llevan a cabo las reacciones del proceso.
- *Sección de fraccionamiento:* El producto principal es separado de los productos secundarios. Consta de torres de estabilización, agotamiento, cambiadores y bombas.



Para lograr una desulfuración profunda es necesario alimentar grandes flujos de hidrógeno de muy alta pureza.

En la HDS se llevan a cabo reacciones de desulfuración, de eliminación de nitrógeno, saturación de aromáticos, hidrodeseintegraciones, saturación de olefinas, desoxigenación, hidrodese mineralización y reacciones de carbonización.

### 1.2.1.2 Ventajas y desventajas de la (HDS)

La HDS es el medio mayormente usado para desulfurar los combustibles, entre sus ventajas esta el obtener buenos resultados bajando los contenidos de azufre hasta menos de 30 ppm, así como llevar a cabo otros tratamientos benéficos como la desnitrificación y otras reacciones.

Sin embargo es esperado que la HDS profunda tenga efectos negativos, como la reducción de vida del catalizador, elevado consumo de hidrógeno y altos porcentajes de pérdida en rendimiento líquido, resultando en altos costos de operación. Entonces el proceso de HDS profunda no es económico, debido a la alta presión de hidrogeno necesaria para la cinética y estabilidad del catalizador. Además los compuestos benzotiofénicos son muy refractarios a la HDS, especialmente el 4,6-DMDBT, que resulta en una dificultad significativa para alcanzar el bajo porcentaje requerido de contenido de S. Para eliminar los indeseables compuestos azufrados o para convertirlos en formas más inocuas, varios procesos alternativos a la HDS podrían ser empleados. Por ejemplo, la extracción física con un líquido, la adsorción selectiva, procesos microbianos reductivos y oxidativos, o la oxidación catalítica. Dado que la remoción total de los sulfuros puede ser muy costosa y producir altas emisiones de CO<sub>2</sub>, la opción más efectiva para la ultra baja desulfuración debe elegirse adecuadamente. En este sentido, las tecnologías que no usan hidrógeno son consideradas las más atractivas para obtener altos niveles de remoción de sulfuros, por cambio en el punto de ebullición de

los compuestos de azufre, o separándolos por una combinación de procesos de extracción y/o descomposición por oxidación selectiva.

## 1.2.2 OXIDESULFURACIÓN

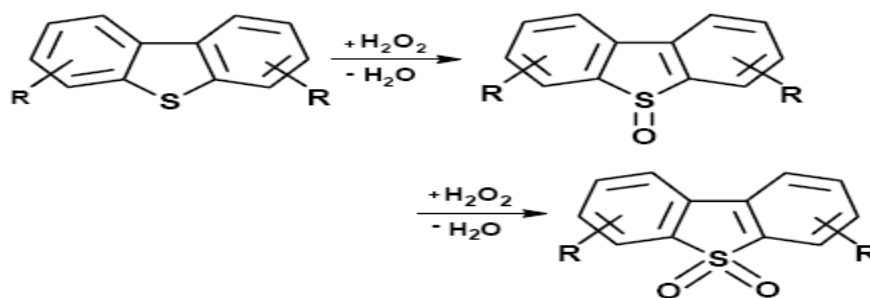
### 1.2.2.1 Fundamentos del proceso de Oxidesulfuración (ODS)

Una de las alternativas para la eliminación de azufre en combustibles fósiles son los denominados procesos de desulfuración oxidativa (ODS), en los cuáles se oxidan los compuestos de azufre presente en los combustibles líquidos de manera económica y suficientemente selectiva, incrementando así su polaridad y peso molecular para facilitar así su posterior separación por extracción o destilación.

El proceso de ODS de combustibles es una tecnología en la que se pueden remover los compuestos benzotiofénicos más refractarios del proceso de hidrotratamiento, tales compuestos son el dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Los compuestos benzotiofénicos son polares, por lo que si se agrega un disolvente no miscible en el combustible y se ponen en contacto adecuado las dos fases, por diferencia de interacciones moleculares, estos pasarán de la fase combustible a la polar. Ahora bien, si se agrega un agente oxidante en presencia de catalizadores adecuados al sistema, estos oxidarán los compuestos benzotiofénicos convirtiéndolos a su sulfona correspondiente. Cabe señalar que la reacción de oxidación sólo ocurre en la fase disolvente, pues el agente oxidante sólo es miscible en la misma.

Los compuestos benzotiofénicos se oxidan fácilmente a su correspondiente sulfóxido o sulfona, con agentes oxidantes como: los peroxiácidos, alquil hidroperóxido y  $H_2O_2$ , siendo el peróxido de hidrógeno el más utilizado.

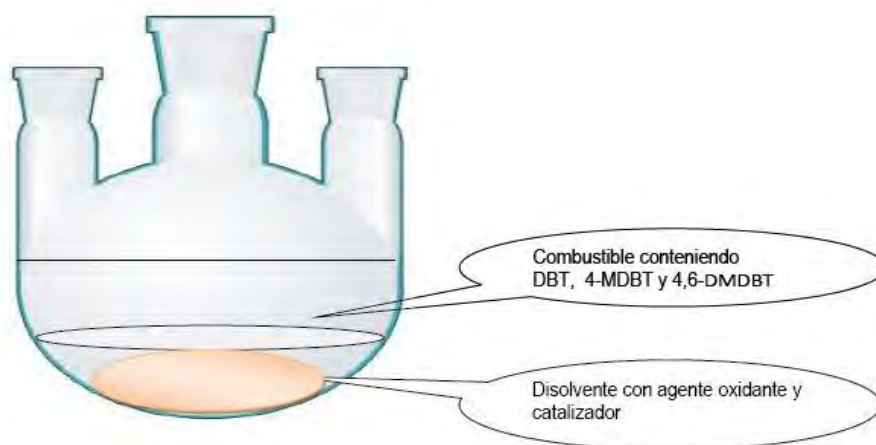


**Figura 1.1. Esquema de oxidación de compuestos organoazufrados**

De esta manera las etapas en el proceso de una ODS son las siguientes:

1. Se tiene un combustible que contiene compuestos azufrados tales como DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en un reactor al que se le agrega un disolvente polar aprótico, un agente oxidante y el catalizador adecuado, obteniéndose un sistema heterogéneo de tres fases: sólido-líquido-líquido.
2. Mediante un contacto adecuado entre las fases líquidas, el disolvente polar aprótico inicia la extracción de los compuestos benzotiofénicos por tener interacciones intermoleculares más adecuadas que la fase combustible en cuanto a polaridad se refiere, ya que los compuestos benzotiofénicos presentan momentos dipolares que los hacen más solubles en la fase disolvente que en la fase combustible.
3. El agente oxidante agregado en presencia de un catalizador oxida los compuestos benzotiofénicos presentes en la fase disolvente convirtiéndolos a su sulfona correspondiente.
4. El proceso de extracción-oxidación se realiza simultáneamente hasta llegar a un punto de estabilidad o equilibrio en el que ya es muy difícil extraer más compuestos benzotiofénicos de la fase combustible a la fase

disolvente así como oxidar los compuestos benzotiofénicos presentes en la fase disolvente que no han sido oxidados.



**Figura 1.2. Esquema que indica las fases presentes en la reacción.**

La extracción de los compuestos de azufre se logra en pocos minutos (menos de 10 min. a 60°C), por lo que se considera que el paso determinante es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados. Sin embargo, la cantidad extraída debe determinar el alcance de la reacción, de tal forma que si ésta se incrementa sería posible aumentar la eficiencia del proceso de ODS. De esta manera, si primero se hace una extracción exhaustiva y después la oxidación (con separación de fases), se podría demostrar la hipótesis anterior. Por otro lado, si se incrementa el tiempo de la etapa de extracción (sin separación física de fases) para garantizar condiciones cercanas al equilibrio, y considerando que la mayor cantidad de compuestos organoazufrados se encuentra en el disolvente, se espera que la producción de sulfonas sea mayor y la rapidez de reacción en los primeros minutos se incremente.

Un factor importante en el proceso de ODS es el disolvente de extracción. En un estudio previo (Gomez y *col.*, 2005) se seleccionó al acetonitrilo y butirolactona como los mejores disolventes para el proceso. Aunque con ambos la remoción total de organoazufrados fue similar; con acetonitrilo se obtuvo una mayor oxidación a sulfonas y con butirolactona el proceso

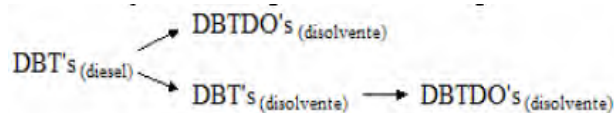
de extracción se ve favorecido. Por lo que, dependiendo del solvente a utilizar se puede favorecer una etapa sobre la otra.

Otro aspecto importante es la temperatura, a 60°C, la gran disminución de los DBT's en la fase disolvente, así como los perfiles de producción de sulfonas muestran que el sistema puede ser representado por un proceso consecutivo (Gomez y col., 2006):



**Figura 1.3. Esquema de reacción de un proceso consecutivo.**

Mientras que a 30°C, las altas velocidades iniciales de reacción, así como los bajos perfiles de extracción indican que la reacción ocurre no sólo en el disolvente, sino posiblemente también en la interfase. Por lo que a temperaturas bajas, el sistema se asemeja a un esquema en serie-paralelo:



**Figura 1.4. Esquema de reacción serie paralelo de DBT's.**

Los agentes oxidantes más usados para la ODS son peróxido de hidrógeno, perácidos, hidroperácidos u ozono. El oxidante más común es peróxido de hidrógeno, generalmente en compañía de ácido fórmico. Sin embargo la reacción puede llevarse a cabo en un medio no ácido, en presencia de catalizadores de tungsteno, molibdeno o vanadio, soportados en silicatos, zeolitas, mallas moleculares o materiales mesoporosos o catalizadores soportados de MoO<sub>3</sub>, NiMo, CoMo, CrO<sub>3</sub> o WO<sub>3</sub> soportados en alúmina.





### 1.2.2.2 Ventajas y desventajas de la ODS

Es evidente las grandes ventajas del proceso de ODS, como son; la baja temperatura y presión de reacción, y que no es requerido uso del costoso hidrógeno, además de que los compuestos más refractarios en HDS son fácilmente convertidos por oxidación. Recientemente UOP y EniTecnologie reportaron los beneficios económicos de la implementación del proceso de ODS para producir diesel con contenidos cercanos a cero azufre. Por lo tanto, la ODS tiene un gran potencial como un proceso complementario al tradicional de HDS, en la producción de combustibles desulfurados.

## 1.3 Compuestos refractarios y reactividad en HDS y ODS.

Dibenzotiofeno (DBT), 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetil dibenzotiofeno(4,6-DMDBT), son compuestos refractarios típicos del diesel y otros combustibles.

Es sabido que en la HDS la reactividad de éstos DBT's decrece dramáticamente con los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 debido al impedimento estérico. Otsuki y col. [2000] reportaron el siguiente orden de reactividad para la oxidación de compuestos azufrados en un sistema  $H_2O_2$ /ácido fórmico: **metilfenilsulfuro > tiofenol > difenilsulfuro > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT > tiofenos**. Esta tendencia confirma que los compuestos azufrados, refractarios en el proceso de HDS, son más reactivos en la reacción de oxidación. Sin embargo otros estudios muestran importantes diferencias, para el sistema de polioxometalato/ $H_2O_2$  la reactividad decrece en el siguiente orden: **DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT**, el cual es el mismo que para HDS. El hecho de que la reactividad sea diferente para los sistemas anteriores, sugiere que el tamaño molecular del catalizador es importante. En presencia de un catalizador sólido ( $Mo/Al_2O_3$ ) el orden de reactividad es muy diferente: **DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT >> BT**.

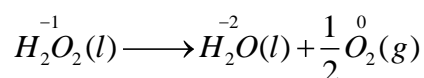
Dado las diferencias en ODS obtenidas, es el propósito de este trabajo examinar el efecto de diferentes parámetros como la temperatura, el disolvente y la cantidad de agente oxidante, sobre la cinética de ODS de un diesel modelo usando un catalizador de óxido de vanadio y peróxido de hidrógeno. Además de obtener información, sobre la utilidad de la ODS para la transformación selectiva de organoazufrados, para la obtención de diesel con ultra bajo contenido de azufre.

## 1.4 Agente Oxidante

### 1.4.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Se utiliza como agente oxidante debido a su bajo costo y disponibilidad comercial principalmente.

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es muy inestable presentándose la dismutación. Una reacción de dismutación es un tipo especial de reacción redox. En una reacción de dismutación, un mismo elemento en un estado de oxidación se oxida y reduce al mismo tiempo. En este tipo de reacciones, hay un elemento que puede tener por lo menos tres estados de oxidación. En la dismutación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el oxígeno pasa por los estados de oxidación -1 en el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, -2 con el H<sub>2</sub>O y 0 en el O<sub>2</sub>. En la figura 1.5. se muestra la reacción de dismutación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

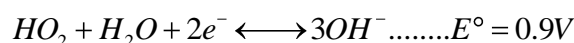
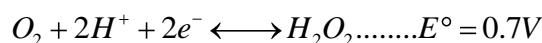
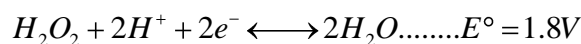


**Figura 1.5. Reacción de dismutación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Aunque la dismutación es termodinámicamente espontánea, desde el punto de vista cinético es muy lenta (tiene una energía de activación muy elevada). Sin embargo, si los iones de metales de transición, metales o incluso sangre entra en contacto con el peróxido, estos pueden catalizar su descomposición.

Quando el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se pone en contacto con sustancias flamables como madera, papel, algodón o aceite pueden ocurrir igniciones espontáneas. Si se mezcla sin control con disolventes orgánicos como alcoholes, cetonas, aldehídos así como metaloides, platino, hierro, oro, plata, cromo, sales metálicas u óxidos metálicos pueden ocurrir explosiones. Por esa razón generalmente el H<sub>2</sub>O se transporta diluido en agua y libre de contaminantes.

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede actuar como un oxidante fuerte tanto en disoluciones básicas como ácidas. Esto se puede explicar debido a la química redox del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solución acuosa (ver figura 1.6., donde E° es el potencial de oxidación).



**Figura 1.6. Química redox de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solución acuosa**

Las disoluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% en peso se emplean ampliamente como oxidantes. Las oxidaciones en medio ácido con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generalmente son lentas, mientras que en medio básico son rápidas.

### 1.4.2 Terbutilhidroperóxido

Los peróxidos orgánicos son poderosos agentes oxidantes liberando oxígeno. Son ampliamente utilizados como iniciadores, catalizadores y agente reticulante para el proceso de polimerización en la industria de fabricación de plásticos y como intermediarios químicos, agentes de blanqueo, secado y limpieza. También se usan como antisépticos, desinfectantes y germicidas para cosméticos, detergentes, pasta de dientes y productos farmacéuticos.

TBHP tiene una alta estabilidad térmica en comparación con otros peróxidos orgánicos. Se descompone rápidamente, originando peligro de incendio y explosión. Reacciona violentamente con sustancias

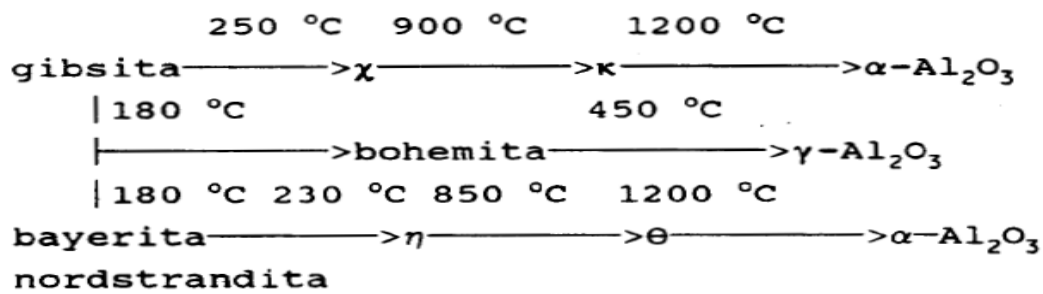
incompatibles (ácidos, bases, agentes reductores y metales pesados) o fuentes de ignición. Se debe almacenar en un lugar seco y refrigerado (<27°C recomendado o 38°C max). Se trata de una útil fuente de oxidación selectiva en presencia de catalizadores de metales de transición. Oxida compuestos de azufre a derivados solubles para ser removidos en la refinación de petróleo.

## 1.5 Soporte $\gamma$ -Alúmina

Alúmina es el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de las arcillas y los barnices, impartiendo resistencia y aumentando su temperatura de maduración. El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón, y de esmeril. Ciertas piedras preciosas, como el rubí, el zafiro, son formas de alúmina coloreadas por indicios de óxidos de metales pesados.

La alúmina es un soporte utilizado ampliamente en la industria de catalizadores debido a que es barato, estable estructuralmente y puede ser preparado con una vasta variedad de tamaños de poro. Además el material se encuentra disponible en un amplio intervalo de áreas específicas.

Las alúminas u óxidos de aluminio se preparan por deshidratación de varias clases de hidróxidos de aluminio. La deshidratación parcial produce compuestos con fórmula base  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$  y  $0 < X < 1$ , los cuales generalmente son de baja cristalinidad. Estos materiales se han utilizado como soportes catalíticos. Hay seis fases principales de la alúmina, designadas con las letras griegas:  $\chi$  (chi),  $\kappa$  (kapa),  $\eta$  (eta),  $\theta$  (teta),  $\delta$  (delta) y  $\gamma$  (gama). La naturaleza del producto de la calcinación depende del hidróxido precursor (gibbsite, bohemita y otros) y del tratamiento térmico empleado, así por ejemplo las alúminas  $\chi$  y  $\kappa$  son productos de la descomposición de la gibbsite. Las alúminas de la serie  $\gamma$  se obtienen de la descomposición de los hidróxidos bayerita, nordstrandita y bohemita, y pueden ser divididos en un grupo de baja temperatura ( $\gamma$  y  $\eta$ -alúmina) y un grupo de alta temperatura ( $\delta$  y  $\theta$ -alúmina). El proceso de deshidratación en aire se representa en la figura 1.7.:



**Figura 1.7. Proceso de deshidratación en aire de hidróxidos de Aluminio**

En vacío los tres hidróxidos se descomponen a bajas temperaturas en un producto casi amorfo ( $\sigma$ -alúmina), el cual, a altas temperaturas, cambia a  $\gamma$  o a  $\eta$ -alúmina, y posteriormente a  $\theta$ -alúmina. La trayectoria para la formación de  $\gamma$ -alúmina a partir de la gibsita vía bohemita se favorece por el uso de una velocidad de calentamiento rápida, aire húmedo, y en presencia de grandes cantidades de álcali. (B.C. Lippens y col.).

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (gamma-alúmina) es la de mayor interés debido a su alta área específica y relativa estabilidad térmica (útil para reacciones catalíticas). Se considera que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es amorfa debido a que se ha encontrado por difracción de rayos X en este material reflexiones de corto alcance, lo que muestra una ausencia de cristalinidad en su estructura. Por su parte, la  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  debido a su acidez, mayor a la de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se ha utilizado en procesos como reformación catalítica. Ambas alúminas ( $\eta$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) tienen formas cristalográficas similares al de una espinela. Las espinelas son óxidos con fórmula ideal  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , una espinela se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto donde los oxígenos están ligados tanto a los iones A (ocupando la octava parte de las posiciones tetraédricas) como a las iones B (ocupando la mitad de las posiciones octaédricas). Etimológicamente, la palabra espinela viene del latín spina, espina, dando alusión probablemente a la forma puntiaguda de los cristales.

Una espinela ideal tiene una relación atómica metal-oxígeno (3:4), sin embargo, en la Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se observa que la relación es (2:3), por lo tanto

no es posible obtener una espinela ideal a partir solamente de Al y O de manera natural. Tanto en  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hay posiciones de espacios de metal vacantes, lo que provoca el desorden y la distorsión en la estructura. Sin embargo, este desorden es probablemente la razón por la que se pueden lograr buenas interacciones entre varios cationes pesados metálicos con la superficie de la Alúmina.

Además se sabe que la estructura de la alúmina hay 6 grupos hidroxilos (OH-) o átomos de oxígeno dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro.

## 1.6 Catalizadores Sólidos empleados en ODS

Los metales de transición Fe, Ni, Pt, Pd, etc. son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis). Esto se debe a que esas moléculas interaccionan fácilmente con la superficie de esos metales.

Los óxidos (NiO, ZnO) son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interaccionan con el oxígeno y los hidrocarburos en su superficie. Generalmente los óxidos son muy poco utilizados en hidrogenación porque durante la reacción se reducen para dar metal ( $ZnO + H_2 \longrightarrow Zn + H_2O$ ). Los sulfuros se caracterizan por catalizar reacciones de moléculas conteniendo azufre; si por ejemplo se usan óxidos para estas reacciones, éstos fácilmente se sulfuran ( **$NiO + H_2S \longrightarrow NiS + H_2O$** ).

Existe una clase especial de óxidos como la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la sílice (SiO<sub>2</sub>) y la magnesia (MgO), los cuales no interaccionan mucho con el oxígeno y son, por lo tanto, malos catalizadores de oxidación. Sin embargo, estos óxidos interaccionan fácilmente con el agua y son muy buenos catalizadores de deshidratación.

Loaiza., y col (2006) muestran un estudio con catalizadores de Hierro y Cobalto soportados en sílice donde existe una fuerte interacción molecular metal

soporte, dándole ciertas propiedades catalíticas. También se han realizado estudios con Fe soportado en titanía estableciendo fuertes interacciones metal-soporte provocando cambios en la actividad catalítica (Tauster et.al. 1987).

Delgado M., y col., (2008) realizaron un estudio con nanopartículas de óxidos de Manganeso y encontraron que partiendo de ciertos reactivos y realizando un proceso de precipitación y posteriormente calcinación, se desarrollaban nanopartículas las cuáles descomponían al agua oxigenada.

Sampanthar J., y col (2005) han encontrado que óxidos de Manganeso y/o Cobalto soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  son efectivos en la oxidación de azufre presente en diesel a sus respectivas sulfonas en un rango de temperatura de 130-200°C y presión atmosférica. Las sulfonas son removidas por extracción con un disolvente polar. Además se muestra que los compuestos más refractarios de azufre en la HDS de diesel son más reactivos en oxidación.

En la *Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)* se estudia el sistema ODS con la finalidad de establecer una alternativa al problema de la contaminación ambiental debida al alto contenido de azufre en combustibles derivados del petróleo. Sin embargo es necesario profundizar en la investigación fundamental, para ahondar en el estudio de los materiales catalíticos y establecer todas las variables que afectan su desempeño. Dentro de las formulaciones catalíticas estudiadas, los catalizadores de vanadio muestran alta actividad catalítica, pero cuando se usa peróxido de hidrógeno como oxidante éste produce agua la cual afecta a los materiales hidrofílicos, por lo que se han evaluado nuevos materiales que pueden ser empleados como catalizadores hidrofóbos. (Palomeque y col., 2002; Bhaumik y col., 2000; Cedeño y col., 2004 y 2005).

Para mejorar el catalizador de ODS se puede modificar uno o varios de sus componentes: fase activa, soporte, por lo que en este estudio se propone estudiar nuevos catalizadores con diferentes fases activas soportadas en Alúmina como el hierro, cobalto, manganeso y Molibdeno entre otros, con la finalidad de obtener resultados que satisfagan las nuevas legislaciones ambientales, principalmente y tratar de optimizar el proceso de ODS.



## 1.7 Alcances

Actualmente, existen compañías que ofrecen la tecnología para la desulfuración de combustibles, sin embargo, se debe considerar que:

- Las tecnologías que se ofrecen están diseñadas para cargas con un contenido de compuestos organoazufrados diferente al que se tiene en los combustibles que se produce en el país.
- A partir de los resultados preliminares obtenidos, se puede inferir la posibilidad de obtener un sistema catalítico con una actividad mayor a la que presentan actualmente estos procesos.
- Las tecnologías que por el momento se ofrecen son susceptibles a tener mejoras. En el caso de tener que implementar estas tecnologías, se requiere conocer ampliamente el sistema de oxidación-extracción y las variables de las que depende. Dado que se ahondará en los aspectos fundamentales del proceso, a lo largo de éste, se adquirirá la experiencia y el conocimiento necesario del proceso de oxidesulfuración.
- Los catalizadores sólidos a desarrollar en este proyecto, sí presentan alta actividad catalítica requerirán de tiempos de residencia muy cortos o altos espacio-velocidad (LHSV), lo cual minimizará el uso de reactivos y de productos indeseables, obteniendo como resultado un proceso más limpio que cumpla con las expectativas ecológicas futuras.

## 1.8 Objetivos

El objetivo general es estudiar la actividad de nuevos catalizadores bimetálicos soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la disminución de compuestos azufrados en diesel mediante el proceso de desulfuración Oxidativa (ODS).

Como objetivos específicos:

- Sintetizar y caracterizar catalizadores de Fe, Mn, Co y bimetálicos con V soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



- Evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de ODS de dibenzotiofenos.
- Realizar un estudio comparativo de las propiedades catalíticas entre catalizadores con una sola fase activa y bimetálicos.
- Analizar la influencia de la incorporación de más de una fase activa en la actividad de los catalizadores.
- Evaluar el efecto de la cantidad de fase activa presente en el soporte.
- Determinar el efecto del agente oxidante (TBHP o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.
- Evaluar la influencia de las especies oxidadas y reducidas de Vanadio presente en los catalizadores bimetálicos.

## 1.9 Hipótesis

De acuerdo a estudios previos y a referencias bibliográficas encontradas:

- La oxidación de los compuestos de azufre, así como la extracción de las sulfonas se llevan a cabo a condiciones suaves: temperaturas menores a 100°C y presión atmosférica.
- El mejor agente oxidante es el Peróxido de Hidrógeno.
- Los procesos de oxidación-extracción de compuestos sulfurados están determinados principalmente por el catalizador utilizado.
- Los óxidos Manganese tienen altas propiedades catalíticas en reacciones de descomposición de agua oxigenada, por lo que esta fase puede ser activa en ODS.
- La actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos será mayor debido a la presencia de óxidos de Vanadio.
- Los catalizadores que contengan especies reducidas de Vanadio presentarán mayor actividad catalítica en comparación con los que tengan especies oxidadas de V, debido a que las especies de V con estado de oxidación menor a 5 son más activas.



En general, en el trabajo las preguntas a resolver serán:

- ¿Cuál es el mejor método de síntesis de catalizadores soportados en  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)?
- ¿Qué tan importante es la interacción entre la fase activa y el soporte?
- ¿Para qué sirven las técnicas fisicoquímicas que muestran la caracterización de los materiales catalíticos?
- ¿Cómo funciona la extracción selectiva líquido-líquido para compuestos presentes en el diesel?
- ¿Cuál es la actividad de los nuevos materiales catalíticos?



# CAPÍTULO II

## “Metodología de trabajo”

---

*En este apartado describiremos la preparación de los catalizadores, las pruebas de caracterización de los mismos y las respectivas pruebas de actividad catalítica en un ciclo con los agentes oxidantes.*

### 2.1 Desarrollo Experimental

#### 2.1.1 Síntesis de Catalizadores

##### ∴ **Determinación de Volumen de poros para $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Los catalizadores se prepararon utilizando como soporte alúmina en polvo.

Al soporte se le determinó previamente el volumen de poros, este es el volumen máximo que puede retener una cierta cantidad de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), posteriormente este valor se utilizó para determinar la cantidad de fase activa a impregnar.

Nota: La fase activa  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  no es totalmente inerte, por sí sola presenta mínima actividad.

La síntesis de catalizadores se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas:

#### **1. *Dispersión térmica y Método del mojado incipiente para catalizador de Fe, Mn, Co, Mo y/o V sobre $\gamma$ -alúmina en polvo***

El método de mojado incipiente requiere conocer el volumen de poros del soporte con el objeto de ajustar la concentración de la disolución precursora en función de la cantidad de fase activa que se desee introducir en el soporte. La solución precursora de catalizador se añade gota a gota hasta dar lugar a la formación de una fina película de líquido

indicando que el volumen de poros está lleno, posteriormente se deja madurar para homogenizar, aproximadamente 24 horas, y se seca a 100 °C, para eliminar el disolvente del catalizador. Esta técnica produce en general buena dispersión y una distribución de tamaño de partícula homogénea.

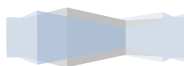
El método de Dispersión Térmica (*Thermal Spreading*) consiste en mezclar tanto el soporte ( $\gamma$ -alúmina) como la fase activa (Fe, Mn, Co) en cantidades conocidas y según la relación que se quiera obtener, se muelen y mezclan los compuestos para después ser calcinados a una temperatura específica, de acuerdo a estudios previos (Weckhusen y col. 2003) 500°C es la temperatura de calcinación adecuada para obtener una buena dispersión de  $V_2O_5$ .

Para la preparación de los catalizadores bimetálicos, se tomaron como referencia los catalizadores previos con fase activa (Co,Fe,Mn) al 10% peso y a cada uno de ellos se les agregó 10% peso de  $V_2O_5$  y se llevó a cabo la misma metodología que con los casos anteriores, para finalmente obtener catalizadores bimetálicos CoV, MnV y FeV soportados en alúmina.

Cabe mencionar que los catalizadores bimetálicos de VMo / $\gamma$ -alúmina ya estaban preparados previamente (Becerra H. J. 2006) y se proporcionó una pequeña cantidad para realizar las pruebas de actividad.

## **2. Precipitación; catalizador de nanopartículas de óxido de Manganeso**

Esta técnica es la misma que la utilizada para la preparación de nanoestructuras de NiO descrita por [Xiang et. al., (2002)], la cual consiste en agregar  $Mn(NO_3)_2$  a cierta velocidad sobre  $NH_4OH$ , donde se obtendrá un precipitado el cuál será secado y calcinado a una temperatura de 300 °C para obtener finalmente las nanopartículas.



La síntesis de este catalizador consiste en preparar 250ml. de una solución 0.3 M de  $Mn(NO_3)_2$  la cuál será añadida con ayuda de una bureta a una velocidad promedio de 5ml./min; y a una temperatura de 55 °C, a 500 ml. de  $NH_4OH$  0.2M, de lo anterior se obtendrá un precipitado, el cuál será lavado varias veces con agua desionizada y secado en una estufa a 100 °C toda una noche. Después se calcinará durante 5 horas en una mufla a una temperatura de 300°C.

Los cálculos que indican las cantidades necesarias para la preparación de los catalizadores se encuentran en el anexo A.1 de este trabajo.

**Tabla 2.1** Catalizadores sintetizados mediante la técnica de mojado incipiente.

| Nombre del catalizador | Observaciones  |
|------------------------|--|
| <b>FeAl1</b>           | <i>Catalizador de Hierro al 1 % soportado sobre <math>\gamma-Al_2O_3</math> (<math>Fe/\gamma-Al_2O_3</math>)</i>                   |
| <b>FeAl10</b>          | <i>catalizador de Hierro al 10 % soportado sobre <math>\gamma-Al_2O_3</math> (<math>Fe/\gamma-Al_2O_3</math>)</i>                  |
| <b>MnAl1</b>           | <i>Catalizador de Manganeso al 1 % soportado sobre <math>\gamma-Al_2O_3</math> (<math>Mn/\gamma-Al_2O_3</math>)</i>                |
| <b>MnAl10</b>          | <i>catalizador de Manganeso al 10 % soportado sobre <math>\gamma-Al_2O_3</math> (<math>Mn/\gamma-Al_2O_3</math>)</i>               |
| <b>CoAl1</b>           | <i>Catalizador con un contenido de Cobalto al 1 % soportado sobre <math>\gamma-Al_2O_3</math> (<math>Co/\gamma-Al_2O_3</math>)</i> |

|               |   |
|---------------|---|
| <b>CoAl10</b> | Catalizador con un contenido de Cobalto al 10 % soportado sobre $\gamma$ $Al_2O_3$ ( $Co/\gamma-Al_2O_3$ )  |
| <b>FeVAI</b>  | Catalizador bimetalico con 10%Fe y 10%V soportado en $\gamma-Al_2O_3$ ( $FeV/\gamma-Al_2O_3$ )              |
| <b>MnVAI</b>  | Catalizador bimetalico con 10%Mn y 10%V soportado en $\gamma-Al_2O_3$ ( $MnV/\gamma-Al_2O_3$ )              |
| <b>CoVAI</b>  | Catalizador bimetalico con 10%Co y 10%V soportado en $\gamma-Al_2O_3$ ( $CoV/\gamma-Al_2O_3$ )              |
| <b>VMoS1</b>  | catalizador bimetalico con una monocapa de fase activa sobre $\gamma$ $Al_2O_3$ ( $VMo/\gamma-Al_2O_3$ )1   |
| <b>VMoS2</b>  | catalizador bimetalico con media monocapa de fase activa sobre $\gamma$ $Al_2O_3$ ( $VMo/\gamma-Al_2O_3$ )2 |

**Nota:** Los catalizadores bimetalicos  $VMo/\gamma-Al_2O_3$  ya se encontraban preparados, por lo que no se incluye el método de su síntesis. Los catalizadores bimetalicos difieren en la monocapa de fase activa aplicada. Ambos catalizadores fueron sometidos a reducción por temperatura programada y se utilizó ambos en pruebas de actividad.



## 2.1.2 Pruebas de descomposición de terbutil hidroperóxido [TBHP] y agua oxigenada

Con la finalidad de conocer cuál es el agente oxidante ideal, además de aprender a manipular adecuadamente las técnicas de permanganometría y yodometría se realizaron pruebas de descomposición de los oxidantes (TBHP al 70% y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 %), donde la técnica de permanganometría aplica para la descomposición del TBHP y la yodometría para el agua oxigenada. Todo esto para finalmente conocer la cantidad de oxidante que se ha descompuesto o ha reaccionado en el proceso de desulfuración oxidativa con el uso de los catalizadores a prueba.

### ∴ Terbutilhidroperóxido (TBHP)

El procedimiento fue el siguiente:

En un reactor de tres bocas enchaquetado, con un termómetro, un refrigerante y un tapón, se agregó:

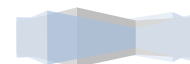
- 30 ml. de agua
- 5.6 ml de (TBHP)

Este reactor se encuentra sobre una parrilla de agitación. En él se realizaron dos pruebas de descomposición, a temperatura ambiente y a 60°C.

Primero se adiciona el agua al reactor y en el momento en que la temperatura es constante se agrega el agente oxidante. Posteriormente se tomarán muestras a los 15, 30 y 60 minutos del reactor las cuáles serán tituladas y así determinar la cantidad de agente oxidante presente.

#### ▪ *Permanganometría*

Para medir la concentración del TBHP presente en el reactor y determinar la cantidad que reacciona, utilizamos la técnica de Permanganometría, descrita con mayor detalle en el anexo A.2.1.



## ∴ Agua Oxigenada

El procedimiento para la prueba de descomposición de agua oxigenada cómo oxidante fue exactamente el mismo que para el caso de TBHP, en este caso se realiza una prueba a 60°C. El único cambio fue la cantidad de agua oxigenada agregada inicialmente. Aunque ambos oxidantes se añaden, en cada caso, de forma estequiométrica y a las mismas condiciones para poder observar cambios, la cantidad inicial de agua oxigenada fue la siguiente:

$$10\text{ml.H}_2\text{O}_2 = 14\text{ml.TBHP} = 98\text{mmol}$$

Entonces :

$$4\text{ml.H}_2\text{O}_2 = 5.6\text{ml.TBHP} = 39.2\text{mmol}$$

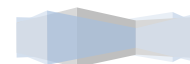
### ▪ Yodometría

Al utilizar peróxido de hidrógeno como agente oxidante, para determinar la cantidad de este presente durante la reacción, se utiliza un método indirecto de yodometría. Se llama indirecto debido a que primero se hace reaccionar el agua oxigenada con un exceso de yoduro de potasio, en medio ácido y posteriormente, el yodo formado se hace reaccionar con tiosulfato de sodio. Finalmente mediante la estequiometría de la reacción encontramos la cantidad presente de peróxido de hidrógeno en el reactor a cualquier tiempo. Esta técnica se encuentra con mayor detalle en el anexo A.2.1.

## 2.1.3 Caracterización de Catalizadores

Las técnicas de caracterización utilizadas permiten conocer la estructura superficial de los catalizadores preparados.

Con la información obtenida se han podido determinar las fases cristalinas catalíticamente activas. Y como consecuencia de estos resultados, se ha orientado la preparación de catalizadores para obtener catalizadores estables y activos. Las técnicas de caracterización utilizadas se describen a continuación:





## ∴ **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Recurrimos al uso de la microscopia electrónica de barrido en todos los catalizadores para obtener imágenes de su morfología superficial y poder determinar si la impregnación de la fase activa sobre el soporte fue correcta. También nos es útil para analizar los contenidos elementales del catalizador.

## ∴ **Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X es un método cualitativo de identificación de fases cristalinas, realizada a cristales mayores a 40 Armstrong, la cuál nos proporciona información sobre los elementos presentes en nuestro catalizador, esto nos permite determinar si dichos elementos forman parte de nuestro catalizador y si existen trazas o impurezas de compuestos no deseados. También nos ayuda a conocer si los elementos presentes están formando compuestos y cuáles son.

## ∴ **Temperatura Programada**

### ○ *Reducción a temperatura programada (TPR)*

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H<sub>2</sub> sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas.

### ○ *Oxidación a temperatura programada (TPO)*

La oxidación a temperatura programada (TPO), es una técnica extraordinariamente sensible, y que no depende de alguna propiedad específica del catalizador, sino sólo que la especie química que se quiere estudiar pueda ser oxidada.

## 2.1.4 Descripción de Pruebas de Actividad en un ciclo

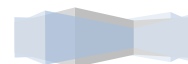
### ∴ Condiciones de Reacción

Para las pruebas de reacción se utilizaron mezclas de diesel modelo, una formada de n-hexadecano y 3 de los compuestos benzotiofénicos más refractarios y comunes en el diesel comercial: dibenzotiofeno (DBT), 4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) y la otra solo con DBT y n-hexadecano.

Debido a la necesidad de mantener constante la cantidad de azufre en la mezcla reactiva y obtener precisión en los resultados experimentales se utiliza el diesel modelo, ya que el diesel comercial es extraído en diferentes zonas y en diferentes lotes, y la cantidad de compuestos azufrados no es constante en su composición, además de contener impurezas las cuáles puedan afectar el resultado experimental.

Las mezclas reactiva se prepararon de la siguiente forma:

- Para la mezcla que consta con tres compuestos azufrados: Se pesan 0.5 g de DBT, 0.5 g de 4-MDBT y 0.5 g de 4,6-DMDBT, los cuáles son agregados posteriormente en 500 ml. de n-hexadecano, obteniendo finalmente un diesel modelo con una cantidad aproximada de  $7.58 \text{ E-3 mol.}$  de azufre y una concentración de  $628.4 \text{ ppm.}$
- Para la mezcla con solamente un compuesto azufrado, en este caso DBT: Se pesa 0.5 g de DBT y se agrega en 500 ml. de n-hexadecano. La concentración aproximada de la mezcla es  $224.7 \text{ ppm.}$
- En algunos casos, como con catalizadores bimetálicos, se utiliza la misma mezcla con únicamente DBT, sólo que la cantidad es de 1.5 g disueltos en 400 ml. de n-hexadecano, con una concentración de  $842.5 \text{ ppm.}$



Cómo siguiente paso se elige un agente oxidante el cuál será de vital importancia para la producción de sulfonas. Se utilizará  $H_2O_2$  al 30% ó TBHP al 70% cómo agente oxidante.

Finalmente necesitamos un disolvente de extracción, este disolvente tendrá la particularidad de ser miscible con los compuestos benzotiofénicos e inmisible con el n-hexadecano del diesel modelo además de ser la fase en la cual se dará la producción de sulfonas. Este disolvente será el acetonitrilo el cuál disolverá parte de los compuestos benzotiofénicos que reaccionarán al contacto con el agente oxidante para producir sulfonas, dándose un proceso de extracción-oxidación.

La prueba de actividad se realiza en un reactor Batch o por lotes enchaquetado de vidrio con agitación, manteniendo una temperatura constante de  $60^{\circ}C$ , esta temperatura es la ideal para este sistema de reacción (Gómez y Col., 2005) (ver figura 2.1), asimismo se encuentra limitada a las propiedades elegida debido a las propiedades físicas de las fases en contacto, el rango de temperatura en la cual el n-hexadecano y el acetonitrilo están en fase líquida es ( $18-81^{\circ}C$ ), donde  $18^{\circ}C$  es la temperatura de solidificación del n-hexadecano y  $81^{\circ}C$  es la temperatura de ebullición del acetonitrilo.



Figura 2.1. Esquema de reacción

Se establece un sistema heterogéneo de tres fases (L-L-S) conformado por el diesel modelo (L), disolvente (L) y catalizador (S). Se colocan en el reactor cantidades volumétricas iguales de las fases líquidas, 30 ml. de diesel modelo, 30 ml. de acetonitrilo, 0.1 g de catalizador y una cantidad de agente oxidante, equivalente a una relación O/S = 21.5.

Se agrega el oxidante y posteriormente se adiciona la mitad de la cantidad inicial del mismo oxidante, con la finalidad de evitar su descomposición térmica y lograr que esta disminución de oxidante este dada por el catalizador en uso.

La reacción inicia cuando se ponen en contacto las tres fases (L-L-S) y el agente oxidante.

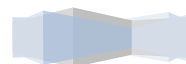
Para la detección del agente oxidante ( $H_2O_2$  o TBHP) recurrimos a las técnicas de yodometría y permanganometría las cuales ayudarán a establecer la cantidad de agente oxidante que ha reaccionado. Estas titulaciones se realizaron a los 15, 30 y 60 minutos de haber iniciado la reacción.

Para la toma de muestras, en nuestro sistema de tres fases, a cada tiempo establecido (15,30 y 60 min), se toman dos viales (uno para la fase n-hexadecano, donde se determina la cantidad de compuestos benzotiofénicos que se extraen a la fase disolvente y otro para la fase acetonitrilo, en la cuál se encuentra la cantidad de sulfona o sulfonas producidas y los compuestos benzotiofénicos extraídos sin reaccionar). Se toman aproximadamente 0.25 ml. de cada fase y se insertan en viales. Estos viales, así como el vial que contiene diesel modelo a tiempo 0, serán llevados a un cromatógrafo de gases (ver anexo A.4) para analizar los compuestos presentes en cada vial en cada tiempo de muestreo.

#### ∴ **Análisis de Actividad del Agente Oxidante ó avance de reacción**

Las muestras tomadas para el análisis de actividad del oxidante, tanto yodometría como Permanganometría son de 0.5 ml. de la fase acetonitrilo, respectivamente.

El análisis cromatográfico nos muestra la remoción total de compuestos benzotiofénicos así como la producción total de sus sulfonas al paso del tiempo



de reacción (60 minutos), determinada por el área de los cromatogramas tomando como referencia la cantidad inicial de compuestos dibenzotiofénicos en la mezcla reactiva a tiempo 0.

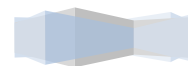
La remoción total de compuestos benzotiofénicos es el porcentaje de estos compuestos que han desaparecido del diesel modelo al paso del tiempo.

- **Remoción total**=  $([DBT's]_0 - [DBT's]_t) / [DBT's]_0$       Donde:
  - $[DBT's]_0$ : es la cantidad de compuestos benzotiofénicos presentes en el diesel modelo a  $t=0$  (antes de iniciar la reacción).
  - $[DBT's]_t$ : es la cantidad de compuestos benzotiofénicos presentes en el diesel modelo a  $t=1$  (ya iniciada la reacción).

La producción de sulfonas es la cantidad de sulfona correspondiente a cada compuesto benzotiofénico producida a un tiempo  $t$  con respecto a la cantidad de su compuesto benzotiofénico en el diesel modelo a tiempo 0.

- **Producción de sulfona**=  $([DBT's \text{ sulfona}]_t / [DBT's]_0)$       Donde:
  - $([DBT's \text{ sulfona}]_t)$ : es la cantidad de la sulfona de cada compuesto benzotiofénico producida a un tiempo  $t$ , (después de iniciada la reacción).
  - $[DBT's]_0$ : es la cantidad de compuestos benzotiofénicos presentes en el diesel modelo a  $t=0$  (antes de iniciar la reacción).

Las pruebas se realizaron variando la relación O/S, al utilizar la mezcla con los tres componentes refractarios se utiliza una relación O/S = 21.5, cuando la mezcla contiene 0.5 g DBT la relación O/S = 30.1 y es de 8 cuando están presentes 1.5g DBT y 400ml. n-hexadecano, los cálculos se localizan el anexo, al final de este trabajo.



## 2.1.5 Efectos en Pruebas de Actividad en un ciclo utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o TBHP como agente oxidante

- **Acerca del soporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y catalizador (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

Inicialmente se realizaron dos pruebas para observar la remoción de los compuestos benzotiofénicos en presencia únicamente del soporte o catalizador, la primera prueba es utilizando catalizador (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), la segunda prueba corresponde al uso de soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> únicamente. De esta forma denotaremos el desempeño de cada componente en el proceso de ODS así como el aporte en la remoción de compuestos azufrados. En estas pruebas de actividad se agregó 1 ml. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante con adiciones controladas a cada tiempo (t) de 0.5ml., 0.1 g de catalizador y soporte respectivamente.

- **Sobre la actividad catalítica utilizando catalizadores:**

- **Con carga del catalizador 1 % y nanopartículas de MnO<sub>2</sub> (catalizadores FeAl1, CoAl1, MnAl1 y MnAlO)**

Posteriormente se realizaron pruebas de actividad para observar la remoción total de los compuestos benzotiofénicos, utilizando catalizadores de Cobalto (Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Manganeso (Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Hierro (Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con un contenido de 1% fase activa soportados en  $\gamma$ -Alúmina, Vanadio-Molibdeno (VMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) reducido y antes de reducir, nanopartículas de manganeso y catalizadores bimetálicos (CoV/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (MnV/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (FeV/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para las experimentaciones se agregó una cantidad de agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ó TBHP), la cual varía en base a la relación O/S, a diferentes tiempos (t) y se realizan adiciones controladas del agente oxidante, similares a la cantidad agregada al inicio de la reacción. La cantidad usada de catalizador es de 0.1 g de catalizador en cada caso.

- **Con carga del catalizador 10 % (catalizadores  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  al 10 % fase activa)**

Los catalizadores iniciales son re-impregnados incrementando el porcentaje de fase activa presente a un 10% peso, y estos nuevos catalizadores fueron evaluados en pruebas de reacción a las mismas condiciones, para evaluar diferencias con respecto a los primeros catalizadores.

- **Bimetálicos (VMoS1, VMoS2, FeVAI, MnVAI y CoVAI) reducidos y sin reducir.**

Los catalizadores recalcinados son sometidos a un nuevo tratamiento de mojado incipiente donde se les fue agregado un nuevo componente en la fase activa, 10 % V partiendo de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , con la finalidad de observar el comportamiento de este nuevo catalizador, dado que el pentóxido de Vanadio de acuerdo a estudios previos de (Cedeño y col., 2004) es un catalizador que ha presentado buenos resultados en cuanto a actividad catalítica se refiere en ODS.

En cuanto a los catalizadores VMoS1 y VMoS2 como se dijo anteriormente ya se encontraban preparados, y debido a que son catalizadores bimetálicos que contienen V, se utilizaron en las pruebas de reacción. Asimismo todos los catalizadores serán expuestos a ciclos de reducción y oxidación mediante TPR y TPO, obteniendo catalizadores reducidos con los que se hacen nuevamente pruebas de actividad catalítica para finalmente obtener una gama de resultados que nos ayuden a determinar que fase activa o que catalizador presenta un buen desempeño en ODS.



# CAPÍTULO III

## “Resultados”

*En este apartado analizaremos la caracterización de los catalizadores en estudio, así como las pruebas de actividad en un ciclo utilizando agua oxigenada ( $H_2O_2$ ) y Terbutilhidroperóxido (TBHP) como agentes oxidantes.*

### 3.1 Síntesis de Catalizadores

#### ∴ Determinación de Volumen de poros para $\gamma$ - $Al_2O_3$

El volumen de poros se midió de la siguiente manera:

- En un vaso de precipitado se agrega la cantidad de 1g de  $\gamma$ -Alúmina ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ).
- En el mismo vaso con la ayuda de una bureta con agua, desionizada en este caso, se agregan poco a poco gotas hasta ver que la alúmina se moje.
- Finalmente paramos de agregar agua al inundar la alúmina, esto es cuando la alúmina está ya muy mojada y se nota un exceso de agua sobrenadando en el vaso.

| # Prueba | mL.<br>agregados |
|----------|------------------|
| 1        | 0.9              |
| 2        | 0.8              |
| 3        | 0.9              |
| 4        | 0.8              |
| 5        | 0.7              |



En las primeras pruebas de determinación del volumen de poros, la cantidad de agua agregada fue en exceso. Esto nos ayudó para conocer que el volumen agregado debía ser menor, por lo mismo descartamos estas mediciones, y las pruebas 4 y 5 fueron las definitivas dándonos pauta para encontrar el volumen de poros, en este caso la alúmina se mostró como una pasta homogénea.

El valor del volumen de poro se obtuvo realizando el promedio de las dos últimas pruebas, dando el siguiente resultado:

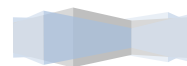
$$\text{Volumen de poros de la Alúmina} = 75 \frac{\text{ml}}{\gamma \text{Al}_2\text{O}_3}$$

En la Tabla 3.1.1 se presentan los catalizadores preparados y se presenta su descripción física.

**Tabla 3.1.1 Descripción de los catalizadores**

∴ Descripción de los catalizadores obtenidos por mojado incipiente:

| Catalizador                  | Descripción                      |
|------------------------------|----------------------------------|
| <i>FeAl1 (1% Fe)</i>         | <i>Polvo color rojizo</i>        |
| <i>MnAl1 (1%Mn)</i>          | <i>Polvo color rosa tenue</i>    |
| <i>CoAl1 (1%Co)</i>          | <i>Polvo color azul rey</i>      |
| <i>FeAl10 (10% Fe)</i>       | <i>Polvo color rojo ladrillo</i> |
| <i>MnAl10 (10%Mn)</i>        | <i>Polvo color arena</i>         |
| <i>CoAl10 (10%Co)</i>        | <i>Polvo color negro</i>         |
| <i>FeVAI (10%Fe, 10% V)</i>  | <i>Polvo color rojo ladrillo</i> |
| <i>MnVAI(10%Mn, 10% V)</i>   | <i>Polvo rojizo</i>              |
| <i>CoVAI (10% Co, 10% V)</i> | <i>Polvo verde muy oscuro</i>    |
| <i>MnO (MnO<sub>2</sub>)</i> | <i>Polvo color negro</i>         |



## ∴ Descripción de los catalizadores de VMo

| Catalizador                      | Descripción                     |
|----------------------------------|---------------------------------|
| <i>VMoS1 (1 monocapa)</i>        | <i>Polvo color verde pastel</i> |
| <i>VMoS2 (1/2 monocapa)</i>      | <i>Polvo color verde claro</i>  |
| <i>VMoS1reducido(1 monocapa)</i> | <i>Polvo color negro</i>        |
| <i>VMoS2red.(1/2 monocapa)</i>   | <i>Polvo color negro</i>        |

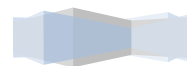
De acuerdo al valor del volumen de poro utilizamos la técnica del mojado incipiente con todas las fases activas para posteriormente impregnarlas sobre el soporte en diferentes porcentajes.

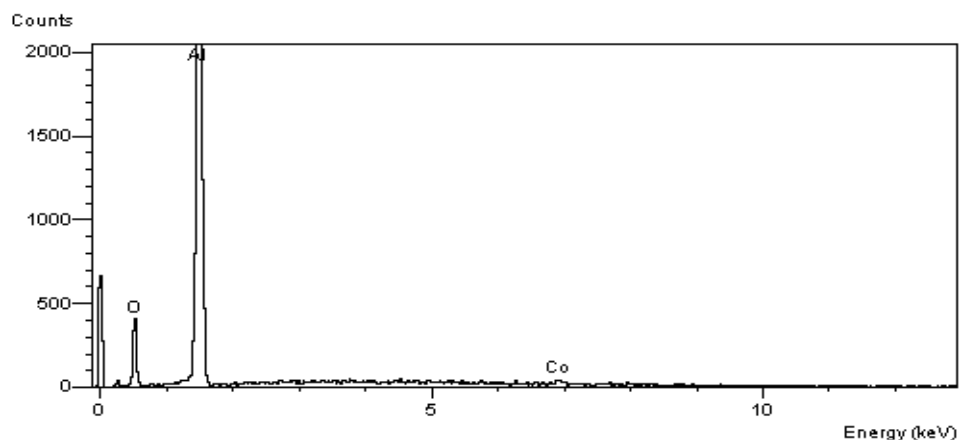
## 3.2 Caracterización de Catalizadores

Cabe mencionar que tanto el  $V_2O_5$  (pentóxido de Vanadio), cómo la  $\gamma-Al_2O_3$  fueron utilizados para obtener valores de referencia y compararlos posteriormente con la actividad presentada por los catalizadores sintetizados, además de practicar en este tipo de pruebas antes de utilizar nuestros catalizadores y evitar el desperdicio de reactivos.

### 3.2.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 3.2.1 observaremos un ejemplo de **patrones de energía de dispersión**, indicando los elementos presentes en cada catalizador. Estos gráficos nos sirven para determinar si hay alguna contaminación en el catalizador, además de corroborar que los elementos que deben constituir al catalizador estén presentes.





**Figura 3.2.1 Catalizador CoAl1 (Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Presencia de O, Al y Co.**

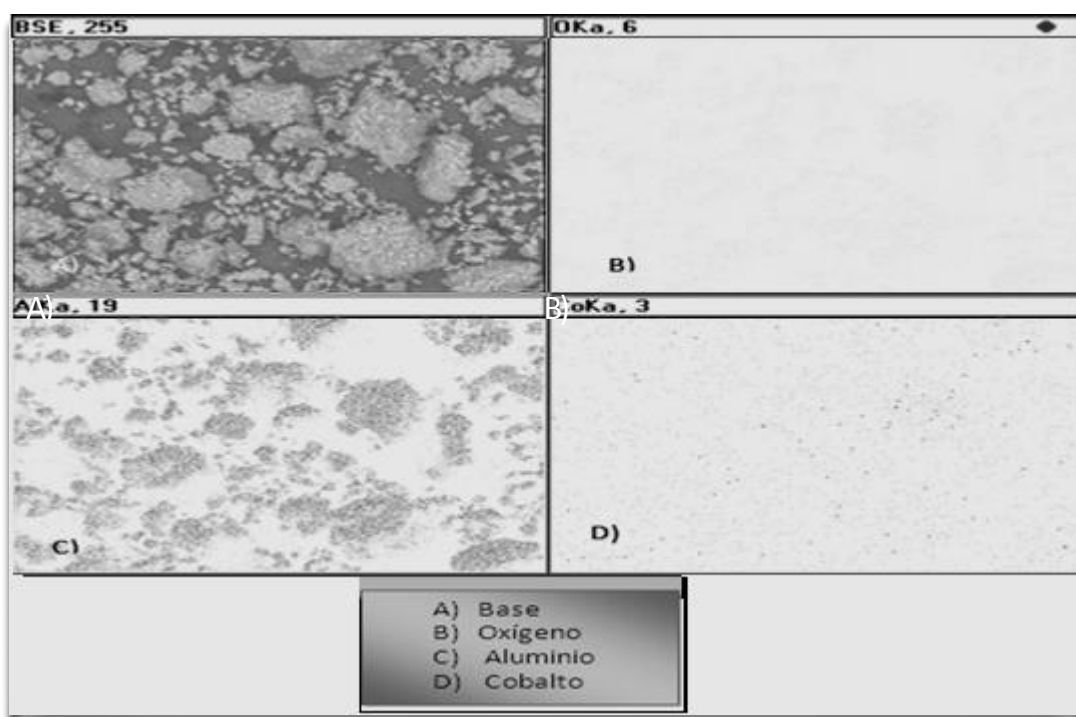
En la Tabla 3.2.1 presentamos los análisis elementales promedio de los catalizadores FeAl1, MnAl1 y CoAl1 FeVAI, MnVAI y CoVAI, sometidos a análisis de microscopía. Este promedio se obtuvo del muestreo en 10 puntos al azar del respectivo catalizador.

**Tabla 3.2.1 Análisis elemental por SEM**

| Catalizador  | Promedio de 10 puntos muestreados                                  |
|--------------|--|
| <b>FeAl1</b> | <b>1.6%</b> peso de Fe elemental y <b>1.9 %</b> peso Mo elemental  |
| <b>MnAl1</b> | <b>0.9 %</b> peso de Mn elemental y <b>1.5 %</b> peso Mo elemental |
| <b>CoAl1</b> | <b>2.4%</b> en peso de Co elemental                                |
| <b>FeVAI</b> | <b>14.1 %</b> peso V elemental y <b>16.6 %</b> peso Fe elemental   |
| <b>MnVAI</b> | <b>13.7 %</b> peso V elemental y <b>13.2 %</b> peso Mn elemental   |
| <b>CoVAI</b> | <b>14.2 %</b> peso V elemental y <b>17.5 %</b> peso Co elemental   |

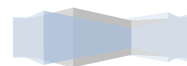
En los catalizadores de Fe y Mn existen trazas de Mo, el cual se encuentra en un porcentaje mayor al de la fase activa deseada. Estos se impregnaron, secaron y calcinaron al mismo tiempo, con lo cual podemos suponer la probabilidad de que algún equipo o material utilizados para la síntesis estaban contaminados, dando como consecuencia presencia de Molibdeno.

Con respecto a la impregnación, comprobaremos si fue correcta en cada catalizador con ayuda de los mapeos, para ejemplificar esto se muestra la figura 3.2.2 la cual representa al catalizador de Cobalto inicial (al 1% fase activa).



**Figura 3.2.2 Mapeo de CoAl1**

Cabe mencionar que para cada catalizador existe un mapeo, sin embargo para evitar la extensa gama de imágenes sólo mostramos un ejemplo, debido a que únicamente se desea mostrar la correcta dispersión de los elementos en el catalizador y esto es similar en cada uno de los mapeos realizados.



En la figura 3.2.2 podemos ver que el aluminio y oxígeno se encuentran en toda la muestra, pues es la Alúmina, pero lo que nos interesa es conocer si la fase activa, en este caso Co, está bien disperso en toda la muestra, una forma de saberlo es empalmando la imagen de la fase activa sobre la imagen de aluminio y oxígeno, si encajan los relieves quiere decir que está bien disperso. El Hierro, Manganeso y Cobalto están bien dispersos sobre Alúmina, indicando que las impregnaciones o síntesis de catalizadores fueron realizadas correctamente para cada caso.

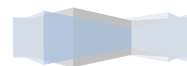
### 3.2.2 Caracterización por Difracción de Rayos X

Los difractogramas presentados a continuación muestran los compuestos presentes en cada uno de los catalizadores utilizados, los cuáles se forman al ser calcinados. Para una mejor apreciación se clasificaron y acomodaron los difractogramas de acuerdo a la fase activa soportada (Co, Mn, Fe, VMo), los cuáles se muestran de la figura 3.2.3 a la figura 3.2.6.

Los patrones de difracción de cada compuesto presentan picos característicos en diferentes ángulos de difracción  $2\theta$ . La tabla 3.2.2 muestra los compuestos encontrados y sus ángulos  $2\theta$  característicos.

**Tabla 3.2.2 Principales ángulos de Difracción característicos de las fases activas**

| Compuesto                      | escala $2\theta$             |
|--------------------------------|------------------------------|
| $V_2O_5$                       | 15°, 20°, 22°, 26°           |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 36°, 46°, 67°                |
| $Co_3O_4$                      | 31°, 37°, 44°, 59° 65°       |
| $Mn_2O_3$                      | 33°, 45°                     |
| $MnO_2$                        | 28°, 50°, 59°                |
| $Mn_5O_8$                      | 18°, 21°, 29°, 32°, 36°, 58° |
| $Fe_2O_3$                      | 36°, 54°                     |



|                        |  |
|------------------------|--|
| $\text{FeVO}_4$        | $25^\circ, 27^\circ, 28^\circ, 42^\circ$ |
| $\text{Al}_5\text{Mo}$ | $22^\circ, 25^\circ, 46^\circ,$          |
| $\text{MoO}_3$         | $27^\circ, 40^\circ, 72^\circ$           |
| $\text{VO}_2$          | $55^\circ, 57^\circ$                     |
| $\text{V}_2\text{O}_3$ | $24^\circ, 33^\circ, 44^\circ, 54^\circ$ |
| <b>Mo</b>              | $41^\circ, 59^\circ, 74^\circ$           |

La figura 3.2.3 representa a los catalizadores con Co y CoV, la figura 3.2.4 muestra a los catalizadores con Mn y MnV como fase activa, la figura 3.2.5 representa los catalizadores de Fe y FeV, finalmente la figura 3.2.6 muestra los catalizadores bimetálicos VMo. Para las siguientes figuras se omitieron los patrones de difracción de los catalizadores con carga al 1 % ya que la apreciación de los óxidos presentes es casi nula, y sólo se puede observar con claridad los picos representativos del soporte ( $\gamma$ -Alúmina).

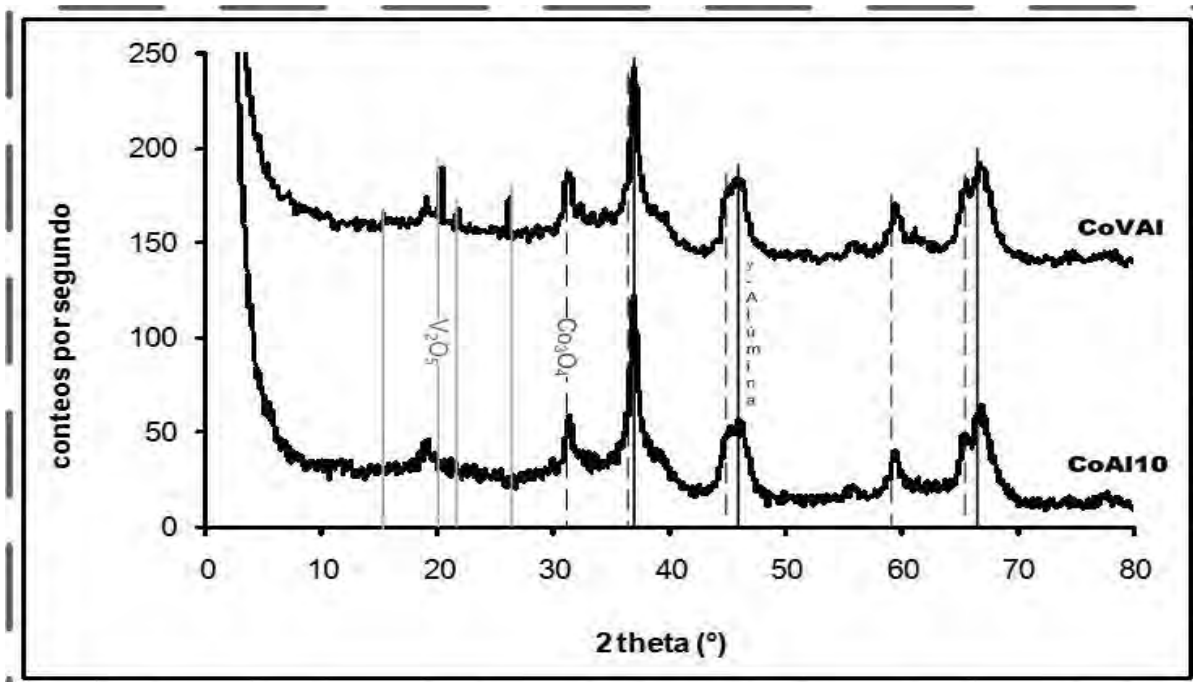


Figura 3.2.3. Patrón de difracción de catalizadores con Co y CoV como fase activa (CoAl10 y CoVAI).

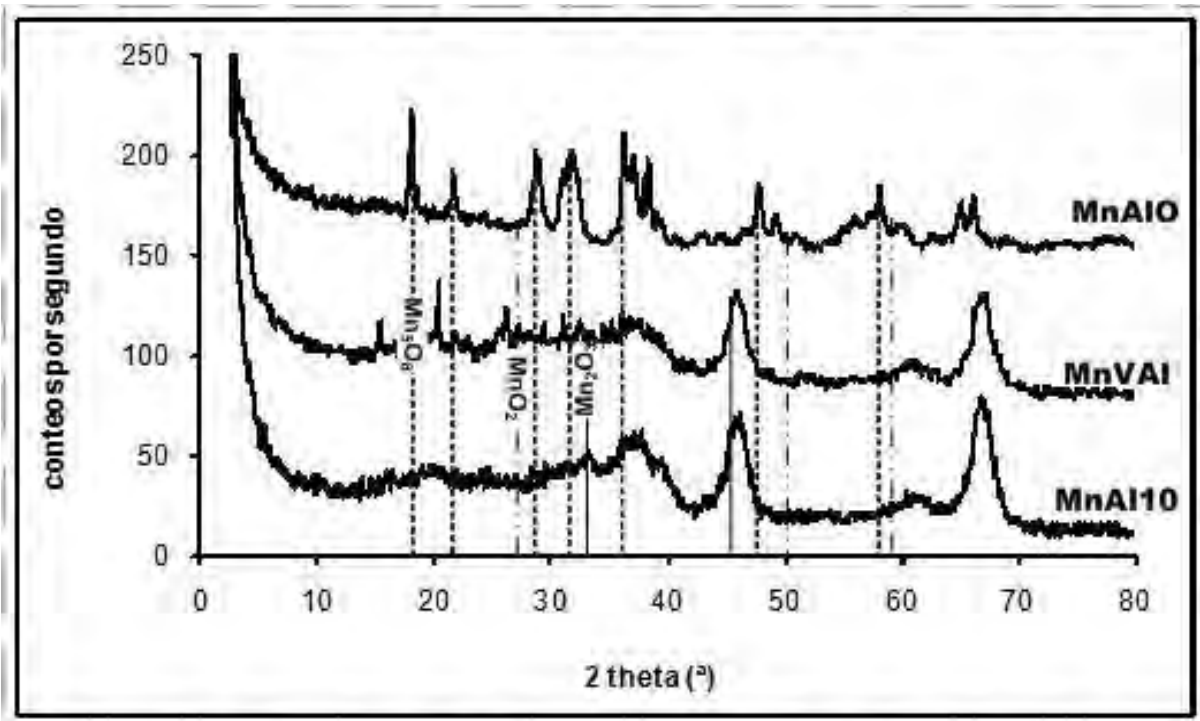


Figura 3.2.4. Patrón de difracción de catalizadores con Mn y MnV como fase activa (MnAl10 y MnVAI).

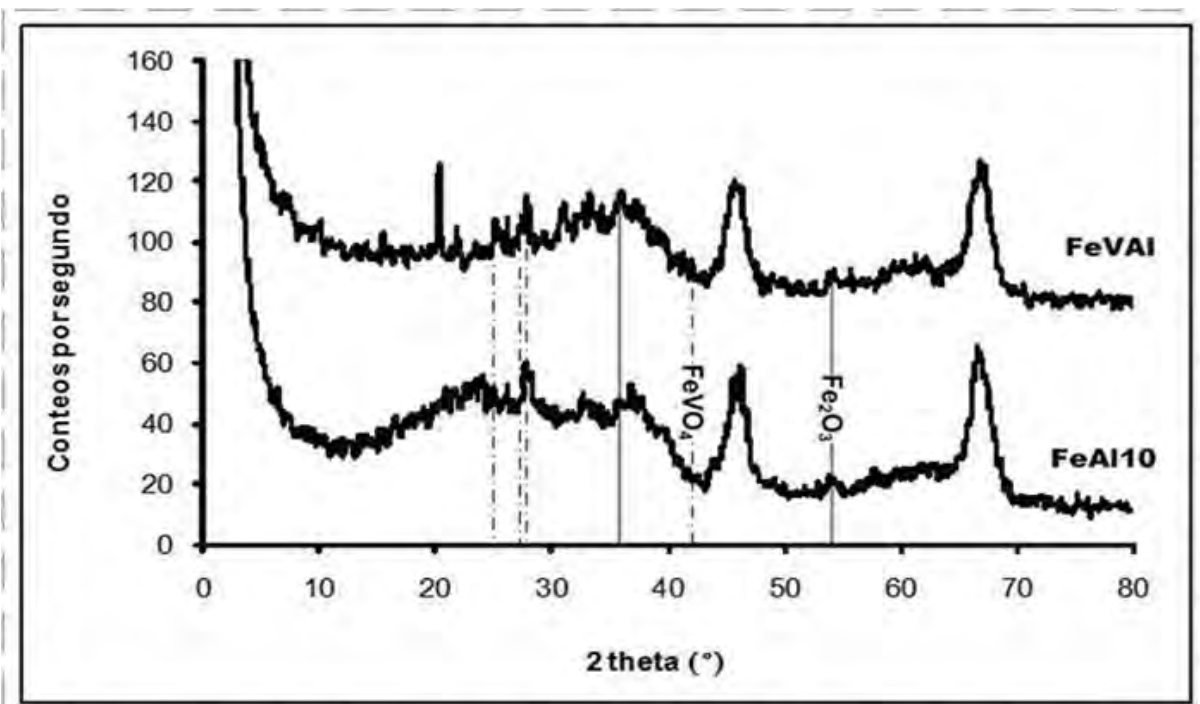
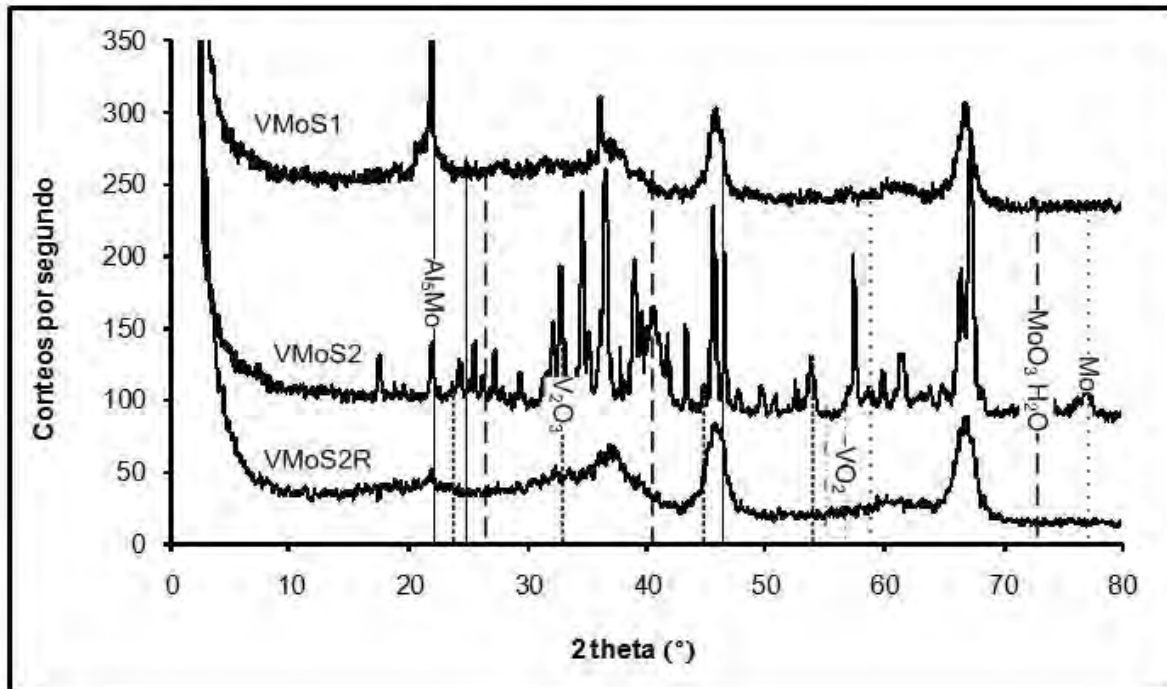


Figura 3.2.5. Patrón de difracción de catalizadores con Fe y FeV como fase activa (FeAl10 y FeVAI).



**Figura 3.2.6. Patrón de difracción de catalizadores con VMo como fase activa antes y después de reducir. (VMoS1, VMoS2 y VMoS2 red).**

En las figuras 3.2.3 a 3.2.6 se nota que existen óxidos de las fases activas presentes en los catalizadores, que es lo que nos interesa estén presentes, todos ellos producto de la calcinación realizada, además de nuestro soporte  $\gamma$ -Alúmina. Por ejemplo para el Manganeso encontramos  $MnO_2$ , para Hierro tenemos dos óxidos  $Fe_2O_3$  y  $FeVO_4$ , y para el cobalto existe  $Co_3O_4$ .

Cabe resaltar que la recalcinación de los catalizadores trajo consigo la formación de nuevos óxidos en casos como el del catalizador de Cobalto y Manganeso. También podemos apreciar la aparición del  $Mn_5O_8$  en el catalizador  $MnAlO$ , el cuál es el que le da la capacidad de descomponer fácilmente el agua oxigenada según estudios previos desarrollados por (Delgado M., y col., 2008). En los catalizadores de VMo podemos observar la presencia de especies de Vanadio con número de oxidación menor a 5, por ejemplo en los casos de  $V_2O_3$  y  $VO_2$ .



En las figura 3.2.3 solamente se presentan los ángulos en los cuáles se encuentra el soporte y el pentóxido de Vanadio ( $V_2O_5$ ), en las posteriores figuras también se encuentran presentes en los catalizadores bimetálicos sin embargo para evitar empalmar líneas solamente se presentan en la primer figura.

### 3.3 Pruebas de actividad catalítica

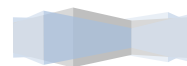
#### 3.3.1 Pruebas de descomposición de TBHP y agua oxigenada

Las siguientes pruebas fueron encaminadas a seleccionar que agente oxidante presenta la mayor descomposición térmica y con esto determinar cuál es el oxidante idóneo para realizar las pruebas de actividad catalítica. En este apartado se hizo uso de la permanganometría y yodometría como técnicas principales para la determinación de la cantidad de oxidante.

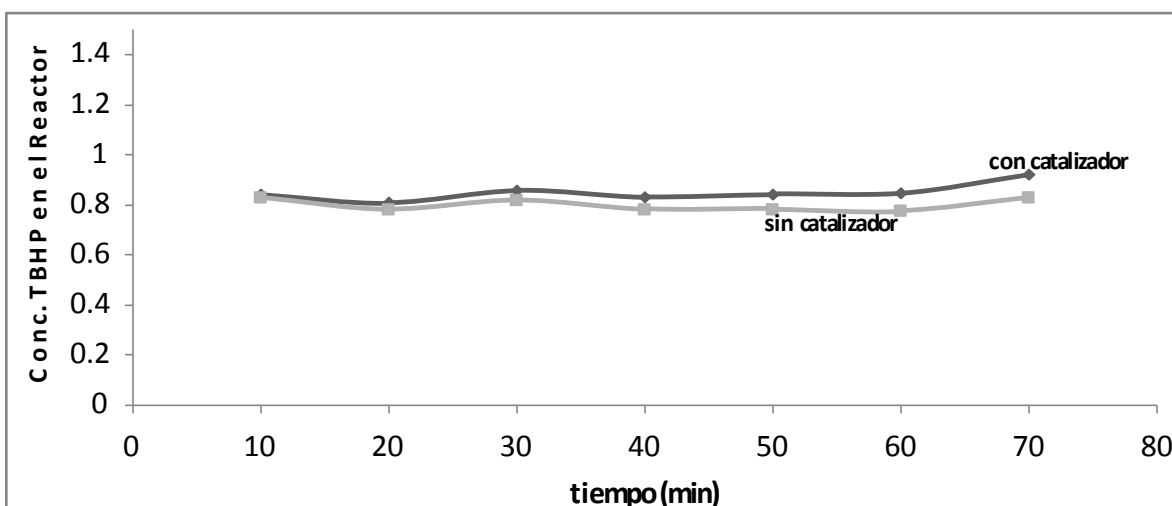
Los cálculos para este apartado se encuentran referidos en el anexo, donde se explican las reacciones, estequiometria y la forma en cómo se llegaron a los siguientes resultados.

∴ Terbutil Hidroperóxido

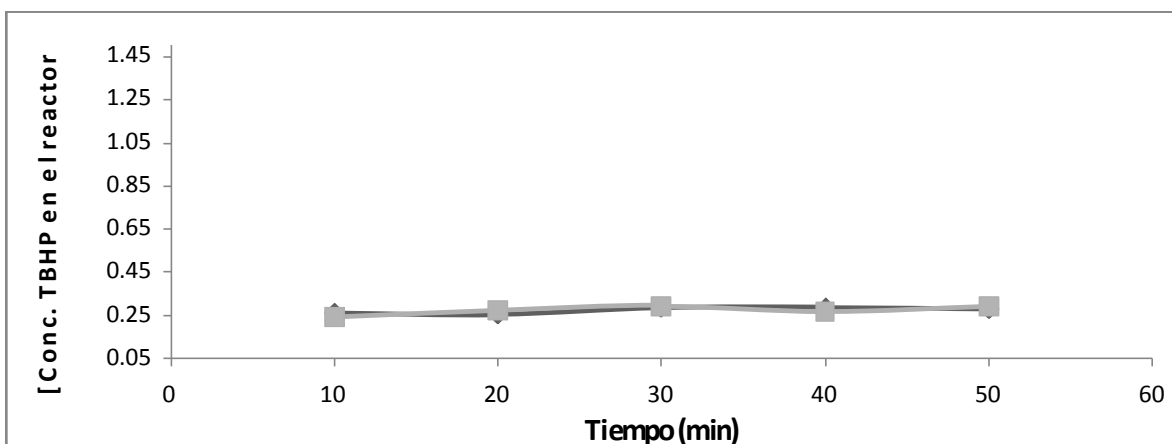
*El procedimiento se realizó como se menciona en el apartado 2.1.2*



## GRÁFICAS



**Figura 3.3.1** - Gráfica de la descomposición de TBHP con y sin el uso de catalizador a una T=21°C



**Figura 3.3.2** - Gráfica de la descomposición de TBHP con y sin el uso de catalizador a una T=60°C

### ❖ Análisis Figura 3.3.1 y 3.3.2

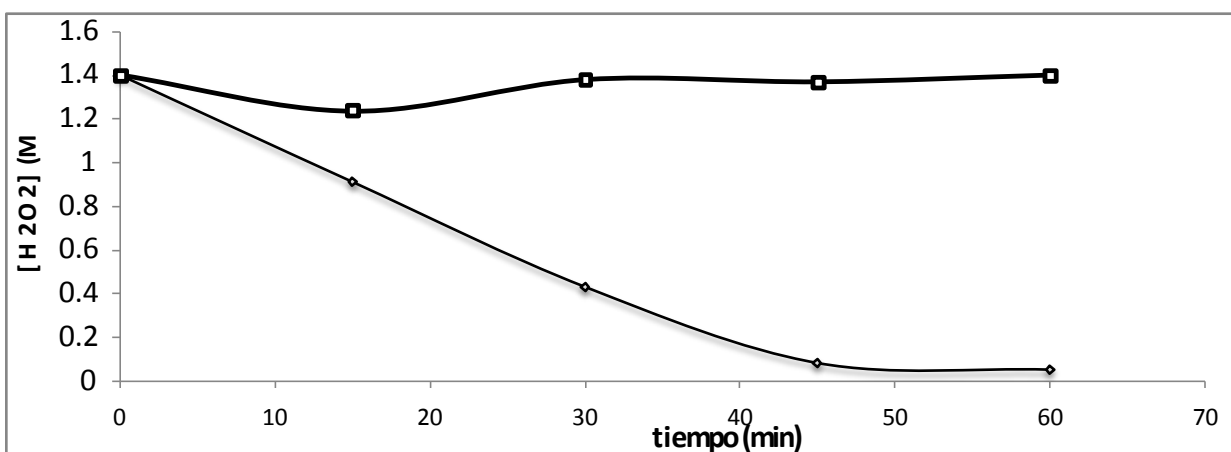
De acuerdo a los resultados observamos una línea casi recta en ambos casos, sin embargo en este caso el catalizador utilizado ( $V_2O_5$ ) muestra una actividad nula lo cual es erróneo, porque su uso debería colaborar con la descomposición del

TBHP sobre todo a la temperatura de 60°C. En general las figuras no nos permiten distinguir las diferencias del uso o no de un catalizador.

Cabe mencionar que lo único que diferenciaba a estos experimentos era la temperatura, todo lo demás se mantuvo en las mismas condiciones.

### ∴ Agua Oxigenada

Las especificaciones de la siguiente prueba son las concernientes al apartado 2.1.2 obteniendo como resultado la figura 3.3.3

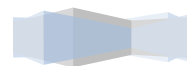


**Figura 3.3.3** Gráfica de la descomposición de agua oxigenada con y sin el uso de catalizador a una  $T=60^\circ C$ , donde:



### ❖ **Análisis de la Figura 3.3.3**

De acuerdo a la figura el agua oxigenada a una temperatura de 60°C se descompone casi en su totalidad con el uso de  $V_2O_5$  en un tiempo de aproximadamente de 45 minutos. Mientras que sin el uso de este no se descompone en los primeros 60 minutos.



### ✚ Comparativa de ambos oxidantes

De acuerdo a los resultados mostrados, los cuáles fueron destinados principalmente a seleccionar el agente oxidante adecuado para las pruebas de actividad, determinamos que el agua oxigenada muestra una mayor descomposición, con un catalizador presente, que el TBHP, ya que a 60 °C se ve claramente que el TBHP permanece prácticamente constante al avanzar el tiempo de reacción, mientras que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a los 60 minutos casi desaparece por completo.

***Por esta razón el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es elegida como agente oxidante para nuestra investigación.***

### 3.3.2 Pruebas de actividad empleando (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante)

Las siguientes pruebas de reacción se realizaron en las mismas condiciones, en un reactor batch, agregando 30 ml. de acetonitrilo, 30 ml. de mezcla reactiva, 0.5 ml. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % a tiempo cero e incrementos de 0.5 ml. a los 15 y 30 minutos, y la cantidad de catalizador, o soporte en su caso, agregada fue de 0.1 g.

#### ○ 3.3.2.1 Actividad Catalítica del soporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y catalizador (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

La tabla 3.3.1 muestra las pruebas realizadas en esta sección

| Prueba | Catalizador (1g)                         |
|--------|--|
| P588   | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>            |
| P589   | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

**Tabla 3.3.1 Catalizadores utilizados en las pruebas iniciales de reacción.**

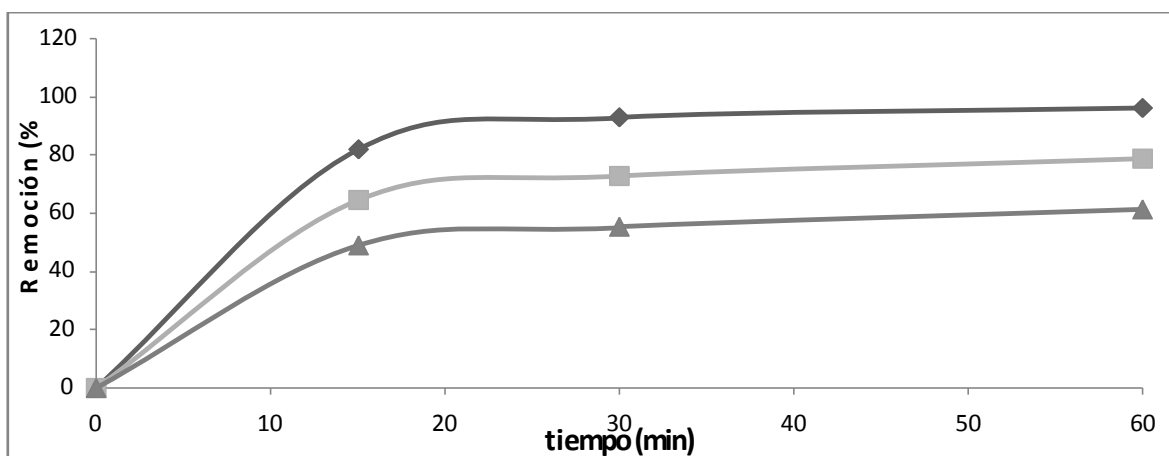
Las pruebas iniciales desempeñaron diversas funciones, la principal fue conocer como se realiza la reacción, preparación de reactivos, análisis de productos y

toma de muestras. En estas pruebas se utilizó una mezcla reactiva que contiene los tres compuestos azufrados más refractarios (DBT, 4-MDBT y 4-6 DMDBT). Por otra parte dichas pruebas de reacción se utilizaron con fines comparativos siendo la actividad catalítica presentada por el pentóxido de Vanadio y el soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) el objetivo.

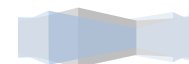
Las siguientes figuras muestran los resultados obtenidos y tratados en las pruebas de actividad, cabe resaltar que todas las reacciones realizadas siguen el mismo tratamiento de datos, la única diferencia radica en los valores numéricos obtenidos, a manera de ejemplificar lo previamente mencionado a continuación presentamos los resultados de la prueba P588. Donde:

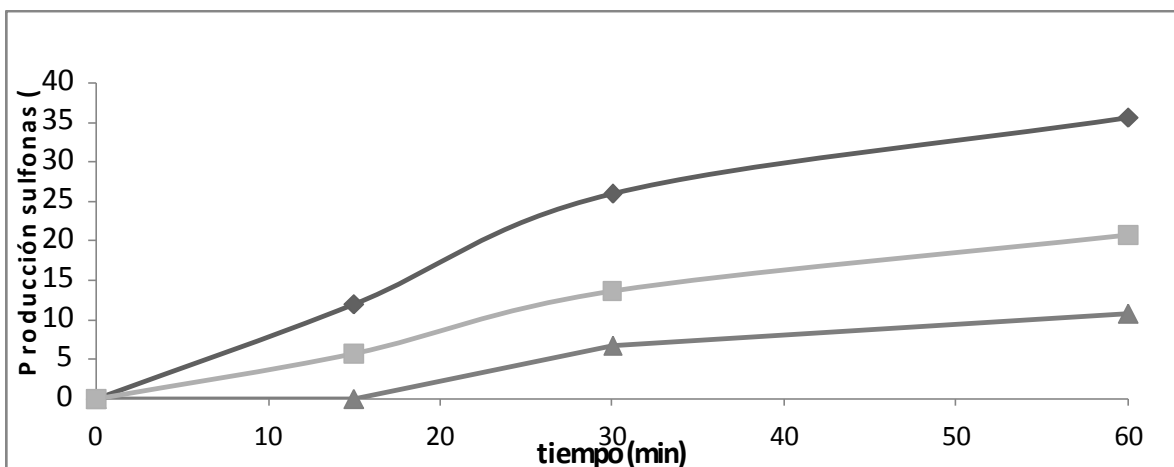
◆ DBT  
■ 4MeDBT  
▲ 4-6 dMeDBT

### P588

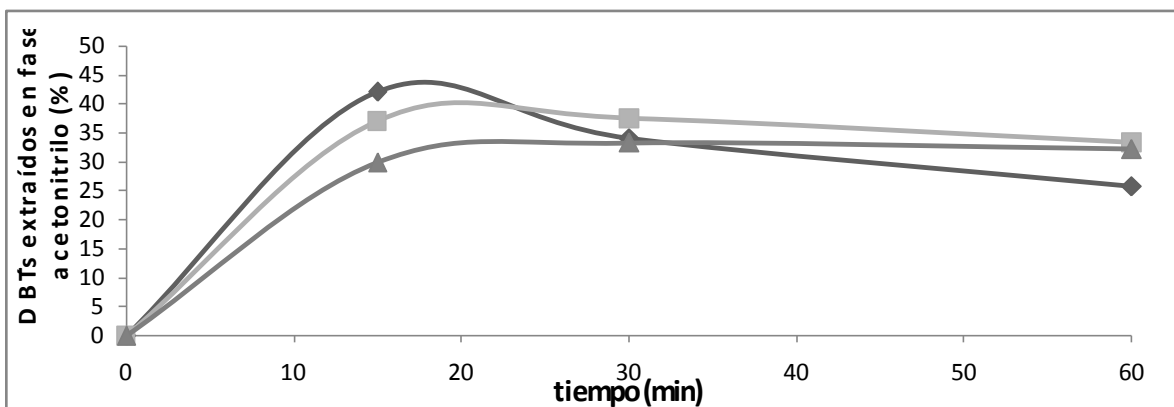


**Figura 3.3.4** Remoción total de DBT, 4 MDBT y 4-6 DMDBT en función del tiempo de reacción, utilizando el proceso ODS. Empleando 0.1 g de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .





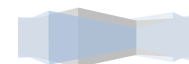
**Figura 3.3.5** Producción total de DBTsulfona, 4 MDBTsulfona y 4-6 DMDBTsulfona en función del tiempo de reacción, utilizando el proceso ODS. Empleando 0.1 g de  $V_2O_5$ .

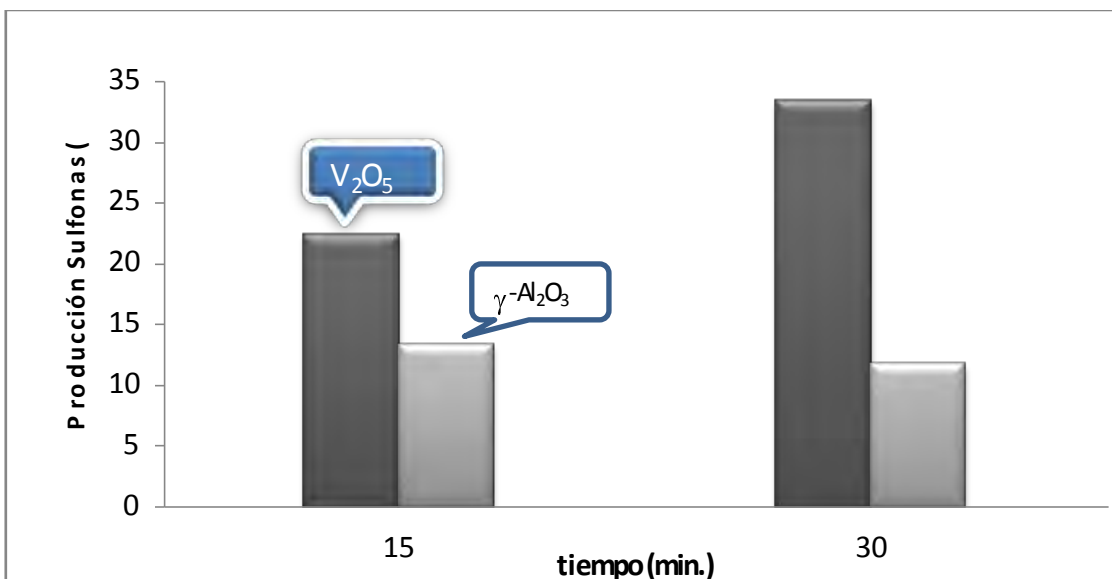


**Figura 3.3.6** DBT, 4-MDBT y 4-6 DMDBT extraídos en la fase acetonitrilo, en función del tiempo de reacción, utilizando el proceso ODS. Empleando 0.1 g de  $V_2O_5$ .

**Tabla 3.3.2: Yodometría P588**

| Tiempo (min) | $H_2O_2$ adicionado (ml.) | $Na_2S_2O_3$ gastado (ml.)<br>0.09992M |
|--------------|---------------------------|--|
| 0            | 0.5                       | —                                      |
| 15           | 0.5                       | 0.4                                    |
| 30           | 0.5                       | 0.2                                    |
| 60           | —                         | No se determinó                        |





**Figura 3.3.7. Comparación en la producción de sulfonas entre  $V_2O_5$  y  $\gamma-Al_2O_3$ .**

El pentóxido de vanadio es un buen catalizador, como se puede observar tiene mayor actividad que la alúmina.

#### ❖ **Análisis de P588 y P589**

Los resultados muestran una alta remoción de compuestos dibenzotiofénicos, casi 100 % para DBT para el  $V_2O_5$  y un 60 % para alúmina, esto es, que más de la mitad de compuestos dibenzotiofénicos presentes en la mezcla reactiva pasó a la fase acetonitrilo para reaccionar o ser extraída.

La producción de sulfona nos muestra un incremento en la tendencia gráfica para los tres compuestos, usando  $V_2O_5$  como catalizador, siendo mayoría DBT sulfona, con un máximo de casi 35 %. Mientras que el uso de alúmina, tuvo una producción máxima de 13 % DBT sulfona al cuarto de hora y posteriormente decae drásticamente la producción. 4 MDBT sulfona y 4-6 DMDBT sulfona tiene el mismo comportamiento gráfico, sin embargo las cantidades producidas son menores, por eso tomamos como punto de comparación al DBT sulfona.

La extracción para los tres compuestos azufrados estuvo en un aproximado de 40% con  $V_2O_5$ , indicando que de lo removido en la mezcla reactiva un poco más de la mitad fue lo que produjo sulfona. Comparando con la extracción utilizando alúmina como catalizador, notamos que en este caso fue mucho menor, dando así una producción mínima de sulfonas.

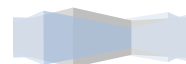
- **3.3.2.2 Utilizando catalizadores con carga del 1 % y nanopartículas de  $MnO_2$  (catalizadores FeAl1, CoAl1, MnAl1 y MnAlO).**

La tabla 3.3.2.2.1 indica las reacciones realizadas en este apartado, la figura 3.3.2.2.1 presenta, a manera de ejemplo, los resultados de la prueba **P604** utilizando catalizador **VMoS1 reducido**  $\gamma-Al_2O_3$ , con el objetivo de poder observar las tendencias gráficas que presentan los catalizadores en común.

*Nota: cabe mencionar que las condiciones de reacción siguen siendo las mismas como se mencionó en la parte, la única diferencia es que en estas reacciones y sus consecuentes se utilizará una mezcla reactiva que solo contenga DBT como compuesto azufrado por ser el más reactivo en ODS.*

**Tabla 3.3.3 Catalizadores utilizados en este apartado con 1% fase activa soportados en Alúmina y catalizador de  $MnO_2$ .**

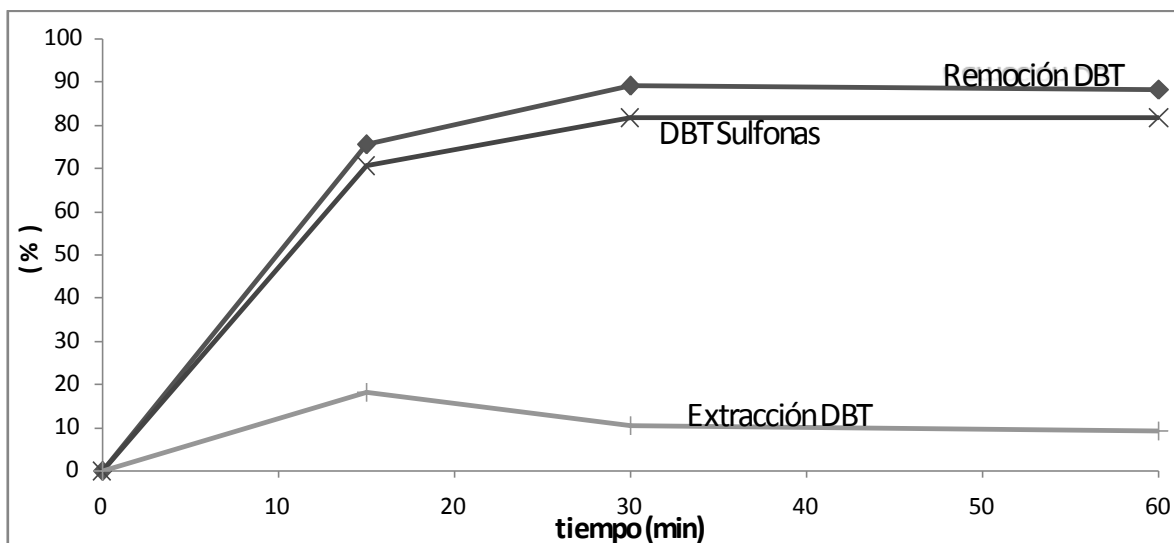
| Prueba | Catalizador (1g)                       |
|--------|--|
| P593   | CoAl1 ó $Co1\%_{\alpha}\gamma-Al_2O_3$ |
| P594   | MnAl1 ó $Mn1\%_{\alpha}\gamma-Al_2O_3$ |
| P595   | FeAl1 ó $Fe1\%_{\alpha}\gamma-Al_2O_3$ |
| P612   | Nanopartículas de $MnO_2$              |



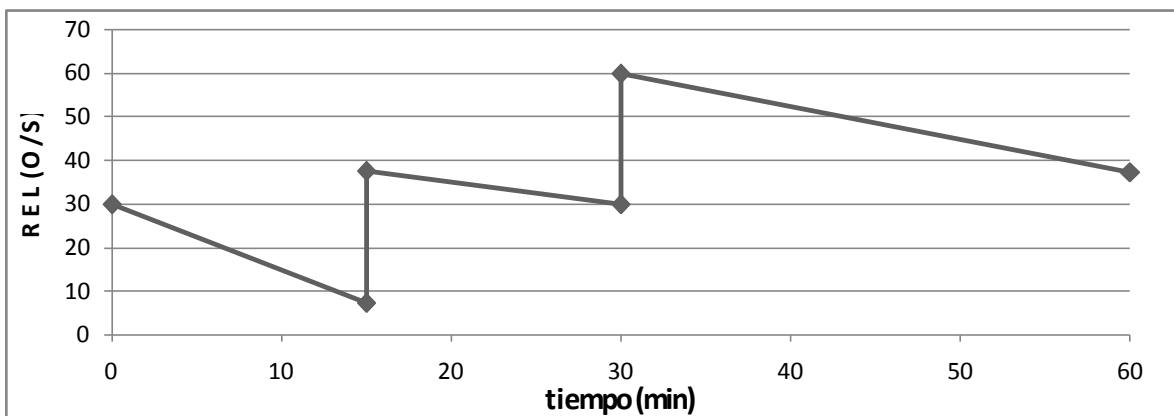


**Prueba P604.-** 30 ml de diesel modelo (0.5g DBT/500ml. n-hexadecano), 30 ml acetonitrilo y 0.1 g **VMoS1 reducido**/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , agregando a  $t_0$  0.5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y en  $t_1=t_2=0.5$  ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

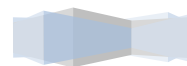
**. Catalizador VMoS1 reducido**



**Figura 3.3.8** Remoción, extracción de DBT y producción de sulfona en función del tiempo de reacción, utilizando el proceso ODS. Empleando 0.1 g de **VMoS1 (reducido)**/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.3.9** Relación O/S, en función del tiempo de reacción, utilizando el proceso ODS. Empleando 0.1 g de catalizador de **VMoS1 (reducido)**/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$



### ❖ **Análisis de resultados de las pruebas P593, P594, P595 y P612.**

Como se indicó en las pruebas existe un cambio en la cantidad de compuestos benzotiofénicos, pues sólo se utilizó DBT con hexadecano como mezcla reactiva.

#### **P593. Catalizador Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 1 %**

La remoción medida indicó que aproximadamente la mitad de DBT pasó a la fase acetonitrilo donde podrá reaccionar o ser sólo extraída, indicándose el mayor porcentaje de remoción al tiempo 15 minutos y posteriormente manteniéndose constante en un 50 %. La producción de DBT sulfona tiene una caída en el gráfico después de los 30 minutos donde alcanza un máximo de 8 % el cuál es un valor muy bajo. Lo que no reaccionó de DBT proveniente de la mezcla reactiva en la fase acetonitrilo tuvo 35 % como máximo en los 60 minutos de reacción.

La descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> medida en la gráfica Relación. O/S vs tiempo, tuvo la tendencia esperada pues en todas las adiciones realizadas se descompuso casi totalmente el agente oxidante.

#### **P594. Catalizador Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 1 %**

La cantidad de DBT removida de la mezcla reactiva fue prácticamente la mitad. La mayor producción de DBT sulfona fue de casi 10 %. La cantidad que no reaccionó en la fase acetonitrilo fue de un 14 % y después baja a un 6 % donde se mantuvo constante.

Existieron variaciones en esta prueba por lo que se realizaron repeticiones en el análisis cromatográfico para evaluar una posible falla en el equipo, aunque esto no es muy recomendable ya que algunos viales contienen residuos de catalizador y este puede seguir reaccionando en el transcurso del tiempo y daría fallas en el análisis.

La repetición realizada de uno de los viales ( $t_1$  Acetonitrilo), no trajo consigo nada nuevo, las gráficas tuvieron las mismas tendencias, la producción de sulfonas no tuvo mayor incremento, se mantuvo en los mismos márgenes.

En este caso la descomposición de agente oxidante se observa en los tiempos 15 y 60 minutos sin embargo para el tiempo 30 minutos se denota una acumulación de agente oxidante.

Una de las causas que pudo afectar los resultados de la prueba es el muestreo ya que en ocasiones por la premura de tiempo no se separan bien las fases y al momento de tomar la alícuota una mezcla de las fases puede afectar en el análisis cromatográfico, por ejemplo en el análisis de la fase acetonitrilo, si existen pequeñas cantidades de fase diesel, los datos arrojados por el cromatograma pueden presentar alteraciones considerables en los resultados a un cierto tiempo  $t$ .

#### **P595. Catalizador $Fe/\gamma-Al_2O_3$ al 1 %**

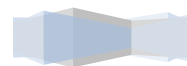
De igual forma que los dos casos anteriores la remoción anduvo en un 50 %, la producción máxima de sulfonas fue de 10 % y la extracción fue mínima, de un 12 % cayendo a casi un 6 %.

También se repitieron algunas muestras, pero no se obtuvieron datos relevantes que modificaran a los primeros.

#### **P612. Catalizador de $MnO_2$**

En esta prueba la diferencia fue el uso de un catalizador no soportado en Alúmina, se pudo observar una notable descomposición de agua oxigenada al paso del tiempo. Al muestrear y adicionar agua oxigenada a diferentes tiempos al final la yodometría muestra una gran descomposición de agente oxidante, pues la cantidad de yodo en los matraces fue mínima con respecto a las pruebas subyacentes.

En cuanto a las gráficas obtenidas, la remoción tuvo una tendencia ascendente llegando a un 63 % aproximado removido. La producción fue totalmente nula, no



existe ningún indicio de sulfonas y la extracción llegó a un 53% con una relación ascendente a partir del tiempo 0.

En general este catalizador de  $MnO_2$  sin soportar es un muy útil para la descomposición de agua oxigenada, sin embargo para este proyecto no es útil, pues lo que nos interesa es la producción de sulfonas y este catalizador no contribuye a ello.

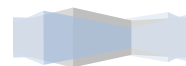
○ **3.3.2.3 Con carga del catalizador 10 % (catalizadores  $Co/\gamma-Al_2O_3$ ,  $Fe/\gamma-Al_2O_3$  y  $Mn/\gamma-Al_2O_3$  al 10 % fase activa)**

Debido a los bajos resultados de producción de sulfonas con los catalizadores 1% fase activa, se incrementó la cantidad de fase activa en los catalizadores anteriores para poder observar un posible incremento en la producción de sulfonas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.4, las reacciones se realizaron en las mismas condiciones que las pruebas anteriores.

**Tabla 3.3.4 Catalizadores recalcinados con 10% de fase activa soportados en Alúmina**

| Prueba | Catalizador (1g)                   |
|--------|------------------------------------|
| P613   | $MnAl10$ ó $Mn10\%/\gamma-Al_2O_3$ |
| P622   | $FeAl10$ ó $Fe10\%/\gamma-Al_2O_3$ |
| P623   | $CoAl10$ ó $Co10\%/\gamma-Al_2O_3$ |

Al final del apartado se analizarán en la figura la actividad catalítica de los catalizadores al 1% y 10% fase activa impregnada en  $\gamma-Al_2O_3$ .



## ❖ Análisis de las pruebas P613, P622 y P623

### **P613. Catalizador Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10%**

Esta prueba mostró una remoción aproximada del 50 %. La producción de sulfonas llegó a un máximo de casi 10 %. La mayor extracción de DBT se presenta a los 15 min. Con un 19.23 % que no reacciona en la fase acetonitrilo, posteriormente existe una tendencia a decrecer en los tiempos 2 y 3, indicando que posiblemente de lo que se removió en la mezcla reactiva en los dos últimos tiempos, la mayor parte del DBT reaccionó con el agua oxigenada para la producción de sulfona, sin embargo cabe resaltar que en las yodometrías realizadas en esta prueba la acumulación de agua oxigenada fue notable al paso del tiempo, pues la producción de yodo en los matraces fue en aumento.

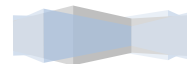
### **P622. Catalizador Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10 %**

La remoción mostrada en la reacción alcanzó como máximo un 58 % y prácticamente se mantuvo constante esta cantidad en los demás tiempos, lo anterior nos muestra que poco más de la mitad de compuesto azufrado pasó a la fase acetonitrilo.

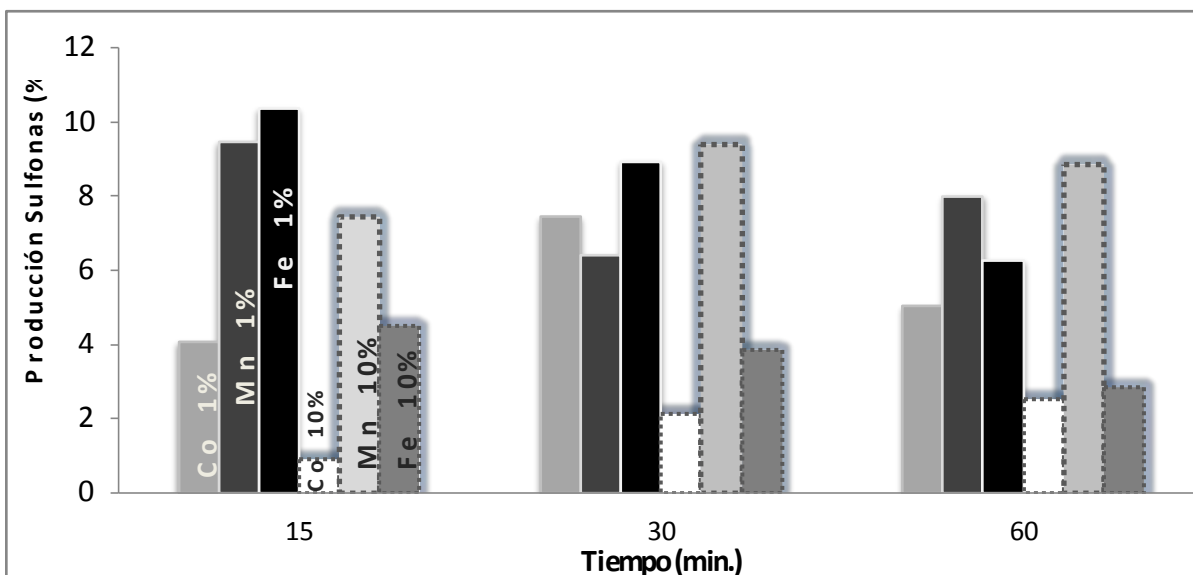
La producción de sulfona cae al avanzar el tiempo y su máximo porcentaje de producción fue de 4.5 % a los 15 minutos.

### **P623. Catalizador Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10 %**

Esta prueba mostró una remoción del 67 % al tiempo 1, después la tendencia cae hasta un 55 %, con lo que podemos notar que más del DBT quedó en la fase acetonitrilo. La producción de DBTsulfona llegó a un máximo del 2.5% a los 60 minutos, y aunque muestra un incremento del porcentaje con respecto al tiempo la cantidad es mínima, casi insignificante.



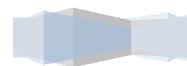
El DBT sin reaccionar, mostrado por la gráfica de extracción muestra un máximo de 33 % llegando hasta un 23 % a una hora de reacción. Mostrando que fue mayor la cantidad sin reaccionar que la produjo sulfonas.



**Figura 3.3.10 .Comparación en la producción de sulfonas entre Catalizadores de Co, Mn y Fe al 1 y 10 %.**

❖ **Análisis de Resultados con respecto a la carga del catalizador (1% y 10%)**

Si comparamos cada fase activa al 1 % y al 10 % notamos que hay mayor producción cuando la fase activa está al 1 %, sin embargo la producción en todas ellas es muy pequeña. El catalizador de Fe presenta mayor producción de sulfonas, seguido de Manganeso y por último el Cobalto.



### **Catalizador con fase activa Mn**

La recalcinación del catalizador de Mn soportado en Alúmina, presenta una actividad casi idéntica que el primer catalizador de Mn soportado, con esto deducimos que posiblemente se necesite una cantidad diferente, tal vez menor, de Mn impregnado en el catalizador o el catalizador no sea una buena fase activa pues la producción de sulfona es mínima y la yodometría muestra una muy baja descomposición de agua oxigenada.

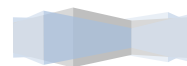
### **Catalizador con fase activa Fe**

Comparando resultados encontramos que al aumentar la cantidad de fase activa, la producción de sulfonas es menor casi un 50 %, mostrando con esto que el Fe no presenta el comportamiento deseado en cuanto al uso como catalizador pues la simple alúmina sin fase activa muestra más o similar porcentaje de producción, y al aumentar la cantidad de Hierro soportado la producción de Alúminas disminuye.

### **Catalizador con fase activa Co**

La recalcinación del catalizador de Co soportado en Alúmina, presenta una actividad menor que todas las fases activas antes descritas, lo cual muestra que el aumento de fase activa soportada no mejora la actividad, pues la producción de sulfona fue la cuarta parte que con Co soportado al 1 % y que los demás catalizadores probados.

En este caso establecemos que el Co recubriendo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en porcentajes de un 10% peso, no es una fase activa útil en ODS.



○ **3.3.2.4 Bimetálicos (VMoS1, VMoS2, FeVAI, MnVAI y CoVAI) reducidos y sin reducir.**

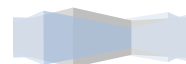
En este apartado se probarán catalizadores con una fase activa bimetálica, V acompañado de Mo, Mn, Fe ó Co.

En las pruebas P680, P690 y P691 se utilizó una mezcla reactiva compuesta de 1.5 g DBT/400 ml. de n-hexadecano, y para la yodometría el tiosulfato de sodio tuvo una concentración diez veces menor que la que se estuvo utilizando, cabe aclarar que con esto únicamente se logra tener una mayor precisión en la yodometría, no afecta en los resultados de la reacción en cuanto a producción de sulfonas, extracción y remoción de compuestos con azufre se refiere. La relación O/S cambia a 8.02. Los cálculos se presentan en el anexo.

Para las demás pruebas las condiciones y mezcla reactiva fueron similares a las de las reacciones con catalizadores con una sola fase activa. La relación O/S se conserva en 30.1.

**Tabla 3.3.5 Pruebas de actividad realizadas en este apartado con catalizadores bimetálicos reducidos y sin reducir de 1 y 1/2 monocapa (fase activa).**

| Prueba | Catalizador (0.1g)   |
|--------|--|
| P604   | <i>VMoS1 reducido ó VMo(1 monocapa)/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reducido</i>             |
| P605   | <i>VMoS2 reducido ó VMo(1/2 monocapa)/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reducido</i>           |
| P607   | <i>VMoS1 sin reducir ó VMo(1 monocapa)/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sin Reducir</i>       |
| P608   | <i>VMoS2 sin reducir VMo(1/2 monocapa)/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sin Reducir</i>       |
| P680   | <i>FeVAI ó FeV (10% Fe y 10 %V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> |
| P690   | <i>CoVAI ó CoV (10% Co y 10 %V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> |
| P691   | <i>MnVAI ó MnV (10% Mn y 10 %V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> |





### ❖ Análisis Pruebas P604, P605, P607, P608

Los catalizadores bimetalicos reducidos, presentan una mayor actividad catalitica, aunque todos presentan una extracción máxima en la fase disolvente de aproximadamente 20 % la producción de sulfonas llega a un 90 % para estos, existiendo igual porcentaje de remoción. Mientras que con los catalizadores bimetalicos antes de reducir tienen una producción de sulfonas de casi 70 % para el catalizador VMoS1 antes de reducir y un máximo de 40 % para el segundo catalizador la extracción en la fase disolvente es similar que en los casos anteriores. Todos presentan buena descomposición térmica del agua oxigenada, sin embargo los catalizadores reducidos la presentan en mayor proporción, esto es, descomponen mejor el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### Comparación entre catalizadores VMo/ $\gamma$ -alúmina

La figura 3.3.11 representa la producción de sulfonas correspondiente a los catalizadores con fase activa VMo

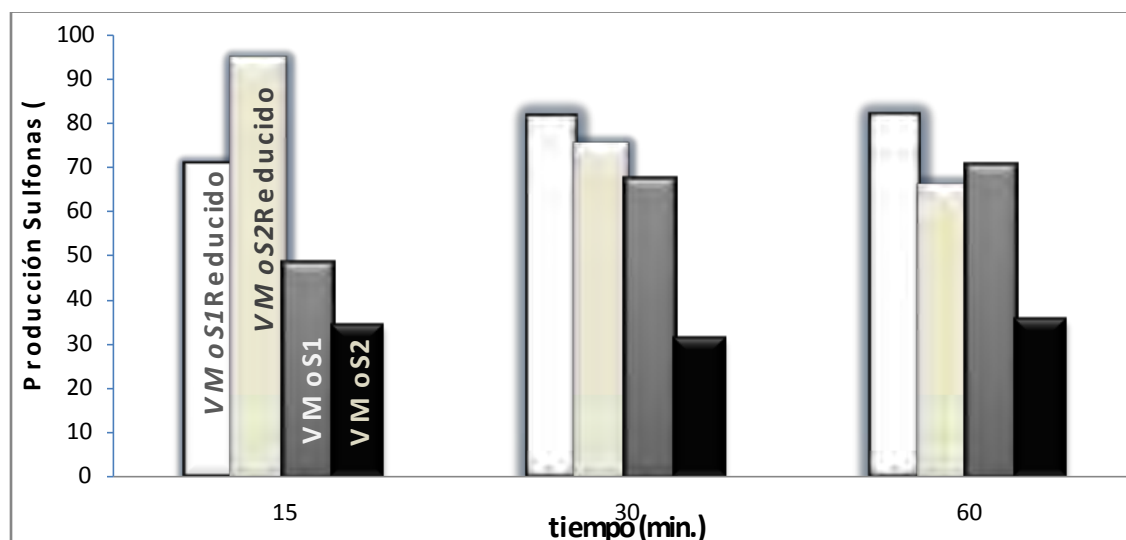


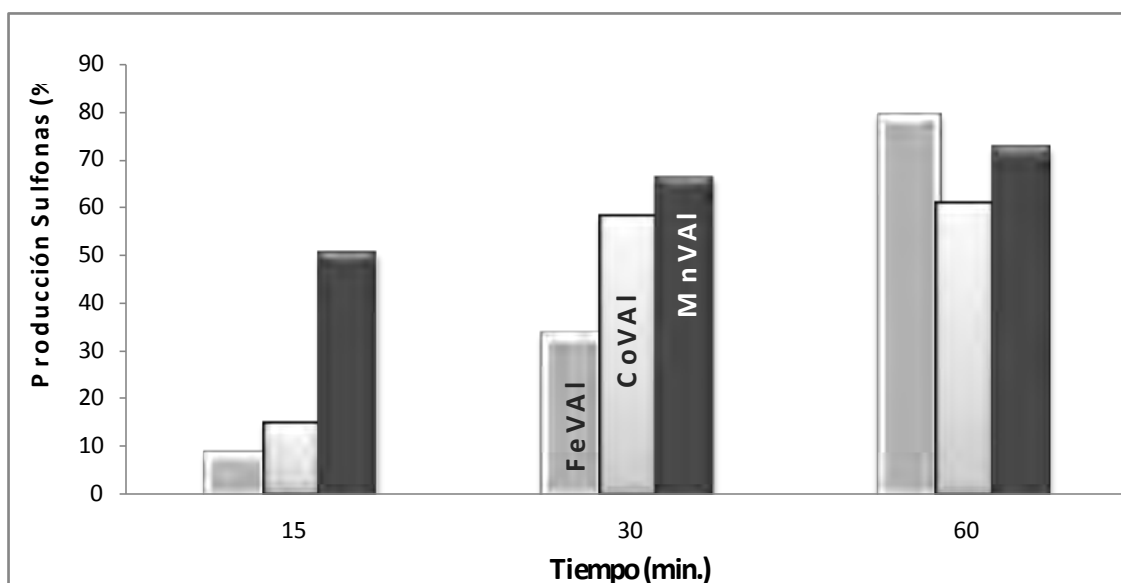
Figura 3.3.11. Comparación en la producción de sulfonas entre Catalizadores de VMo soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Estos catalizadores son los que presentan la mayor actividad catalitica, su producción de sulfonas es mucho más del doble que la de los catalizadores al 1% y 10% con una sola fase activa. También observamos que los catalizadores

reducidos tienen mejor actividad, siendo el VMoS1 y VMoS2 reducido los mejores catalizadores.

- **Catalizadores bimetálicos (CoV, FeV, MnV)/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando una mezcla reactiva de 1.5gDBT/400 ml. Hexadecano y 0.5 ml. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en los tiempos 0, 15 y 30 minutos. Tiempo total de reacción 60 min.**

Ahora se presentan los catalizadores con las fases activas iniciales con V como componente adicional.



**Figura 3.3.12 Comparación en la producción de sulfonas entre Catalizadores de CoV, MnV y FeV (10% fase activa, 10% V)/  $\gamma$ -alúmina.**

#### ❖ **Análisis de Resultados de las pruebas P680, P690 y P691**

De acuerdo a los resultados, se encontró nuevamente que los tres catalizadores presentan buena actividad en cuanto a la producción de sulfonas, el catalizador de CoV muestra una producción máxima de sulfonas al tiempo 60 minutos de 60

%, mientras que el catalizador de Hierro fue el más activo con un porcentaje de 78 % de producción de sulfonas. En el caso del catalizador de MnV, al minuto 30, tiene una muy buena tendencia en cuanto a producción de sulfonas, similar que en el caso de catalizador FeV, llegando a un máximo de 72 %. Los tres catalizadores incrementan su producción de sulfonas conforme aumenta el tiempo, a los 60 minutos los tres catalizadores tienen su mayor porcentaje de producción de sulfonas.

La remoción y extracción en las tres muestras tienen buena tendencia, la remoción va en aumento en las tres pruebas, con el catalizador de MnV llega a un 80%, mientras que con los catalizadores de FeV y CoV más del 90% de DBT es removido. La fracción de DBT sin reaccionar, con FeV llega a un 50% y con MnV a un 20%.

En cuanto al seguimiento de la descomposición de agua oxigenada el catalizador que presenta mayor descomposición fue el de FeV, seguido por el de CoV y por último el de MnV, sin embargo los tres presentan buena descomposición térmica del  $H_2O_2$  logrando que exista una mayor probabilidad de que reaccione con el dibenzotiofeno y haya mayor producción de sulfonas.

Teniendo en cuenta lo anterior, notamos que el vanadio es una fase muy activa en ODS, pues al ser impregnada en los catalizadores monometálicos, la producción de sulfonas aumenta considerablemente en los tres casos.

La tabla **3.3.6** muestra en resumen la producción de sulfonas en 15, 30 y 60 minutos.

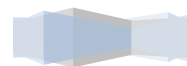
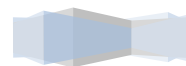


Tabla 3.3.6 Producción de sulfonas en función del tiempo de reacción, para todos los catalizadores estudiados.

| <i>Catalizador ó soporte empleado</i>                        | <b>Producción de sulfonas (%)</b> |                   |                   |                   |
|--|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|  | <i>Prueba</i>                     | <i>15 minutos</i> | <i>30 minutos</i> | <i>60 minutos</i> |
| <i>0.1g. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>                      | 587                               | 22.4              | 33.3              | 19.0              |
| <i>0.1g. <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 589                               | 13.3              | 11.7              | 6.8               |
| <i>0.1g. CoAlA</i>   | 593                               | 4.1               | 7.4               | 5.0               |
| <i>0.1g. MnAlA</i>   | 594                               | 9.5               | 6.4               | 8.0               |
| <i>0.1 g Fe AlA</i>  | 595                               | 10.4              | 8.9               | 6.3               |
| <i>0.1 g VMoS1 red</i>                                       | 604                               | 70.7              | 81.6              | 81.7              |
| <i>0.1 g VMoS2 red</i>                                       | 605                               | 93.9              | 74.5              | 65.2              |
| <i>0.1 g VMoS1 sin red</i>                                   | 607                               | 48.1              | 67.2              | 70.3              |
| <i>0.1 g VMoS2 sin red</i>                                   | 608                               | 34.0              | 31.0              | 35.3              |
| <i>0.1g MnAlO</i>  | 612                               | 0                 | 0                 | 0                 |
| <i>0.1 g MnAlR</i>   | 613                               | 7.5               | 9.4               | 8.9               |
| <i>0.1g FeAlR</i>  | 622                               | 4.5               | 3.9               | 2.8               |
| <i>0.1g CoAlR</i>  | 623                               | 0.9               | 2.1               | 2.5               |
| <i>0.1 g FeVAI</i>   | 680                               | 8.4               | 33.1              | 78.7              |
| <i>0.1 g CoVAI</i>   | 690                               | 14.7              | 57.9              | 60.6              |
| <i>0.1 MnVAI</i>   | 691                               | 50.4              | 66.1              | 72.5              |



# CONCLUSIONES

---

Con respecto al método de preparación de los catalizadores para ODS y al agente oxidante:

- La preparación de catalizadores utilizando la técnica de mojado incipiente fue correcta. Los resultados de DRX y SEM mostraron en los catalizadores una buena dispersión superficial de las fases activas en el soporte  $\gamma$ -Alúmina.
- El  $H_2O_2$  es mejor agente oxidante para nuestras condiciones de reacción, debido a que presenta una descomposición mayor que el TBHP en tiempos cortos de reacción.

Con respecto a la actividad de los catalizadores en ODS:

- Las propiedades del catalizador están ligadas a la cantidad de fase activa presente en el soporte. Para nuestros catalizadores de Cobalto, Hierro y Manganeso, al aumentar la cantidad de fase activa de 1 % a 10% su actividad catalítica decrece. Mientras que para los catalizadores bimetálicos al aumentar la carga de Vanadio aumenta su actividad.
- El pentóxido de vanadio es muy útil como fase activa en ODS ya que sin ser soportado, provoca una gran remoción de compuestos benzotiofénicos y aunque también proporciona una mayor extracción de especies azufradas en la fase acetonitrilo que no reacciona provoca mayor producción de sulfonas, mientras que la alúmina por sí sola, tiene una menor remoción y por lo mismo una menor producción de sulfonas, aproximadamente de 14 % para DBT sulfona.
- Los catalizadores de Hierro tienen un comportamiento similar al catalizador de manganeso, presentan una extracción a la fase disolvente deficiente y una producción pobre de sulfonas. En cuanto a la descomposición del agua oxigenada, los catalizadores de Hierro prácticamente no descomponen al oxidante, mientras que los de Manganeso y Cobalto si lo hacen.



- El catalizador de nanopartículas de óxido de manganeso presenta el mayor porcentaje de descomposición de agua oxigenada, pero una nula producción de sulfonas.
- El  $MnO_2$  se encuentra presente en los catalizadores MnAl1, MnAl10 y MnAlO, sin embargo en este último se encuentra presente el  $Mn_5O_8$ , al cual se le atribuyen la alta descomposición de agua oxigenada.
- Los catalizadores bimetálicos son los más adecuados para ODS, pues presentan la mayor actividad catalítica en comparación con los catalizadores de solo una fase activa y la producción de sulfonas es considerablemente mayor. La impregnación de vanadio como fase activa complementaria provoca un incremento notable en la producción de sulfonas.
- Los catalizadores de VMo reducido son los más activos en ODS debido a la presencia de especies de Vanadio con número de oxidación menor a 5. Los catalizadores sin reducir tienen buena actividad de producción de sulfonas y descomposición de agente oxidante, sin embargo su actividad está por debajo de los reducidos.
- El orden de reactividad de los compuestos benzotiofénicos es DBT>4-MDBT>4,6.DMDBT.



# Referencias bibliográficas

---

- Lippens B.C. and J. J. Steggerda, “*Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*”, Ed. B.G. Linsen, ed. New York: Academic Press.
- Babich, I.V. y Moulijn, J.A. (2003). Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.
- Becerra Hernández J. Santos. “Estudio catalítico del sistema V y Mo soportado en alúmina para la desulfuración oxidativa de compuestos organoazufrados del diesel”, Maestría en Ing. Química (Procesos), junio 29 del 2006, Facultad de Química UNAM.
- Cedeño, C.L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta F. (2004). Desulfuración oxidativa de diesel sintético con un catalizador de vanadio. *Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 1518-1525.
- Cedeño, L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta, F. (2005a). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* 107-108, 564-568.
- Cedeño, L., Martínez, E., Gómez, M. y Pedraza, F. (2005b). Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 4, 241-252.
- Delgado M.D., Collins V., López A., “*Synthesis, Characterization and Kinetic Evaluation of Manganese Oxide Nanoparticles for the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*”

- Eika W. QIAN. “Development of novel nonhydrogenation desulfurization process – oxidative desulfurization of distillate -“. Journal of the Japan Petroleum Institute, 51, (1), 14-31 (2008).
- Gómez Bernal Hilda y Luis Cedeño Caero, “Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofenicos del diesel”. Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol 5 No 3 (2006) 269-277.
- Gomez, B.H. y Cedeño, C.L. (2005). Solvent effects during oxidationextraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, A28. [www.bepress.com/ijcre/vol3/A28](http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A28).
- Sampanthar J. T., huang Xiao, Jian dou, Teo Yin Nah, Xu Rong, Wong Pui Kwan. “A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compound from diesel fuel”. *Applied catalysis B: Enviromental* 63 (2006) 85-93.
- Newsome J. W., H.W. Heiser, A.S. Russell and H.C. Stumpf, *Alumina Properties, Alumina Co. of America*, Pittsburg (1960).
- Kaufmann, T.G., Kaldor, A., Stuntz, G.F., Kerby, M.C. y Ansell, L.L. (2000). Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. *Catalysis Today* 62, 77–90.
- Loaiza A.,M. Lacruz. “caracterización de catalizadores de hierro y cobalto soportados sobre sílice sintetizados en ambiente ácido y básico” *Revista Latinoamericana de metalurgia y materiales* 2006.



- Otsuki S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T. y Kabe, T. (2000). *Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction*. *Energy & Fuels* 14, 1232-1239.
- Palomeque, J., Clacens, J.M. y Figueras, F. (2002). Oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide catalyzed by solid bases. *Journal of Catalysis* 211, 103–108.
- Rodas A., Blass G. and Panamá L. “Tecnologías de desulfuración: pasado, presente y futuro”. *Boletín IIE, ene-mar 2003*.
- Song, C. y Ma, X. (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 207-238.
- Tauster, S.J., Fung, S.C. and Garten, R.L., *J.Amer. Chem Soc.*, 100,170 (1987)
- V. Dumont, L. Oliviero, F. Mauge', M. Houalla. “Oxidation of dibenzothiophene by a metal–oxygen–aldehyde system” *Catalysis Today* 195–198.
- Xiang L., Deng X. Y., Jin Y., “Experimental study on synthesis of NiO nanoparticles”, *Scripta Mater.*, Vol. 47, 219-224 (2002).
- Zhiwen C., Shuyuan Z., Shun T., Fanqing L., Jian W., Yuheng Z., Sizhao J., “Preparation and electron spin resonance effect of nanometer-sized Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *J. Cryst. Growth*, Vol. 180, 280-283 (1997).



# ANEXO

## A.1 Síntesis de Catalizadores

### A.1.1 Cálculos para la preparación de catalizadores:

- **FeAl1 (1%Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Para la preparación del catalizador de Hierro (FeAl1), se realizaron los cálculos siguientes:

$$\left( \frac{1 \text{ átomo Fe}}{\text{nm}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3} \right) \left( \frac{\text{mol}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos Fe}} \right) \left( \frac{10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2} \right) \left( \frac{278.02 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{\text{Area Superficial}}{180 \text{ m}^2} \right) \left( \frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \right) = 0.0831 \frac{\text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

Sin embargo utilizaremos 3g de Alúmina, por lo tanto la cantidad a pesar de FeSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O será:

$$\left( 0.08308 \frac{\text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \right) \left( 3 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \right) = 0.2492 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

Y si el volumen de poro es de 0.75 ml/g Alúmina, entonces la cantidad pesada de sulfato de hierro heptahidratado será adicionada en 2.25 ml. de agua para finalmente obtener nuestra solución e impregnar el soporte. Esta solución se agrega poco a poco al soporte y al finalizar se revuelve cuidadosamente para formar una mezcla homogénea.

- **MnAl1 (1%Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

En el caso del manganeso el procedimiento es el mismo, y los cálculos son los siguientes:

$$\left( \frac{1 \text{ átomo Mn}}{\text{nm}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3} \right) \left( \frac{\text{mol}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos Mn}} \right) \left( \frac{10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2} \right) \left( \frac{137.012 \text{ g MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{\text{Area Superficial}}{180 \text{ m}^2} \right) \left( \frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \right) = 0.0409 \frac{\text{g MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

Utilizaremos 3g de alúmina, por lo tanto serán 0.1228 g MnSO<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O que se disolverán en 2.25 ml. y finalmente impregnamos el soporte.

- **CoAl1 (1%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Para este caso (Cobalto), similar a los anteriores los cálculos son los siguientes:

$$\left( \frac{1 \text{ átomo Co}}{\text{nm}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3} \right) \left( \frac{\text{mol}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos Co}} \right) \left( \frac{10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2} \right) \left( \frac{291.052 \text{ g Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{\text{Area Superficial}}{180 \text{ m}^2} \right) \left( \frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \right) = 0.0869 \frac{\text{g Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

Utilizaremos 3g de alúmina, por lo tanto serán 0.2609 g Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O que se disolverán en 2.25 ml. para impregnar el soporte.

- **FeAl10 (10 %Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

*Partiendo de los catalizadores anteriores de esta fase activa*

$$\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 2.6002\text{g}$$

$$10 \% \text{ Fe} = 0.26002 \text{ g}$$

$$0.26002 \text{ g Fe} \left( \frac{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mol Fe}} \right) \left( \frac{278.02 \text{ g}}{\text{mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{\text{mol Fe}}{55.847 \text{ g}} \right) = 1.2944 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{0.75 \text{ ml}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} * 2.6002 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 1.9501 \text{ ml.}$$

$$\text{Si} \left( \frac{1.2944 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{1.9501 \text{ ml}} \right) \text{ entonces } \left( \frac{1.991 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{3.75 \text{ ml.}} \right)$$

El procedimiento es el mismo que en los casos anteriores

- **MnAl10 (10%Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

$$\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 2.5\text{g}$$

$$10 \% \text{ Mn} = 0.25 \text{ g}$$



$$0.25 \cancel{\text{gMn}} \left( \frac{1 \text{ molMnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\cancel{\text{molMn}}} \right) \left( \frac{137.012 \text{ g}}{\cancel{\text{molMnSO}_4}} \right) \left( \frac{\cancel{\text{molMn}}}{54.938 \cancel{\text{g}}} \right) = 0.62348 \text{ gMnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{0.75 \text{ ml}}{\cancel{\text{gAl}_2\text{O}_3}} * 2.5 \cancel{\text{gAl}_2\text{O}_3} = 1.875 \text{ ml.}$$

$$\text{Si} \left( \frac{0.62348 \text{ gMnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1.875 \text{ ml.}} \right) \text{ entonces} \left( \frac{1.24696 \text{ gMnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{3 \text{ ml.}} \right)$$

Utilizaremos 2.5g de alúmina, por lo tanto serán 1.24696 g MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O que se disolverán en 3.75 ml. y finalmente impregnamos el soporte.

### ● **CoAl10 (10%Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

$$\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 2.6002 \text{ g}$$

$$10 \% \text{ Co} = 0.26002 \text{ g}$$

$$0.26002 \cancel{\text{gCo}} \left( \frac{1 \text{ molCo(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\cancel{\text{molCo}}} \right) \left( \frac{291.052 \text{ g}}{\cancel{\text{molCo(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \right) \left( \frac{\cancel{\text{molCo}}}{58.9332 \cancel{\text{g}}} \right) = 1.2841 \text{ gCo(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{0.75 \text{ ml}}{\cancel{\text{gAl}_2\text{O}_3}} * 2.6002 \cancel{\text{gAl}_2\text{O}_3} = 1.9501 \text{ ml.}$$

$$\text{Si} \left( \frac{1.2841 \text{ gCo(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1.9501 \text{ ml}} \right) \text{ entonces} \left( \frac{1.9753 \text{ gCo(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{3 \text{ ml.}} \right)$$

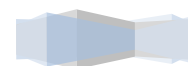
### ● **Cálculo para la preparación de nanopartículas de óxido de Manganeso**

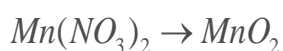
**Datos:**

**Solución Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> al 51 %**

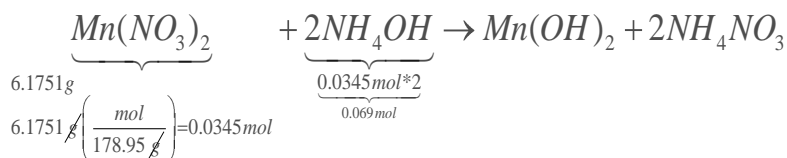
**PM. 178.95 g Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/mol**

$$\left( \frac{51 \text{ gMn(NO}_3)_2}{100 \text{ gsolucion}} \right) \left( \frac{1.54 \text{ gsol}}{\text{ml.}} \right) = \frac{78.54 \text{ gMn(NO}_3)_2}{100 \text{ ml.}} = \frac{0.7854 \text{ gMn(NO}_3)_2}{\text{ml.solución}}$$





$$3 \cancel{\text{gMnO}_2} \left( \frac{1 \cancel{\text{molMn}(\text{NO}_3)_2}}{1 \cancel{\text{molMnO}_2}} \right) \left( \frac{178.95 \text{g}}{1 \cancel{\text{molMnO}_2}} \right) \left( \frac{1 \cancel{\text{molMnO}_2}}{86.9368 \cancel{\text{g}}} \right) = 6.1751 \text{gMn}(\text{NO}_3)_2$$



Concentración del frasco de Hidróxido de Amonio:

**Solución NH<sub>4</sub>OH al 30 %**

**PM. 35.05g NH<sub>4</sub>OH /mol**

Densidad=0.9g/ml

$$\left( \frac{30 \cancel{\text{g.NH}_4\text{OH}}}{100 \cancel{\text{g.sol}}} \right) \left( \frac{0.9 \cancel{\text{g.sol}}}{\text{ml.}} \right) \left( \frac{1 \cancel{\text{molNH}_4\text{OH}}}{35.05 \cancel{\text{g.NH}_4\text{OH}}} \right) \left( \frac{1000 \text{mmol}}{\cancel{\text{mol.}}} \right) = 7.7033 \text{M}$$

Por lo tanto necesitaríamos 8.95 ml. de NH<sub>4</sub>OH para obtener 6.1751g de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

$$0.069 \cancel{\text{molNH}_4\text{OH}} \left( \frac{\text{L}}{7.7033 \cancel{\text{molNH}_4\text{OH}}} \right) \left( \frac{1000 \text{ml.}}{\text{L}} \right) = 8.96 \text{ml.}$$

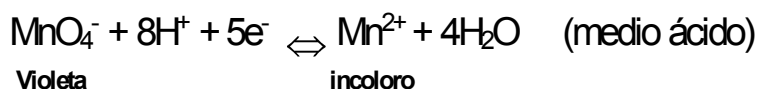
## **A.2 Técnicas de valoración**

### **A.2.1 Permanganometría**

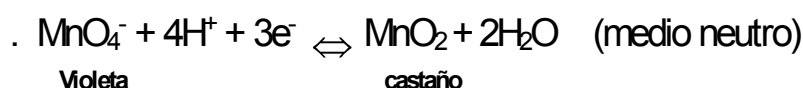
El ion permanganato es uno de los titulantes oxidantes de uso más generalizado, debido no solamente a su alto poder de oxidación, sino también a sus características de autoindicación visual. El punto final corresponde a una solución rosa que le imparte a la solución la primera fracción de gota de titulante en exceso.



En un medio fuertemente ácido, el permanganato reduce a manganeso (II), interviniendo 5 electrones en la reacción:



En soluciones débilmente ácidas, neutras o alcalinas, en la reducción del permanganato participan tres electrones, obteniéndose manganeso (IV), que precipita como óxido de manganeso (IV). La semireacción es:



Y en medio alcalino:



Una de las desventajas de utilizar permanganato es que aun cuando se utilice en alto grado de pureza no es conveniente como patrón primario, pues sus soluciones recién preparadas son inestables. La reacción de descomposición en estas soluciones es:



Esta reacción es autocatalítica pues el óxido de manganeso (IV) que se forma acelera la descomposición. Por lo que es esencial eliminar la totalidad del óxido para que la solución sea estable.

La conservación del permanganato en un lugar oscuro es necesaria porque la descomposición se acelera con la acción de la luz. De todas formas es conveniente revalorar la solución a intervalos más o menos frecuentes.

### Valoración de TBHP

Se realizará una valoración indirecta para obtener el consumo de TBHP en cada muestra tomada.

Para la valorar el TBHP se parte de la siguientes semireacciones:



- $\text{TBHP} + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{TBOH} + 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$  (1.1)
- $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  (1.2)

esto significa que hay que tener una cierta cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  y agregarle el TBHP de tal forma que quede hierro en exceso para valorarlo con el permanganato de potasio.

### Preparación de soluciones:

#### **Solución de Sal de Mohr** (sulfato ferroso amoniacal $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )

PM: 391.847g/mol Pureza: 99.5%)

Es una sal usada en química analítica como sustancia patrón de oxidometría.

Pesar aproximadamente 7.3407g de la sal de Mohr y disolverla en 100 ml de solución ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido 1:20) en un matraz aforado. La concentración de la solución es de 0.1864 M

#### **Permanganato de potasio** ( $\text{KMnO}_4$ PM: 158.04g/mol Pureza: 99.5%)

Pesar aproximadamente 0.2975g de sal de  $\text{KMnO}_4$  y llevar a un matraz de 100 mL y aforar con solución ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido 1:20). La concentración de la solución es de 0.01864 M.

#### **Valoración de la solución de Hierro.**

Colocar en un matraz volumétrico 10 mL de la solución de  $\text{Fe}^{2+}$  y agregarle 0.4 mL de la fase acetonitrilo de la muestra tomada en la corrida.

Llenar una bureta con la solución de permanganato y valorar el exceso de hierro. Como el permanganato es autoindicador, la presencia del color violeta en la alícuota indica el punto de equivalencia.

Nota: Aproximadamente los valores de concentraciones están calculados para obtener 10 ml. de valorante gastado.

### Determinación de Volumen máximo y mínimo en la titulación de TBHP

Este cálculo se realiza para determinar de cuanto es el rango de volúmenes en la titulación, ya que si es muy corto, el error experimental podrá ser de gran magnitud y afectar a los resultados en las pruebas de actividad. Para poder determinarlos realizamos un cálculo suponiendo que todo el TBHP reacciona y otro suponiendo que nada reacciona en el tiempo definido. Se utiliza el ejemplo de cálculo antes mostrado.

*Datos :*

$$V_{\text{acetoniitrilo}} = 30 \text{ ml.}$$

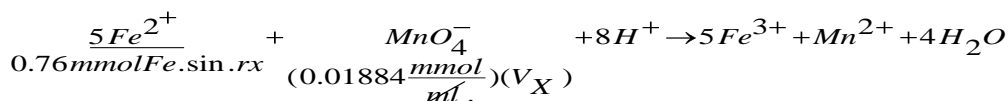
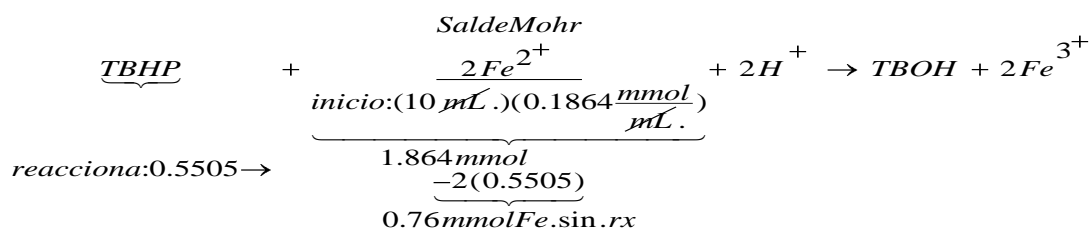
$$V_{\text{TBHP}} = 5.6 \text{ ml.}$$

$$5.6 \text{ ml}_{\text{TBHP}} = 39.2 \text{ mmol}_{\text{TBHP}}$$

$$\text{TBHP} = \frac{39.2 \text{ mmol}_{\text{TBHP}}}{35.6 \text{ ml.}} = 1.10 \text{ M}$$

$$\text{Alícuota} = (0.5 \text{ ml.})(1.10 \text{ M}) = 0.5505 \text{ mmol}_{\text{TBHP}}$$

### Si reacciona todo el TBHP



Ahora, sí:

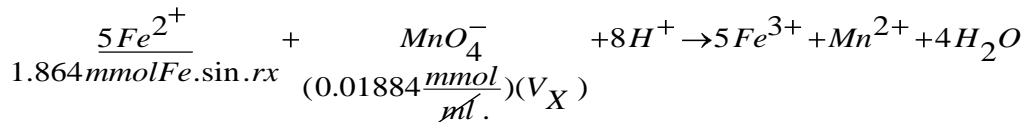
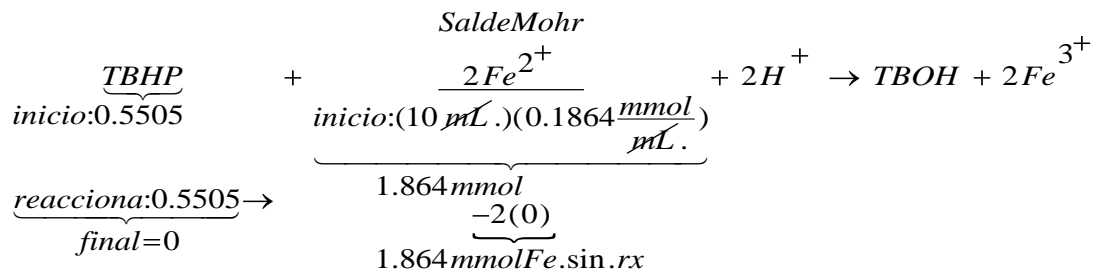
$$0.76 \text{ mmol} = ((0.01884)V_X)(5 \text{ Estequiometría})$$

$$V_X = \frac{0.76}{(0.01884)(5)} = 8.0679 \text{ ml.}$$





**Si no reaccionara todo el TBHP (tendríamos sólo sal de Mohr (Fe))**



Ahora, sí:

$$1.864\text{mmol} = ((0.01884)V_X)(5_{\text{Estequiometría}})$$

$$V_X = \frac{1.864}{(0.01884)(5)} = 19.7452\text{ml.}$$

Esta diferencia nos indica que el rango de titulación debe estar entre 8.0679 ml. y 19.7452ml. lo cual define un rango de titulación aceptable.

### Cálculos:

Sí :

$$10\text{ml.H}_2\text{O}_2 = 14\text{ml.TBHP} = 98\text{mmol}$$

Entonces :

$$5.6\text{ml.TBHP} = 39.2\text{mmol}$$

$$P.M_{\text{KMnO}_4} = 158.04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$C_{\text{KMnO}_4} = 0.01884\text{M}$$

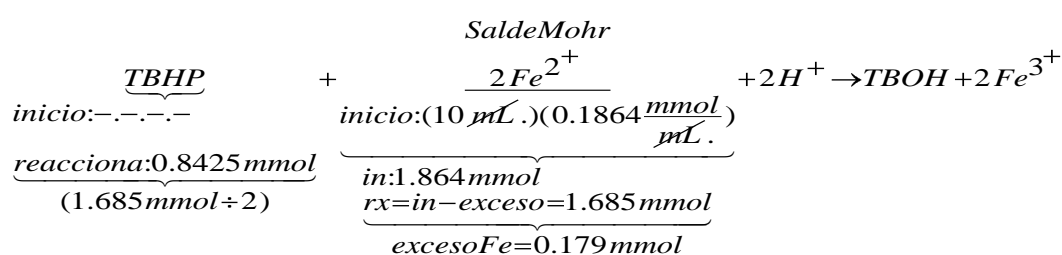
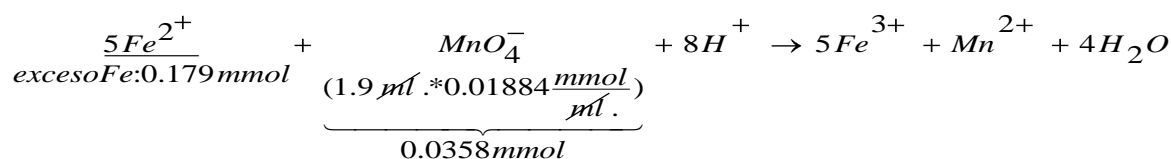
$$V_{\text{total}} = 35.6\text{ml.}$$

$$C_{\text{TBHP}_{\text{REACTOR}}} = \frac{39.2\text{mmol}}{35.6\text{ml.}} = 1.1011\text{M}$$

Las reacciones 1.1 y 1.2 son las que se llevan a cabo, sin embargo nosotros deseamos conocer el exceso de Hierro, y para ayudarnos a saber esto partimos de la reacción 1.2, conociendo la cantidad gastada de  $\text{KMnO}_4$  y su concentración.



Primero al multiplicar la concentración de  $KMnO_4$  por los ml. gastados, obtenemos los moles de ion manganato presentes. Por estequiometria (1:5) de la reacción (1.2) conocemos la cantidad de  $Fe^{2+}$  a partir del ion manganato. Esta cantidad será, por estequiometria, la misma de  $Fe^{2+}$  en exceso en la reacción 1.1. Con esta información, calculamos la cantidad que reaccionó de  $Fe^{2+}$  restando a la cantidad inicial el exceso de hierro, finalmente este valor, tomando en cuenta la estequiometria (1TBHP:2 $Fe^{2+}$ ) será la cantidad de TBHP presente.



$$TBHP_{Reactor} = \left( \frac{0.8425mmol}{0.5mL.} \right) \times \left( \frac{35.1mL.}{V_{tot} - V_{alic}} \right) = 59.1435mmol$$

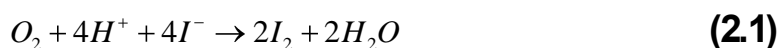
## A.2.2 Yodometría

Los métodos con yodo tienen muchas aplicaciones, debido al gran número de sustancias que se pueden determinar y a la buena definición del punto final, que permiten una definición precisa a concentraciones de titulante de solamente 0.001F.

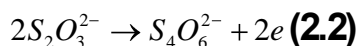
El potencial redox del par yodo-yoduro es independiente de la acidez en un intervalo bastante amplio. Sin embargo a un pH de 8, el yodo se desproporciona formando yodato y yoduro.

En soluciones ácidas, el ion yoduro se oxida a yodo con el oxígeno del aire:





En soluciones neutras o débilmente ácidas, el ion tiosulfato se oxida con el yodo a ion tetratiónato, que es la reacción base de la titulación.

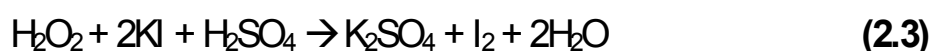


La descomposición del tiosulfato se presenta desde acideces moderadas, pero no causa dificultades en las titulaciones, pues la reacción es lenta. Esto quiere decir que, si la solución de tiosulfato se agrega al titulado lentamente y con una buena agitación, no ocurre una descomposición apreciable, y la reacción con el yodo es estequiométrica aun en soluciones fuertemente ácidas.

El indicador más común para el yodo es el almidón. El almidón soluble y el yodo forman una especie compleja de intenso color azul. Este color solamente se desarrolla en presencia de yoduros y en frío. Se desvanece al calentar aunque vuelve a aparecer al enfriar.

La técnica usual consiste en llevar la titulación hasta que el color amarillo del yodo comience a desvanecerse, añadir entonces el almidón y continuar la titulación hasta la desaparición del color azul.

La yodometría es un método indirecto por que primero se hace reaccionar agua oxigenada con yoduro de potasio, en ácido sulfúrico (pH = 0):



Y después, el yodo formado se hace reaccionar con tiosulfato de sodio, llevándose a cabo la siguiente reacción:



### Titulación de Peróxido de Hidrógeno

Primero, se necesita conocer la muestra que se va a tomar del reactor, para que el volumen gastado de titulante no sea mayor de 10 ml. De la reacción 2 tenemos que se necesita 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 x Volumen = (0.1 mol /L) (0.01 L) = 1 mmol.  
Tiosulfato.

2 moles de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ----- 1 mol de  $\text{I}_2$

$1 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  --- X  $X = 0.5$  mmol de  $\text{I}_2$

Observando la reacción 1 claramente se observa que por cada mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que reacciona, se obtiene 1 mol de  $\text{I}_2$ , y de aquí nos basaremos para hacer el cálculo.

Tenemos ahora la cantidad de mmol, calculamos los ml de la muestra. La densidad del agua oxigenada es 1.11 g/ml, y su pureza es del 30 %. En esta parte es donde entra la cantidad inicial de peróxido de hidrógeno que se adiciona. Supongo que se agrega 1 ml, entonces se tendrían que calcular los milimoles presentes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en toda la solución.

$$\frac{1.11\text{g}}{1\text{ml}} \left| \frac{1\text{ml}}{1\text{ml}} \right| = 1.11\text{g} \quad \text{Esto al 30\%} \quad 0.333\text{gr } \text{H}_2\text{O}_2 \left| \frac{1\text{mol}}{34\text{g}} \right| = 9.7941\text{mmol}$$

En toda la solución se tienen 9.7941 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El peróxido de hidrógeno se incorpora a la fase acetonitrilo, por lo que si tenemos 30 ml de acetonitrilo + 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el total son 31 ml. Entonces necesitamos conocer qué cantidad de esos 31 ml se necesitan tomar para utilizar por mucho 10 ml de titulante.

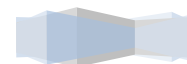
$$\frac{31\text{ml Mezcla}}{9.79\text{mmol } \text{H}_2\text{O}_2} \left| \frac{0.5\text{mmol } \text{H}_2\text{O}_2}{1\text{mmol}} \right| = 1.58\text{ml}$$

En las pruebas, como el tamaño de la alícuota era muy grande, esta se dividió por 3 (0.5 ml aprox.), y entonces el volumen de titulante gastado también fue dividido por 3. (3.33 ml).

Ya que tenemos el tamaño de la muestra, se procede a hacer la titulación.

Lo que se va a necesitar para la titulación es lo siguiente:

- ◆ Ácido sulfúrico diluido (1:20).
- ◆ Yoduro de potasio
- ◆ Molibdato de amonio al 20 %, como catalizador de la reacción.



- ◆ Indicador de almidón.
- ◆ El titulante, tiosulfato de sodio previamente valorado.

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

1. Ya que se tiene la muestra, se agregan 15 ml de  $H_2SO_4$  diluido (1:20).
2. Se agrega 0.1 g de yoduro de potasio (KI) disueltos en 2.5 ml de agua y dos a tres gotas de molibdato de amonio al 20 %.
3. Finalmente, el yodo es titulado con la solución de tiosulfato, y cuando se obtenga un color amarillo pálido, se agrega 2 ml de almidón y se continúa hasta que la solución está transparente.

NOTA: Los primeros dos puntos se tienen que hacer casi inmediatamente después de tomar la muestra para evitar descomposición del agua oxigenada.

Como sabemos, por cada mol de tiosulfato que reacciona, se tiene 0.5 mol de yodo, y este es equivalente a los moles de peróxido de hidrógeno, podemos hacer fácilmente los cálculos.

### Titulación de la solución de sulfato de sodio

Se prepara disolviendo 25 g de tiosulfato de sodio, completando el volumen a un litro. Es recomendable 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\* (0.1 g por litro). Esta solución se descompone rápidamente si está expuesta a la luz, por lo que se recomienda usar frascos oscuros para su almacenaje.

El **indicador** que se emplea en este método es el engrudo **de almidón**. Este se prepara de la siguiente manera: se pesan 0.1 gramos de almidón, y se agrega poco agua hasta formar una pasta homogénea, la cual se diluye con 50 ml de agua hirviendo; se deja en ebullición por 3 o 4 minutos más y se deja enfriar.

Para titular esta solución se utilizará yodato y yoduro de potasio.

El yodato y yoduro de potasio reaccionan en solución sulfúrica, según la ecuación:



El yodo se titula con la solución de tiosulfato cuya concentración es la que se busca.

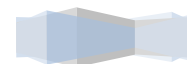
Para preparar la solución de yodato, se pesan con la mayor exactitud 0.3567 gramos de yodato de potasio puro y secado a 100 – 110 °C; se disuelven en agua y el volumen se completa a 100 ml en un matraz aforado. De esta solución se miden con una pipeta 25 ml, se ponen en un matraz Erlenmeyer, adicionando 1 g aproximadamente de yoduro de potasio, y después de disuelto, se acidula con 3 ml de solución de ácido sulfúrico diluido (1:10). El yodo se titula con la solución de tiosulfato de sodio; cuando la solución adquiere un color amarillo pálido, se diluye con 200 ml de agua, se agregan 2 ml de solución de almidón, la mezcla se tomará de un color azul rey, y se continúa titulando hasta que queda completamente transparente.

Es recomendable repetir la titulación 2 veces más y comprobar que el volumen gastado de titulante es casi el mismo.

La concentración del yodato de potasio se obtiene:

$$\frac{0.3564\text{g } \text{KIO}_3}{100\text{ml}} \left| \frac{1\text{mol}}{214\text{g}} \right| \left| \frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} \right| = 0.01665\text{mmol}/\text{ml} = 0.01665\text{M}$$

En 25 ml se tienen 0.41625 mmol de yodato de potasio, y como se ve en la estequiometría de la reacción 3, se pueden obtener 1.24875 mmol de I<sub>2</sub>. Si observamos la reacción 2, se tiene que 2 mol de Tiosulfato de sodio, reaccionan con 1 mol de yodo.



2 moles de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  --- 1 mol de  $\text{I}_2$

X -----  $1.24 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{I}_2$

Esto resulta en  $2.48 \times 10^{-3}$  mmol, los cuales están presentes en el volumen gastado de tiosulfato. Por lo que este 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 valores entre 0.1 M y 0.0992 M.

### Determinación de Volumen máximo y mínimo en la titulación de Peróxido de hidrógeno

De la misma manera en como procedimos con el TBHP, calcularemos el rango de volumen para el agua oxigenada, tomando como base los cálculos definidos para yodometría y suponiendo que el peróxido se descompone totalmente y nulamente. En esta ocasión el agua oxigenada agregada al inicio será 0.5ml.

### Se descompone todo el peróxido de Hidrógeno

Datos :

$$V_{\text{acetoneitrilo}} = 30 \text{ ml.}$$

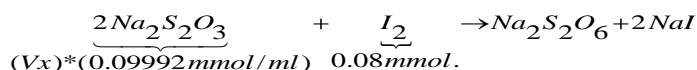
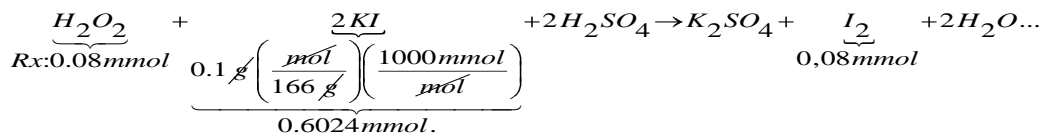
$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.5 \text{ ml.}$$

$$0.5 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}_2 = 4.9 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{4.9 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2}{30.5 \text{ ml.}} = 0.1606 \text{ M}$$

$$\text{Alícuota} = (0.5 \text{ ml.})(0.1606 \text{ M}) = 0.08 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2$$

Reacciones



Si

$$0.08 \text{ mmol} = \frac{(0.09992 \text{ M})(V_x)}{2}$$

$$V_x = \frac{(0.08 \text{ mmol})(2)}{0.09992 \text{ M}} = 1.6013 \text{ ml.}$$



## No se descompone todo el peróxido de Hidrógeno

En este caso si no existe  $H_2O_2$  entonces no habrá ninguna reacción, por lo que el  $V = 0\text{ml}$ .

Finalmente con esto definimos el rango de titulación que se encuentra entre 0 y 1.6013ml. En este caso podemos observar que el intervalo es muy corto y los errores experimentales pueden estar muy presentes por lo que hay que tener cuidado en la preparaciones de las soluciones y los reactivos para la titulación.

## Cálculo

Datos :

$$H_2O_2 \text{ 30\%}$$

$$V_{total} = 34\text{mL.}$$

$$P.M_{H_2O_2} = 34.015 \text{ g/mol} \dots\dots\dots P.M_{KI} = 166 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{H_2O_2} = 1.11 \frac{\text{g}}{\text{mL.}}$$

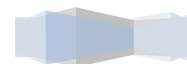
$$C_{Na_2S_2O_3} = 0.09992\text{M}$$

$$\underline{H_2O_2}_{inicial}$$

$$(1.11 \frac{\text{g}}{\text{mL.}}) * (4\text{ml. gregados}) * (0.3 \frac{\text{g}_{H_2O_2}}{\text{g}_{total}}) * (\frac{1\text{mol}_{H_2O_2}}{34.015 \text{ g}}) * (\frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}}) = 39.1592\text{mmol}_{H_2O_2}$$

$$C_{H_2O_2}_{REACTOR} = \frac{39.1592\text{mmol}}{34\text{ml} = V_{tot}} = 1.1517\text{M}$$

Ahora calculamos la cantidad de agua oxigenada presente en la alícuota y a tiempo cero, para obtener una proporción entre ambos que nos permitirá conocer a partir de la alícuota, la concentración en el reactor a los diferentes tiempos.





$$H_2O_{2\text{inicio}} = 39.1764\text{mmol}$$

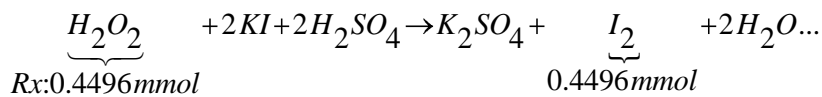
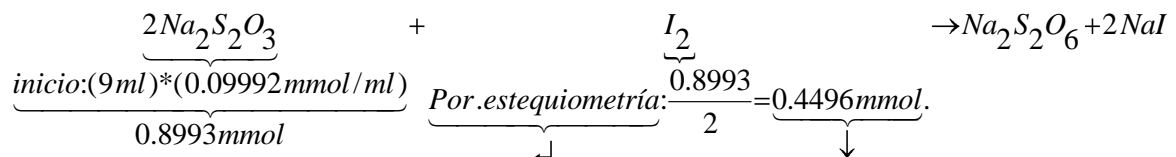
$$H_2O_{2\text{Alícuota}} = \left( 0.5\text{ml} \cdot \frac{39.1764\text{mmol}}{34\text{ml}} \right) = 0.5761\text{mmol}$$

$$\text{Proporción} = \left( \frac{H_2O_{2\text{inicio}}}{H_2O_{2\text{Alícuota}}} \right) = 68$$

Entonces de acuerdo a las reacciones y tomando en cuenta que la estequiometría de la reacción nos indica

**2 moles tiosulfato = 1 mol I<sub>2</sub> = 1 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tenemos:**

Reacciones



Finalmente:

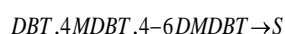
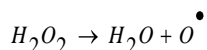
$$\left( 0.4496\text{mmol} \cdot 68 \text{ Proporción} \right) = 30.5755\text{mmol}_{\text{Reactor}}$$

$$\left( \frac{30.5755\text{mmol}_{\text{Reactor}}}{34\text{ml}_{V_{\text{total}}}} \right) = 0.9127\text{M} = [H_2O_2]_{\text{Reactor}.a.t=15\text{min.}}$$



### A.3 Relaciones Oxígeno-Azufre

#### Relación O/S para DBT, 4MDBT y 4-6dMDBT



$$PM_{DBT} = 184.26 \text{ g/mol}$$

$$PM_{H_2O_2} = 34.0146 \text{ g/mol}$$

$$PM_{4MDBT} = 198.2868 \text{ g/mol}$$

$$PM_{4-6DMDBT} = 212.3136 \text{ g/mol}$$

$$t=0$$

$$1 \text{ ml } H_2O_2 = 9.7941 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2O_2 = 9.7941 \times 10^{-3} \text{ mol } O^\bullet$$

$$0.5 \text{ g } DBT \left( \frac{\text{mol } DBT}{184.26 \text{ g } DBT} \right) = 2.7135 \times 10^{-3} \text{ mol } DBT \left( \frac{30 \text{ ml } \textit{muestra}}{500 \text{ ml } \textit{totales}} \right) = 1.6281 \times 10^{-4} \text{ mol } DBT = 1.6281 \times 10^{-4} \text{ mol } S$$

$$0.5 \text{ g } 4MDBT \left( \frac{\text{mol } 4MDBT}{198.2868 \text{ g } 4MDBT} \right) = 2.5216 \times 10^{-3} \text{ mol } 4MDBT \left( \frac{30 \text{ ml } \textit{muestra}}{500 \text{ ml } \textit{totales}} \right) = 1.5129 \times 10^{-4} \text{ mol } 4MDBT = 1.5129 \times 10^{-4} \text{ mol } S$$

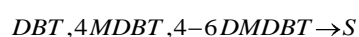
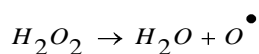
$$0.5 \text{ g } 4-6DMDBT \left( \frac{\text{mol } 4-6DMDBT}{212.3136 \text{ g } 4-6DMDBT} \right) = 2.3550 \times 10^{-3} \text{ mol } 4-6DMDBT \left( \frac{30 \text{ ml } \textit{muestra}}{500 \text{ ml } \textit{totales}} \right) = 1.413 \times 10^{-4} \text{ mol } 4-6DMDBT = 1.413 \times 10^{-4} \text{ mol } S$$

$$\text{Total } S = 1.6281 \times 10^{-4} + 1.5129 \times 10^{-4} + 1.413 \times 10^{-4} = 4.554 \times 10^{-4} \text{ mol } S_{\text{totales}}$$

$$\text{RELACIÓN } (O / S) = \frac{9.7941 \times 10^{-3} \text{ mol } O^\bullet}{4.554 \times 10^{-4} \text{ mol } S_{\text{totales}}} = 21.5$$



## Relación O/S para DBT solamente



$$PM_{DBT} = 184.26 \text{ g/mol}$$

$$PM_{H_2O_2} = 34.0146 \text{ g/mol}$$

$$PM_{4MDBT} = 198.2868 \text{ g/mol}$$

$$PM_{4-6DMDBT} = 212.3136 \text{ g/mol}$$

$$t=0$$

$$0.5 \text{ ml } H_2O_2 = 4.89705882 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2O_2 = 4.89705882 \times 10^{-3} \text{ mol } O^\bullet$$

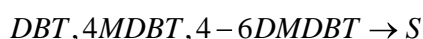
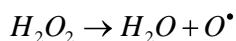
$$0.5 \text{ g } DBT \left( \frac{\text{mol } DBT}{184.26 \text{ g } DBT} \right) = 2.7135 \times 10^{-3} \text{ mol } DBT \left( \frac{30 \text{ ml } \textit{muestra}}{500 \text{ ml } \textit{totales}} \right) = 1.6281 \times 10^{-4} \text{ mol } DBT = 1.6281 \times 10^{-4} \text{ mol } S$$

$$Total S = 1.6281 \times 10^{-4} = 1.6281 \times 10^{-4} \text{ mol } S_{\textit{totales}}$$

$$RELACIÓN (O / S) = \frac{4.89705882 \times 10^{-3} \text{ mol } O^\bullet}{1.6281 \times 10^{-4} \text{ mol } S_{\textit{totales}}} = 30.07$$



## Relación O/S para 1.5 g DBT en 400ml. de hexadecano.



$$PM_{DBT} = 184.26 \text{ g / mol}$$

$$PM_{H_2O_2} = 34.0146 \text{ g / mol}$$

$$PM_{4MDBT} = 198.2868 \text{ g / mol}$$

$$PM_{4-6DMDBT} = 212.3136 \text{ g / mol}$$

$$t = 0$$

$$0.5 \text{ ml } H_2O_2 = 4.89705882 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2O_2 = 4.89705882 \times 10^{-3} \text{ mol } O^{\bullet}$$

$$1.5 \text{ g } DBT \left( \frac{\text{mol } DBT}{184.26 \text{ g } DBT} \right) = 8.1407 \times 10^{-3} \text{ mol } DBT \left( \frac{30 \text{ ml}_{\text{muestra}}}{400 \text{ ml}_{\text{totales}}} \right) = 6.1055 \times 10^{-4} \text{ mol } DBT = 6.1055 \times 10^{-4} \text{ mol } S$$

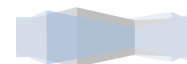
$$\text{Total } S = 6.1055 \times 10^{-4} \text{ mol } S_{\text{totales}}$$

$$\text{RELACIÓN } (O / S) = \frac{4.89705882 \times 10^{-3} \text{ mol } O^{\bullet}}{6.1055 \times 10^{-4} \text{ mol } S_{\text{totales}}} = 8.02$$

## A.4 Cromatografía de gases

La palabra Cromatografía significa “Escribir en Colores” ya que cuando fue desarrollada los componentes separados eran colorantes. Los componentes de una mezcla pueden presentar una diferente tendencia a permanecer en cualquiera de las fases involucradas. Mientras más veces los componentes viajen de una fase a la otra (partición) se obtendrá una mejor separación.

Las técnicas cromatográficas se basan en la aplicación de la mezcla en un punto (Punto de Inyección o Aplicación) seguido de la influencia de la fase móvil.



## Clasificación de la Cromatografía

### **Cromatografía en Columna:**

En este caso se utilizan columnas de vidrio rellenas de Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Sílice u Oxido de Magnesio.

### **Cromatografía en Papel**

El proceso es básicamente el mismo, solo que se usan tiras de papel cromatográfico en la cuba cromatográfica.

### **Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC)**

Es parecida a la Cromatografía en Columna, sólo que se aplica el flujo a presión (entre 1500 a 2200 psi), el tamaño de partícula es entre 3 y 10 micras, la longitud de la columna es entre 5 y 25 cm y requiere de equipo sofisticado.

**Fase Normal** La Fase Móvil es No-Polar (Hexano, Tetracloruro de Carbono, Benceno) y la Fase Estacionaria es Polar (Generalmente Sílice).

**Fase Inversa.** La Fase Móvil es Polar (Agua, Soluciones “Amortiguadoras de pH”, Acetonitrilo, Metanol, etc.) y la Fase Estacionaria es No-Polar (Generalmente Sílica injertada con cadenas de grupos orgánicos de 8 y 18 átomos de Carbono (C8 y C18)).

**Intercambio Iónico** La Fase Estacionaria es una resina de Intercambio Iónico y tiene la propiedad de separar especies ionizadas (Cationes o Aniones). La Fase Móvil es generalmente una Solución Amortiguadora de pH.

**Exclusión** La Fase Estacionaria está constituida de partículas altamente porosas que permiten la separación de los componentes en función del tamaño

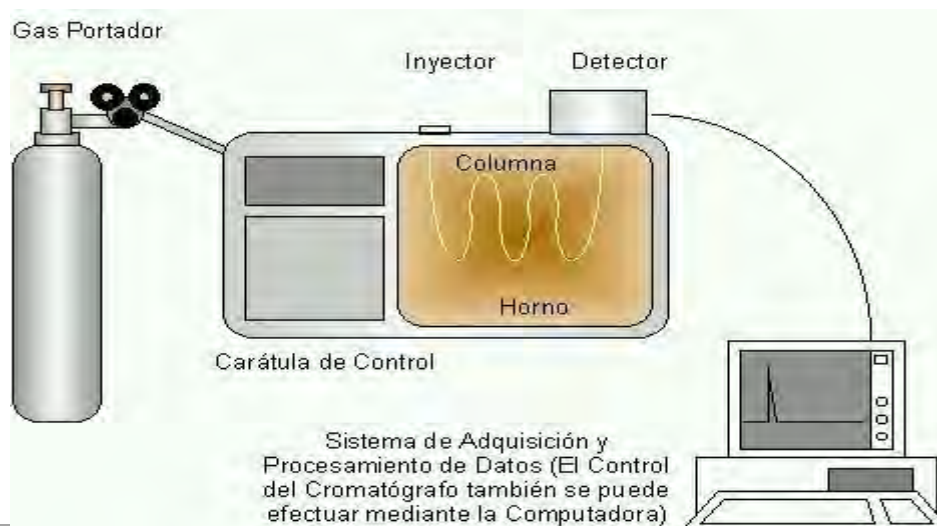
de las moléculas. A la Fase Estacionaria se le llama también Malla Molecular. El cromatograma obtenido representa la distribución de Pesos Moleculares.

## Cromatografía de Gases (CG)

La cromatografía de gases es una técnica analítica que puede ser utilizada para separar compuestos orgánicos basada en sus volatilidades. También provee información cualitativa y cuantitativa de los componentes presentes en una mezcla. Los componentes son separados por sus diferencias de partición entre la fase móvil gaseosa y la fase estacionaria en la columna, permitiendo que sean separados en tiempo y espacio.

Un cromatógrafo de gases consiste de:

1. Fase móvil.
2. Puerto de inyección.
3. Horno de la columna.
4. Columnas
5. Fase estacionaria.
6. Detector.
7. Sistema de registro de datos.



#### Figura A.4.1 Esquema de representación de un cromatógrafo de gases

La Fase Móvil es un Gas (llamado Gas Portador o Acarreador) y la Fase Estacionaria puede ser un sólido (Cromatografía Gas-Sólido) o una Película de líquido de alto punto de ebullición (Generalmente Polietilen-Glicol o Silicón) recubriendo un sólido inerte (Cromatografía Gas-Líquido).

La cromatografía de gases es uno de los métodos físicos de separación más eficaces que se conocen; cada componente de una muestra suministra tres unidades de información: posición, altura y anchura de los picos en el cromatograma. La posición, un solo parámetro expresado cuantitativamente expresado como dato de retención, suministra la información cualitativa y los otros proporcionan la información cuantitativa.

Para simplificar el problema del análisis cualitativo se supone que el cromatograma (figura A.4.2) se ha registrado en las condiciones óptimas, los picos están totalmente separados con resolución superior a la unidad y que cada uno de ellos corresponde a un solo compuesto. En los casos favorables es posible identificar los componentes por la posición de los picos, pero por lo general la ambigüedad es tan grande que el analista ha de completar la información con la obtenida por otros métodos analíticos, siendo preferibles las técnicas multiparamétricas, como la espectrometría de masas o la espectroscopía de infrarrojo.



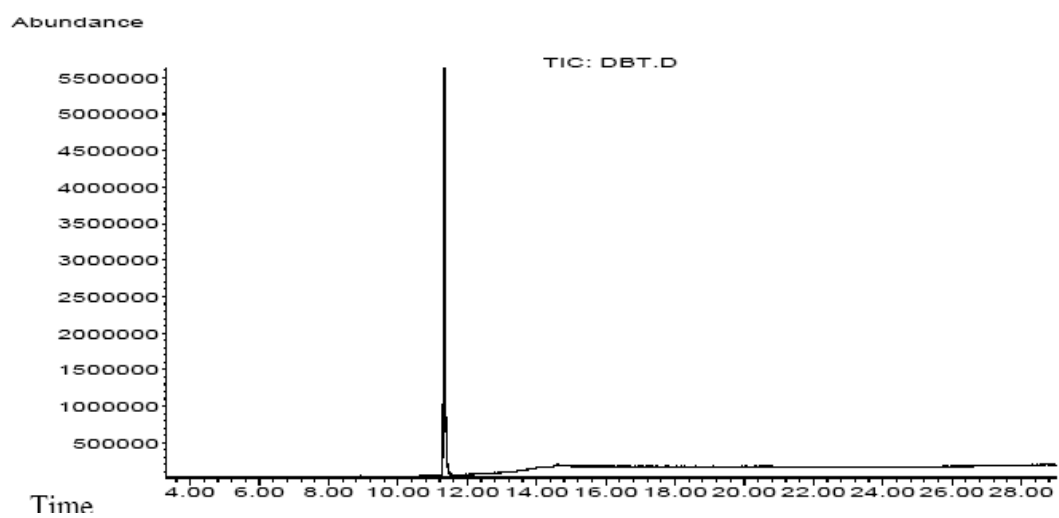


Figura A.4.2 gráfica de detección de dibenzotiofeno.

