



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**OXIDACIÓN DE BENZOTIOFENOS  
CON ÓXIDOS DE  
VANADIO SOPORTADOS EN  
ALÚMINA Y ZIRCONIA**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**MARCO ANTONIO ALVAREZ AMPARÁN**

**MÉXICO, D.F.**

**2010**





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:**

**PRESIDENTE:**            **Profesor: JAIME PIO NORIEGA BERNECHEA**

**VOCAL:**                    **Profesor: LUIS CEDEÑO CAERO**

**SECRETARIO:**           **Profesor: ROGELIO CUEVAS GARCIA**

**1er. SUPLENTE:**        **Profesor: LEON PABLO TORRES MANCERA**

**2° SUPLENTE:**           **Profesor: RODOLFO ZANELLA SPECIA**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT, LABORATORIO  
225, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E,  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA: DR. LUIS CEDEÑO CAERO**

---

**SUSTENTANTE: MARCO ANTONIO ALVAREZ AMPARÁN**

---

# AGRADECIMIENTOS

GRACIAS A DIOS Y A LA VIDA POR PERMITIRME LLEGAR A ESTE MOMENTO.

A ALINA POR SER EL AMOR DE MI VIDA, POR CREER EN MÍ CUANDO TENÍA PÉRDIDAS LAS ESPERANZAS, POR SER MI APOYO INCONDICIONAL, POR SU SINCERIDAD, POR SU PACIENCIA, POR SU TIEMPO, POR SU COMPENSIÓN, POR SU GRAN AMOR... TE AMO PRECIOSA...

A MI MAMÁ JULIETA POR TODOS SUS CUIDADOS, DESVELOS, CONSEJOS Y EL APOYO INCONDICIONAL, QUE ME HAN HECHO SER LA PERSONA QUE HASTA AHORA SOY.

A MI PAPÁ ARCADIO POR SU INMENSO APOYO Y DEDICACIÓN PARA HACERNOS PERSONAS DE BIEN, POR HACERME LA PERSONA QUE AHORA SOY.

A MI HERMANA VERÓNICA POR SU GRAN CARIÑO Y CONFIANZA DEPOSITADA EN MÍ, ADEMÁS POR SER MI APOYO EN MOMENTOS DIFÍCILES.

A MI PRIMO JESÚS PORQUE SIEMPRE ME DIO ÁNIMOS PARA SEGUIR ADELANTE.

A MI QUERIDO ABUELO QUE SE ADELANTO EN EL CAMINO, PERO YO SE QUE NOS ENCONTRAREMOS MÁS ADELANTE.

A MI QUERIDA TÍA LALA QUE NOS QUISO CON TODO SU CORAZÓN Y QUE DESDE ARRIBA SIGUE DICIÉNDONOS "KUKIS".

A MI ABUELA DOMI QUE SIEMPRE ESTARÁ CONMIGO.

A TODA MI FAMILIA, FAUSTO, CHEPITA, TETAY, RAMÓN, MARTHA, JOSE LUIS, JERÓNIMO, CRISTI, MARY, .... PORQUE SIEMPRE CREYERON EN MI.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS CON QUIENES PASE MUY DIVERTIDOS MOMENTOS, GERARDO, EMIR, ANDRÉS, JOSE LUIS, EVELYN Y LOS QUE FALTAN.

AL DOCTOR LUIS CEDEÑO CAERO, POR LA DIRECCIÓN DE ESTE TRABAJO, POR LA PACIENCIA, POR SUS CONSEJOS Y PLÁTICAS TAN AMENAS. AL DOCTOR CUEVAS Y MAESTRO NORIEGA POR LOS COMENTARIOS HECHOS.

A MIS COMPAÑEROS DE LABORATORIO, GRACIAS A QUIENES EL TIEMPO DE ESPERA EN LAS REACCIONES SE HACÍA MÁS CORTO Y POR LAS PLÁTICAS TAN DIVERTIDAS QUE TUVIMOS.

AL PROYECTO DGAPA IN102408 POR EL APOYO ECÓNOMICO BRINDADO PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.

# INDICE

## Capítulo I

Introducción.....	1
-------------------	---

## Capítulo II

Generalidades.....	7
2.1.Hidrodesulfuración (HDS).....	8
2.2 Tecnologías alternas a la HDS.....	9
2.2.1 Adsorción.....	9
2.2.2 Precipitación.....	10
2.2.3 Destilación reactiva.....	10
2.2.4 Biodesulfuración.....	11
2.2.5 Alquilación o desplazamiento del punto de ebullición.....	12
2.2.6 Extracción.....	12
2.2.7 Desulfuración oxidativa.....	13
2.3 Objetivos.....	18

## Capítulo III

Desarrollo experimental.....	20
3.1 Equipo utilizado.....	20
3.2 Preparación de catalizadores.....	24
3.3 Pruebas de actividad en un reactor por lotes (batch).....	26
3.3.1 Resumen de experimentos de las series 1 y 2 en reactor por lotes.....	30
3.4 Variables del proceso a analizar.....	32

## **Capítulo IV**

Resultados y discusión.....	36
4.1 Caracterización de los catalizadores.....	37
4.1.1 SEM-EDX.....	37
4.1.2 Difracción de rayos x (XRD).....	42
4.1.3 Ciclos de reducción y oxidación a temperatura programada (TPR-TPO).....	44
4.2 Análisis de la primer serie de experimentos.....	46
4.2.1 Efecto de la relación oxidante a DBTs (O/S).....	46
4.2.2 Efecto del agente oxidante.....	49
4.2.3 Selección del mejor catalizador.....	52
4.3 Análisis de la segunda serie de experimentos.....	55
4.3.1 Efecto del agente oxidante.....	55
4.3.2 Selección del mejor catalizador.....	59
4.4 Comparación de actividad catalítica de las series 1 y 2.....	62
<b>Conclusiones.....</b>	<b>64</b>
<b>Referencias bibliográficas.....</b>	<b>66</b>

## **Apéndices**

Apéndice A Reactivos utilizados.....	69
Apéndice B Iodometría.....	77
Apéndice C Permanganometría.....	82

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

El azufre en los combustibles para transporte es la mayor fuente de contaminación del aire. La reducción de azufre de combustibles es una materia de amplio interés, no sólo por las regulaciones ambientales, sino también porque los combustibles de ultra bajo azufre son la clave para las celdas de combustible. Los niveles de azufre presente en los combustibles líquidos, particularmente diesel y gasolina son suficientemente altos para reducir la actividad y tiempo de vida de los catalizadores de proceso [Chica y col., 2006].

En la actualidad existen estrictas normas sobre la calidad de los combustibles fósiles; principalmente, debido al alto consumo de éstos y a la emisión de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) que son precursores de lluvia ácida y contaminación.

La existencia de estas nuevas normas a nivel mundial pretende una reducción en el contenido de azufre y compuestos aromáticos en combustibles. Los compuestos de azufre en combustibles son indeseables por varias razones: 1) Provocan corrosión de los equipos de



proceso, 2) Desactivan parcialmente a los catalizadores utilizados en las refinerías, 3) Generan SO<sub>x</sub> al realizarse su combustión.

En México la Norma oficial mexicana (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, *Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*) restringe el contenido de azufre para el diesel de menos de 15 ppm. Debido a esto la hidrosulfuración (HDS) debe de llevarse a cabo a condiciones de operación más severas como son incrementar la actividad catalítica, alimentar hidrógeno de mayor pureza y operar a mayores condiciones de temperatura y presión. Sin embargo se prevé que el costo de inversión para implementar estas condiciones de operación sea demasiado elevado, por lo que se debe pensar en soluciones que impliquen una menor inversión y que además cumplan con las especificaciones requeridas.

Las refinerías enfrentan el problema de producir combustibles limpios, principalmente en la reducción de azufre en gasolina y diesel. Reducciones menores de 15 ppm de azufre en diesel serán impuestas en México, pero esta reducción implica trabajar a elevadas temperaturas (>308°C) y presiones (20-100 atm). Para reducir el azufre de manera tan significativa se estima que el tamaño del reactor de HDS se incrementaría en un factor de 5 a 7. Este aumento de dimensiones tiene como consecuencia el incremento de la temperatura y presión de operación, que hacen que sea inadecuado el proceso de HDS en la reducción de azufre. El proceso de HDS no es un proceso barato por varias razones, una de ellas es la alta presión de hidrógeno que se necesita para la cinética y estabilidad del catalizador, otra razón es la

relacionada con la baja reactividad de los derivados benzotiofénicos que constituyen las moléculas más refractarias del proceso, resulta así que es significativamente difícil lograr el bajo contenido de azufre requerido. Causando una pérdida en la producción, resultado de los altos costos de operación.

El proceso de HDS remueve eficientemente tioles, sulfuros y disulfuros pero menos efectivo para tiofenos y dibenzotiofenos. Los compuestos azufrados presentes en los combustibles de transporte son principalmente, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT) y sus derivados alquilados [González y col., 2009].

Por lo tanto, la eficiencia del proceso HDS depende del tipo de compuestos azufrados presentes en el combustible. Moléculas como el dibenzotiofeno (DBT) y principalmente los alquilsustituidos en las posiciones 4 y 6 (4-MDBT y 4,6-DMDBT) son muy difíciles de convertir por HDS debido al impedimento estérico.

Se han desarrollado varias alternativas al proceso de HDS para eliminar los compuestos indeseables de azufre o convertirlos en algunas formas más inocuas. Estos procesos incluyen la extracción física con un líquido, la adsorción selectiva con materiales adecuados, reducción y oxidación por procesos microbianos u oxidación catalítica. En este sentido tecnologías que no utilizan hidrógeno son consideradas atractivas para lograr la alta remoción de los niveles de azufre [Cedeño y col., 2005].

Destaca entre algunas otras alternativas de desulfuración de combustibles, el proceso de oxidación extracción (O/E) también llamado oxidesulfuración o desulfuración oxidativa (ODS).

La ODS se considera como un tratamiento posterior a la HDS convencional para llegar a una desulfuración profunda. Esto es debido a que los compuestos refractarios en HDS (*dibenzotiofeno*, *4-metil dibenzotiofeno* y *4,6-dimetil dibenzotiofeno*) son altamente reactivos en la ODS. El fundamento de este proceso se basa en la oxidación de compuestos organoazufrados para producir sulfóxidos y posteriormente sulfonas, las cuales pueden separarse por medio de una extracción con un disolvente. El proceso de ODS se lleva a cabo a presión atmosférica, a menos de 80°C y con diversos sistemas *catalizador-agente oxidante*.

La ODS produce compuestos oxidados que pueden ser físicamente separados. Es conocido que los compuestos azufrados son más polares que los hidrocarburos de estructura similar. Esto permite la remoción selectiva de compuestos azufrados de los hidrocarburos por un proceso combinado de oxidación selectiva y un solvente de extracción o adsorción sólida.

Es evidente la gran ventaja del proceso de ODS, ya que trabaja a condiciones de temperatura y presiones bajas. La ODS tiene un gran potencial para ser un proceso complementario de la HDS en la producción de combustibles de ultra bajo azufre.

En este trabajo se realizó un estudio del proceso de desulfuración oxidativa con óxidos de vanadio soportados en alúmina y zirconia, en un sistema por lotes. Se estudio el proceso de ODS para los tres compuestos más refractarios de HDS, dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La identificación de los compuestos organoazufrados, así como las sulfonas o sulfóxidos se llevaron a cabo por medio de cromatografía de gases, el seguimiento del agente oxidante se realizó por medio de valoraciones iodométricas o permanganométricas, según sea el caso.

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X (XRD), así como con estudios de análisis elemental por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y complementándose con estudios de reducción u oxidación a temperatura programada (TPR, TPO).

Se estudiaron algunas variables del proceso como la relación oxígeno-azufre y tipo de agente oxidante, así como el método de preparación de catalizador para modificar el grado de reducibilidad de los óxidos de vanadio, y las especies presentes en el catalizador.

Con esta idea en el capítulo II se describen las diferentes alternativas que existen para la desulfuración de combustibles, la justificación del proceso de ODS y su alcance.

En el capítulo III se describen los experimentos realizados, la metodología seguida y las diversas pruebas de actividad llevadas a cabo.

En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos en este trabajo, los cuales son discutidos y analizados.

Finalmente se presentan las conclusiones, basadas en las observaciones de los resultados obtenidos, y en la parte final de este trabajo se incluyen los apéndices que hacen referencia a las técnicas utilizadas en la experimentación.

## CAPÍTULO II

# GENERALIDADES

A causa de las exigencias en materia ambiental, principalmente se ha puesto atención a la cantidad de azufre presente en combustibles líquidos como la gasolina y el diesel. Debido a esta problemática, se ha propuesto revisar los métodos de desulfuración de combustibles. En las refinerías el método convencional para remover el azufre es la hidrodesulfuración (HDS). Sin embargo, para lograr en este proceso una remoción profunda de azufre se provocaría que éste sea incosteable y por lo tanto se buscan actualmente alternativas que complementen a este proceso o lo sustituyan en su defecto.

Diversas tecnologías se estudian actualmente para desulfuración de combustibles y se clasifican de acuerdo al tipo de proceso de remoción de azufre. Esta clasificación se basa en los procesos que se utilizan un tratamiento catalítico y los que usan un método físico-químico para su remoción. En la figura 2.1 se muestran las técnicas de desulfuración existentes [Babich y col. 2003; Song y col. 2003].

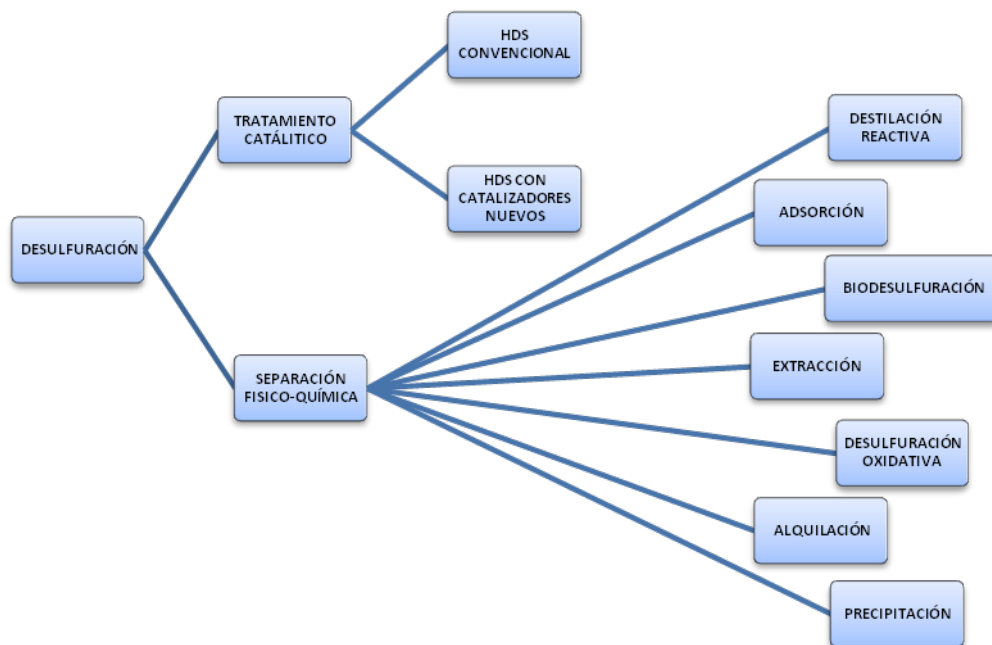


Figura 2.1 Técnicas de desulfuración

## 2.1 HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

La HDS es el método más común de eliminación de azufre en los diferentes cortes de petróleo. El proceso de HDS no satisface los requerimientos ambientales de cero contenido de azufre, por lo cual se requiere incrementar la eficiencia en el proceso de desulfuración, principalmente con la implementación de un proceso complementario.

En la HDS se hacen reaccionar los cortes de petróleo con H<sub>2</sub> en presencia de un catalizador (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a elevadas temperaturas y presiones. La reacción química transforma el azufre en H<sub>2</sub>S. El catalizador puede ser desactivado (envenenado) por deposición de metales pesados.

La reactividad de los compuestos organoazufrados depende de la estructura de la molécula y de la posición del átomo de azufre. La HDS remueve fácilmente mercaptanos, sulfuros, bisulfuros y tiofenos, pero es menos efectivo para tiofenos y dibenzotiofenos. Así, entonces los compuestos azufrados presentes en los combustibles de transporte son principalmente: benzotiofenos (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados, que son los compuestos más refractarios en HDS.

## 2.2 TECNOLOGIAS ALTERNAS A LA HDS

Existen diferentes procesos alternativos a la HDS para la desulfuración de diesel, algunos de ellos se están desarrollando a nivel planta piloto como lo es la adsorción, precipitación, destilación reactiva, biodesulfuración, alquilación, extracción y desulfuración oxidativa entre otros, los cuales se describen a continuación.

### 2.2.1 ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso basado en hacer pasar las corrientes de combustible por un adsorbente sólido a contracorriente en una columna de adsorción multietapas. Debido a la polaridad del azufre y compuestos nitrogenados presentes en la gasolina, es que éstos quedan adsorbidos en el adsorbente. Continuamente se remueve el adsorbente, el cual es regenerado usando hidrógeno en una segunda columna siendo



recirculado nuevamente al reactor. El proceso opera a una baja presión y dependiendo del tipo de proceso se consume hidrógeno o no.

El proceso Z-Sorb ocupa hidrógeno a baja presión y desulfura el diesel. El proceso IRVAD de Black & Veatch Irritchard Inc. and Alcoa Industrial Chemicals, es un proceso económico para obtener gasolina de bajo contenido de azufre por medio de una alúmina-básica. Otro proceso es la adsorción selectiva (SARS), la cual se basa en la adsorción selectiva de tiofenos en complejos organometalicos.

### 2.2.2 PRECIPITACIÓN

Se ha explorado la eliminación selectiva de alquil- dibenzo-tiofenos por la formación de un complejo de transferencia de carga insoluble. La estructura de los anillos de electrones de los alquil-dibenzo-tiofenos ha sido estudiada, así como su habilidad para formar complejos de transferencia de carga con aceptores-pi con la finalidad de desarrollar un método altamente selectivo para la remoción específica de azufre de combustibles líquidos, estos compuestos se remueven por precipitación de los mismos.

### 2.2.3 DESTILACIÓN REACTIVA

La destilación reactiva es un proceso con reacción química, que ocurre simultáneamente con la separación física que ocurre en la destilación. La reacción es catalizada en forma homogénea o heterogénea. Este

proceso tiene algunas desventajas, debido a que este tipo de reacciones son inhibidas por el H<sub>2</sub>S formado.

Algunas limitantes para la destilación reactiva, se encuentran en la volatilidad de los reactivos y productos (deben mantenerse altas las concentraciones de reactivos y bajas las concentraciones de productos en la zona de reacción), requerimientos de tiempos de residencia (se necesitarían "Hold-ups" más grandes), problemas de escalamiento a flujos grandes (debido al empacado del catalizador) e irregularidades para las condiciones de proceso (debido a que las condiciones óptimas de temperatura y presión para la destilación están muy lejos de las condiciones óptimas de reacción o viceversa) [Villalba, 2004].

#### 2.2.4 BIODESULFURACIÓN

Biodesulfuración, es un proceso que remueve azufre de combustibles fósiles usando una serie de enzimas que catalizan la reacción. El flujo de abastecimiento de naftas y destilados se combina con una mezcla de bacterias en base agua, sosa caústica y nutrientes bacterianos. Las enzimas de las bacterias oxidan los átomos de azufre y rompen algunos de los enlaces azufre-carbono, para producir un producto sulfuroso que después puede ser utilizado como materia prima comercial para la industria del jabón. Los investigadores pretenden lograr que la biodesulfuración pueda ser usada en combinación con las unidades convencionales de desulfuración de las refinerías. Si bien, el proceso ha sido probado en el laboratorio, faltan aún por desarrollarse los diseños de ingeniería y la estimación de costos correspondientes. Aunque se

tienen inconvenientes en su uso, ya que el diesel es insoluble en agua (ya que se alimentan grandes cultivos de bacterias) y se requieren grandes tiempos de desulfuración (muy lentos en comparación con la producción de las refinerías).

#### 2.2.5. ALQUILACIÓN O DESPLAZAMIENTO DEL PUNTO DE EBULLICIÓN

La alquilación de organoazufrados consiste en desplazar a valores más altos los puntos de ebullición de los compuestos de azufre adicionando grupos alquilo a los compuestos de azufre, haciendo que los hidrocarburos sean de mayor peso molecular. *Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulfur* (OATS) British Petroleum utiliza este proceso para desulfuración, que por simple destilación se pueden separar los compuestos de azufre de la gasolina.

#### 2.2.6. EXTRACCIÓN

La desulfuración de combustibles mediante el proceso de extracción consiste en eliminar los organoazufrados mediante un disolvente polar, posteriormente la mezcla combustible-disolvente se transfiere a un tanque separador. Para aumentar la eficiencia de la extracción se pueden realizar varios ciclos de extracción.

### 2.2.7 DESULFURACIÓN OXIDATIVA

La desulfuración oxidativa (ODS), consiste en convertir los compuestos organoazufrados presentes en los combustibles líquidos, mediante el uso de diversos agentes oxidantes a sus respectivos sulfóxidos o sulfonas. El proceso continua con una destilación, extracción o adsorción para recuperar los productos de oxidación [Gómez y col., 2006].

La ODS presenta grandes ventajas sobre la HDS, dado que opera a condiciones suaves de temperatura (menor a 100 °C) y presión (atmosférica) y no requiere del consumo de hidrógeno. Se propone a la ODS como un proceso complementario a la HDS, ya que los compuestos refractarios en la HDS son los más reactivos en la ODS [Otsuki y col.,2000] y así lograr la desulfuración profunda (< 10 ppm de S).

La desulfuración oxidativa se ve influenciada por el corte petrolero a desulfurar, obteniéndose los mejores resultados en diesel [Navarro y col., 2006]. El proceso de ODS consiste en dos etapas elementales, la primera es la extracción de los organoazufrados de la fase diesel con un disolvente de extracción (polar) y la segunda etapa consiste en la oxidación en la cual por medio de un agente oxidante se lleva a cabo la reacción de oxidación de los compuestos de azufre.

El proceso de oxidación y extracción ocurre simultáneamente, los compuestos de azufre se extraen y luego se oxidan en la fase disolvente. De no existir la fase de extracción no puede haber oxidación [Gómez y col., 2005].

Se han realizado diversos experimentos para determinar cuál es el mejor disolvente que se puede utilizar para la ODS, ya que no sólo depende de la capacidad de extracción que permita el disolvente, sino de la facilidad que tenga éste para dejar reaccionar a los organoazufrados debido a que algunos disolventes solvatan demasiado a los compuestos organoazufrados e impiden la interacción de éstos con el oxígeno reactivo (ya que en la fase disolvente se encuentran los DBTs y el oxígeno reactivo). Para determinar esto, se realizaron pruebas de actividad para observar la reactividad de compuestos organoazufrados en diferentes disolventes polares: Acetonitrilo (MeCN), gamma-butirolactona (BuL), 2-etoxietanol (EEOH), N,N-dimetilformamida (DMF), obteniendo que el MeCN es el disolvente que facilita la reacción de oxidación de los dibenzotiofenos [Gómez y col., 2005].

La selección del oxidante y el catalizador son aspectos fundamentales para la ODS, ya que el oxidante junto con el catalizador promueven la formación de especies reactivas (peroxocomplejos), las cuales reaccionan con los dibenzotiofenos para convertirlos a su respectiva sulfona. Se han realizado pruebas de actividad con dos tipos de oxidantes el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el TBHP, obteniendo mejores resultados al usar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante [Navarro y col., 2006].

Las sulfonas se encuentran predominantemente en la fase disolvente, mientras que los compuestos organoazufrados en ambas fases (diesel y disolvente). En la fase diesel los organoazufrados que no han sido extraídos y en la fase disolvente los organoazufrados que no han reaccionado. Para caracterizar la eficiencia del proceso ODS se hace referencia a tres conceptos: remoción total, extracción y producción.

La remoción total:

Es la cantidad de compuestos organoazufrados (COA) que son removidos de la fase diesel respecto a la cantidad inicial de organoazufrados:

$$R = \frac{COA_{diesel}^0 - COA_{diesel}^j}{COA_{diesel}^0}$$

La extracción:

Es la cantidad de COA que son extraídos de la fase diesel a la fase disolvente y que no han reaccionado:

$$E = \frac{COA_{disolvente}^j}{COA_{diesel}^0}$$

La Producción:

Es la cantidad de sulfonas (CS) producidas en la fase disolvente al tiempo i:

$$P = \frac{CS_{disolvente}^j}{COA_{diesel}^0}$$

En donde:

$COA_{diesel}^0$ : Concentración de organoazufrados en la fase diesel al inicio de la reacción.

$COA_{diesel}^j$ : Concentración de organoazufrados al tiempo  $j$ , en la fase diesel

$COA_{disolvente}^j$ : Concentración de organoazufrados al tiempo  $j$ , en la fase disolvente.

$CS_{disolvente}^j$ : Concentración de sulfonas al tiempo  $j$ , en la fase disolvente.

En este trabajo se analizaron los tres compuestos organoazufrados más refractarios en HDS, dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

La oxidación de los dibenzotiofenos (DBTs) se lleva a cabo, por medio de una adición electrofílica de los átomos de oxígeno reactivos formados por el oxidante y el catalizador, esta da lugar que el azufre tenga completos sus seis electrones (electrones de valencia) y forme así la sulfona. La figura 2.2 muestra es esquema de reacción de los DBTs:

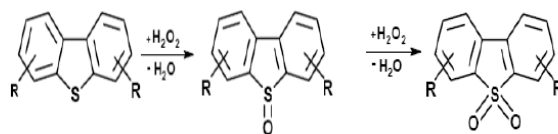
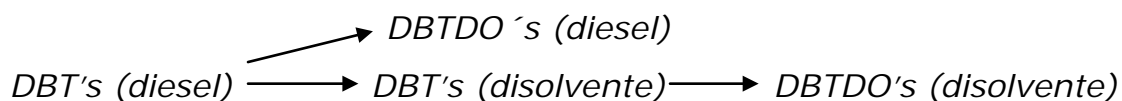


Figura 2.2. Oxidación de DBTs con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La relación estequiométrica de oxígeno a azufre es 2 (O/S:2). Cabe mencionar el agua tiende a inhibir los sitios activos del catalizador (agua producida por la descomposición térmica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) debido a esto, es que se ha experimentado con catalizadores hidrofóbicos como metales de transición soportados [Cedeño y col. y 2005].

La temperatura afecta sensiblemente la reacción de oxidación, para este efecto Gómez y col. [2006] llevaron a cabo experimentos a diferentes temperaturas encontrando que a diferentes temperaturas se tienen diferentes esquemas de reacción:

- A bajas temperaturas



A bajas temperaturas la reacción de oxidación es lenta, debido a esto la oxidación de los DBT'S se lleva a cabo en ambas fases tanto en la fase diesel como disolvente, teniendo a las sulfonas en la fase disolvente, ya que esta fase es la más polar. Este es un ejemplo de esquema serie-paralelo.

- A altas temperaturas





A altas temperaturas se tiene un esquema en serie o consecutivo, debido a que la velocidad de reacción de los DBTs en la fase disolvente es alta y por lo tanto se provoca la transferencia de masa entre las fases, lo que da lugar a un esquema de reacción en serie.

El soporte utilizado en la síntesis del catalizador favorece la dispersión de la fase activa. Dependiendo del tipo de soporte, las interacciones entre la fase activa y el soporte cambiarán. Es decir, pueden formarse compuestos entre el soporte y la fase activa, los cuales pueden aumentar la actividad catalítica o hacerla menor, debido a la mayor o menor interacción de estos compuestos con el oxidante generando así mayor cantidad de oxígeno reactivo.

### 2.3 OBJETIVOS

Objetivo general:

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica de catalizadores de óxido de vanadio (con diferentes grados de reducción) soportados en alúmina y zirconia.

Objetivos particulares:

- Sintetizar catalizadores de óxidos de vanadio soportados en alúmina y zirconia por el método de dispersión térmica (thermal spreading) e impregnación húmeda.

- Evaluar la actividad de catalizadores de vanadio totalmente oxidados y reducidos parcialmente.
- Comparar el rendimiento obtenido con los diferentes catalizadores soportados de vanadio, para seleccionar el método de preparación del catalizador y el agente oxidante para obtener el mejor catalizador para la ODS de DBTs presentes en combustibles fósiles como el diesel.

## CAPÍTULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los experimentos realizados en este trabajo se dividen en dos series, la primera corresponde a los catalizadores calcinados y la segunda corresponde a los catalizadores parcialmente reducidos y al oxidado totalmente. Se presenta una breve descripción del equipo utilizado para este trabajo, así como las técnicas de síntesis de catalizadores utilizadas. Se analizarán las diferentes variables de proceso para ambas series como; elección del oxidante, efecto de la relación oxidante a DBT y el método de preparación del catalizador.

#### 3.1 EQUIPO UTILIZADO:

- Cromatógrafo de gases

El análisis cromatográfico de los compuestos organoazufrados presentes en el diesel y en el disolvente se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II, provisto con un sistema de inyección automática de muestras Hewlett Packard 7673 y con una columna capilar PONA (goma de metil silicona, 50 m x 0.2 mm x 0.5 µm de grosor de película).

- Reactor por lotes

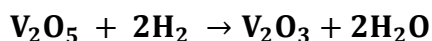
El reactor batch es un matraz de vidrio de 500ml de tres bocas enchaquetado. El reactor está enchaquetado para mantener una temperatura constante, está conectado a un refrigerante por una de las bocas, la otra boca es para un termómetro y la última boca sirve como puerto de muestreo. Se tiene agitación constante y vigorosa por medio de una parilla magnética.

- Equipo TPR-TPO

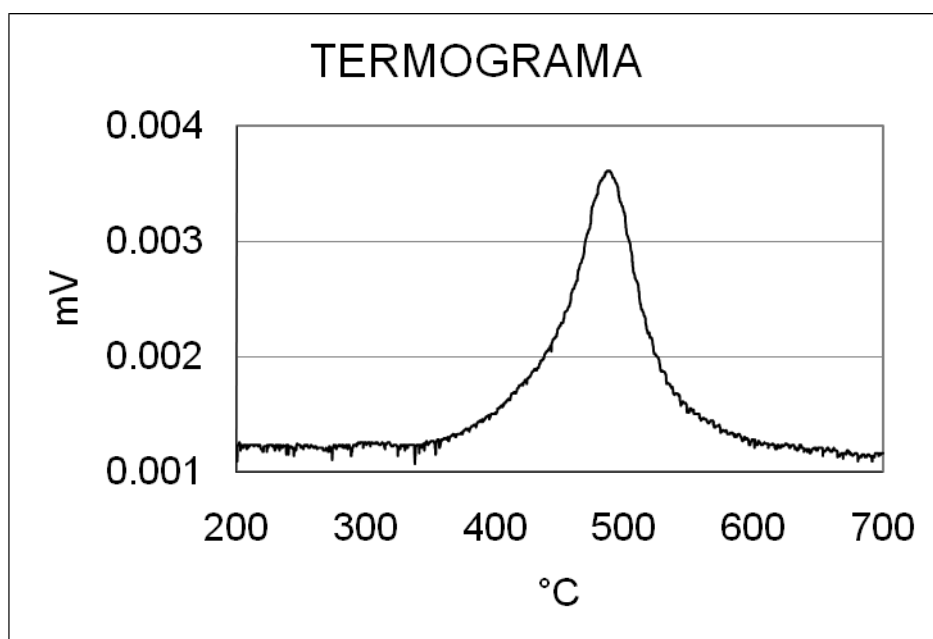
TPR

El equipo con el cual se realizaron los TPR, es un equipo que se construyó en la UNICAT. Este equipo consta de un reactor de vidrio en forma de U, un equipo de TCD y un equipo de calentamiento. Se hace pasar al reactor una mezcla de H<sub>2</sub>/Ar (30% H<sub>2</sub> V/V) a un flujo de 25 cm<sup>3</sup>/min y presión atmosférica. Este es un método de análisis que permite conocer la cantidad de fase activa que se tiene en el catalizador, ya sea catalizador soportado o másico, por medio de una reducción; además de poder lograr varios grados de reducción para los óxidos de vanadio.

Al efectuarse un TPR (reducción a temperatura programada), se hace pasar por el reactor la mezcla de gas H<sub>2</sub>/Ar y se inicia un calentamiento a una velocidad de 10°C/minuto hasta llegar a 1000 °C. En este caso específico la cantidad de fase activa de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportada sobre las esferas de alúmina se reducirá a V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por medio de la siguiente reacción de reducción:



Antes de comenzar el calentamiento, el TCD registra el valor correspondiente de conductividad (mV) de la mezcla inicial  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , conforme el sistema eleva la temperatura el software del equipo registra los valores de temperatura y conductividad de la mezcla  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . El sistema muestra un grafica  $mV$  vs  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), mejor conocida como termograma:



Conociendo el área bajo la curva del termograma del catalizador y comparando esta área con el área bajo la curva de un termograma de un reactivo analítico, se puede calcular la cantidad de fase activa presente en el catalizador.

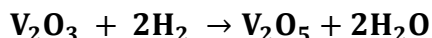
La cantidad de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) presente en el catalizador se calcula por medio de un factor que podemos calcular de algún termograma hecho para un reactivo analítico, ya que al ser un reactivo analítico se garantiza que su pureza es alta y por lo tanto todo lo que se reduce es

el reactivo en cuestión. Se compara el gasto de H<sub>2</sub> para llevar a cabo la reducción, tomando en cuenta que el área bajo la curva es proporcional al hidrógeno que se consume. Al hacer el TPR de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reactivo analítico se obtuvo el siguiente factor, con el cual se hicieron los cálculos correspondientes del porcentaje de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en los catalizadores VAIE1 Y VAIE2 así como para el catalizador VATS, estos resultados fueron comparados con los resultados de microcopia electrónica de barrido (SEM) que se hicieron a cada catalizador:

$$f = 2.9418 \frac{\text{mmol } H_2}{^\circ\text{CmV}}$$

### TPO

Se hace pasar al reactor una mezcla de O<sub>2</sub>/He (15% H<sub>2</sub> V/V) a un flujo de 25 cm<sup>3</sup>/min y presión atmosférica. Este es un método que permite oxidar toda la fase de óxido de vanadio por medio de la siguiente reacción:



Al efectuarse un TPO (oxidación a temperatura programada), se hace pasar por el reactor la mezcla de gas O<sub>2</sub>/He y se inicia un calentamiento a una velocidad de 10°C/minuto hasta llegar a 1000 °C. En este caso específico la cantidad de óxidos de vanadio que se encuentren en un estado de oxidación diferente de V<sup>5+</sup> son oxidados a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

- *Dispersión térmica o thermal spreading*

La síntesis de catalizadores por dispersión térmica se logra mezclando la fase activa (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) con el soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) por medio de molienda y este método se basa en la alta movilidad del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que se tiene cuando el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alcanza la temperatura Tamman (370 °C). El fenómeno de dispersión se atribuye a la disminución de energía libre de superficie debido a la formación de una monocapa de especies de óxido de vanadio en la superficie del soporte, el cual tiene una alta energía de superficie. La fase activa se dispersa sobre el soporte y forma diferentes estructuras de óxido de vanadio debido a las diferentes interacciones con el soporte.

El catalizador utilizado en este trabajo se preparó utilizando 1.50 g de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 10 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los cuales fueron molidos en un mortero hasta obtener una mezcla homogénea. El catalizador se secó a 100 °C durante 24 horas y posteriormente fue calcinado a 500 °C durante 6 horas. De esta manera se sintetizó el catalizador VATS con 15% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- *Impregnación*

La impregnación es el método de preparación más simple y más utilizada para obtener catalizadores de óxido de vanadio soportados. El procedimiento consiste en una solución que contiene el precursor de vanadio, el cual es adsorbido en los poros del soporte. Si el soporte se sumerge en un exceso de volumen de solución el procedimiento es llamado impregnación húmeda o por exceso de volumen.

El método de impregnación en seco, incipiente o de volumen de poros; el soporte se pone en contacto con una solución de concentración apropiada, con un volumen equivalente al volumen de poros del soporte. Lo anterior permite un control preciso de la concentración del componente impregnante. Sin embargo, la cantidad máxima de fase activa soportada que se consigue con una impregnación incipiente está limitada por la solubilidad del reactivo. Por lo que en caso de ser necesario, deben llevarse a cabo múltiples impregnaciones.

En este trabajo se prepararon los catalizadores de óxido de vanadio soportado empleando el método de impregnación húmeda, la solución precursora de vanadio es una solución de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> disuelto en ácido oxálico acuoso. El proceso de impregnación es seguido por una etapa de secado y otra de calcinado, con la cual el compuesto de óxido de vanadio es químicamente anclado al óxido del soporte. El material es calcinado en aire a una temperatura de 500°C.

Los catalizadores preparados con ésta técnica se consiguieron utilizando una solución saturada de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (3.5 g) en ácido oxálico (2M). Se sumergieron 15.264 g del soporte (esferas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> marca Condea) y se dejó impregnar durante 24 horas. Posteriormente recibió un tratamiento de secado a 120 °C durante 48 horas y finalmente un calcinado a 500 °C durante 6 horas. De esta manera se obtuvo un catalizador aproximadamente con un 15% de pentóxido de vanadio de soportado en esferas de alúmina-zirconia.



### 3.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD EN UN REACTOR POR LOTES (BATCH):

Las pruebas de actividad se realizaron en un reactor por lotes a temperatura constante de 60°C y agitación vigorosa también constante. Se trabajó con una mezcla modelo diesel, la cual consiste en la disolución de 1 gramo de DBT, 1 gramo de 4-MDBT y 1 gramo de 4,6 DMDBT, en 1 litro de hexadecano. Además se trabajó con una mezcla que consiste en la disolución de 1 gramo de DBT, 1 gramo de 4-MDBT y 1 gramo de 4,6 DMDBT, en 1 litro de acetonitrilo; esta última mezcla se prepara con la idea fundamental de que se ha llevado a cabo el proceso de extracción de la fase diesel a la fase disolvente, así como para evaluar el efecto intrínseco de la actividad de los diferentes catalizadores.

En el caso de las pruebas de actividad a tres fases (*mezcla modelo de diesel-disolvente-catalizador*); se utilizó una relación 1:1 con el disolvente de extracción (acetonitrilo) con la mezcla modelo diesel. En el caso de las pruebas a dos fases (*disolvente con organoazufrados - catalizador*) se utilizó la mezcla reactiva de acetonitrilo con los organoazufrados.

La metodología de las pruebas de actividad en dos fases consiste en:

1. Agregar 30 o 50 mL de mezcla reactiva (acetonitrilo con organoazufrados disueltos), según sea el caso (*dependiendo si la relación O/S es 6 u 11*).

2. Agregar 100 mg de catalizador o 100 mg de soporte, según sea el caso.
3. La adición de oxidante comienza cuando se tienen las condiciones de operación óptimas, la temperatura constante de 60°C y cuando el sistema de refrigeración está en funcionamiento.
4. Se hicieron adiciones sucesivas de 0.5 mL de oxidante a los tiempos 0, 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción.
5. En los tiempos 0, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos de reacción, se toma una alícuota de 0.5 mL del reactor, la cual se adiciona a uno de los matraces Erlenmeyer que se prepararon para la permanganometría o iodometría según sea el caso (*iodometría cuando el oxidante es H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y permanganometría cuando el oxidante es TBHP*), para evaluar el consumo de oxidante.
6. En los tiempos 0, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos de reacción se toma una muestra del reactor para llenar el inserto de un vial, en el cual se hace un análisis cromatográfico, con el que se sigue el avance de la reacción de oxidación.

La metodología de las pruebas de actividad en tres fases consiste en:

1. Agregar 30 mL de la mezcla modelo de diesel y 30 mL de acetonitrilo.
2. Agregar 100 mg de catalizador.

3. La adición de agente oxidante comienza cuando se tienen las condiciones de operación óptimas, la temperatura constante de 60°C y cuando el sistema de refrigeración está en funcionamiento.
4. Se hicieron adiciones sucesivas de 0.5 mL de agente oxidante a los tiempos 0, 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción.
5. Se toma una muestra de aproximadamente 2 mL del reactor, la cual se deposita en una probeta y se espera a que se separen las fases acetonitrilo y la fase diesel (*acetonitrilo es la fase de abajo mientras que la fase de arriba es la diesel*).
6. En los tiempos 0, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos de reacción, se toma una alícuota de 0.5 mL de la probeta de la fase acetonitrilo, la cual se adiciona a uno de los matraces erlenmeyer que se prepararon para la permanganometría o yodometría según sea el caso (*yodometría cuando el agente oxidante es H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y permanganometría cuando el agente oxidante es TBHP*), para evaluar el consumo de agente oxidante.
7. En los tiempos 0, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos de reacción se toma una muestra de la fase acetonitrilo y de la fase diesel para llenar los insertos de los correspondientes viales, con los cuales se hace un análisis cromatográfico, el cual nos indica el avance de la reacción de oxidación tanto en la fase disolvente como en la fase diesel.

Se trabajó con dos oxidantes: el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y el terbutil-hidroperóxido (TBHP). Ambos oxidantes se trabajaron en las cantidades adecuadas para mantener la relación O/S deseada; además

se adicionaron las cantidades de oxidante en tiempos sucesivos para evitar la excesiva acumulación de éstos mismos y así evitar la descomposición térmica (en el caso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se genera H<sub>2</sub>O, la cual inhibe la reacción de oxidación).

Se sintetizaron ocho catalizadores soportados en esferas de alúmina-zirconia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) o polvo de alúmina:

- VATS: Catalizador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 15% de fase activa obtenido por dispersión térmica.
- VAIE8: Catalizador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> con 8% de fase activa obtenido por impregnación húmeda de las esferas de (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>).
- VAIE10: Catalizador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> con 10% de fase activa obtenido por impregnación húmeda de las esferas de (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>).
- VARIE: Catalizador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> con 15% de fase activa obtenido por doble impregnación húmeda de las esferas de (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>).
- VARIE-R16: Catalizador VARIE, el cual posteriormente fue reducido en el TPR hasta un 16%.
- VARIE-R60: Catalizador VARIE, el cual posteriormente fue reducido en el TPR hasta un 60%.
- VARIE-R100: Catalizador VARIE, el cual posteriormente fue reducido en el TPR hasta un 100%.

- VARIE-O100: Catalizador VARIE, el cual posteriormente fue oxidado en el TPR hasta un 100%.
- EAZ: Esferas de alúmina-zirconia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, *marca condea al 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*)

### 3.3.1 RESUMEN DE EXPERIMENTOS SERIE 1 Y 2 EN REACTOR POR LOTES

Se llevaron a cabo dos series de experimentos, en la primera parte se trabajó con los catalizadores VATS, VAIE8 y VAIE10 sin ningún tipo de tratamiento posterior a su síntesis; en la siguiente serie de experimentos se llevó a cabo con los catalizadores VARIE, VARIE-R100, VARIE-R60, VARIE-R16, VARIE-O100 los cuales fueron reducidos a diferentes grados y solo el último totalmente oxidado, para observar el efecto en la actividad catalítica de acuerdo al soporte utilizado. Según los resultados observados por González y col., [2009] el comportamiento que se presenta al trabajar con alúmina se favoreció al trabajar con especies reducidas de vanadio, se comprobará si este comportamiento permanece con soportes mixtos de alúmina-zirconia.

En las pruebas de actividad que se realizaron se evaluó el rendimiento con los diferentes oxidantes (*peróxido de hidrogeno, terbutilhidroperóxido*), el efecto que se tiene al variar la relación O/S y el rendimiento obtenido con los diferentes catalizadores y/o soporte.

En la tabla 3.1 se muestra la lista de las pruebas de la primera serie de experimentos que se realizaron en el sistema batch, se muestra el tipo de catalizador utilizado, el número de fases, la relación O/S y el tipo de oxidante que se utilizó.

TABLA 3.1 PRUEBAS SERIE 1 CON CATALIZADORES CALCINADOS

<b>Prueba</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Numero de fases</b>	<b>O/S</b>	<b>Oxidante</b>
993	VATS	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1002	VATS	3 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
009	EAZ	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
010	VAIE10	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
015	VAIE8	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
019	EAZ	2 fases	7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
012	VATS	3 fases	15	TBHP
016	VATS	2 fases	8	TBHP
017	VATS	3 fases	8	TBHP
011	VATS	2 fases	15	TBHP

En la tabla 3.2 se muestra la lista de las pruebas de la segunda serie de experimentos que se realizaron, se muestra el tipo de catalizador utilizado, la relación O/S y el tipo de agente oxidante que se utilizó.

TABLA 3.2 PRUEBAS SERIE 2 CON CATALIZADORES REDUCIDOS O TOTALMENTE OXIDADO

<b>Prueba</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Numero de fases</b>	<b>O/S</b>	<b>Oxidante</b>
042	VARIEX	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
043	VARIEX-R100	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

044	VARIEX-R60	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
045	VARIEX-R16	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
047	VARIEX-O100	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
046	VARIEX	2 fases	9	TBHP
049	VARIEX-R16	2 fases	9	TBHP
050	VARIEX-R60	2 fases	9	TBHP
051	VARIEX-R100	2 fases	9	TBHP
052	VARIEX-O100	2 fases	9	TBHP

### 3.4 VARIABLES DEL PROCESO A ANALIZAR

En ambas series de experimentos se comparó la variación en la actividad catalítica dependiendo del oxidante utilizado y el catalizador, solamente en la primera serie de experimentos se comparó además de estos factores el cambio en la relación oxígeno-azufre (O/S)

Se analizó la diferencia en la relación O/S en algunas pruebas de la primera serie de experimentos, tanto en pruebas de actividad realizadas con catalizador como las realizadas con soporte, la tabla 3.3 muestra estas pruebas comparativas:

TABLA 3.3 COMPARACIÓN RELACIÓN O/S SERIE 1

<b>Relación O/S</b>	<b>Pruebas comparadas</b>
15 vs 8	017 vs 012
15 vs 8	016 vs 011
11 vs 7	009 vs 019

Para observar el efecto del agente oxidante se utilizó el mismo catalizador y solo se varió el tipo de oxidante utilizado. En la tabla 3.4 se muestran las pruebas comparativas para la primera serie de experimentos y en la tabla 3.5 las pruebas comparadas para la segunda serie de experimentos.

TABLA 3.4 COMPARACIÓN DE AGENTE OXIDANTE SERIE 1

<b>Catalizador utilizado</b>	<b>Pruebas comparadas</b>
VATS	993 vs 011
VATS	1002 vs 012



TABLA 3.5 COMPARACIÓN DE AGENTE OXIDANTE SERIE 2

<b>Catalizador utilizado</b>	<b>Pruebas comparadas</b>
VARIEX-O100	47 vs 52
VARIEX	42 vs 46
VARIEX-R16	45 vs 49
VARIEX-R60	44 vs 50
VARIEX-R100	43 vs 51

Para comparar la actividad catalítica entre los diferentes catalizadores y la actividad del soporte, se compararon las producciones de los diferentes catalizadores. Las pruebas comparativas para la primera serie se muestran en la tabla 3.6. En la tabla 3.7 se muestran las pruebas comparativas de actividad para la segunda serie de experimentos.

TABLA 3.6 COMPARACIÓN DE ACTIVIDAD CATALITICA SERIE 1

<b>Catalizador y/o soporte</b>	<b>Pruebas comparadas</b>
VATS vs VAIE8 vs VAIE10 vs EAZ	993 vs 010 vs 015 vs 019

TABLA 3.7 COMPARACIÓN DE ACTIVIDAD CATALITICA SERIE 2

Catalizador	Pruebas comparadas
VARIEX vs VARIEX-R100 vs VARIEX-R100 vs VARIEX-R100 vs VARIEX-R100	042 vs 043 vs 044 vs 045 vs 047
VARIEX vs VARIEX-R100 vs VARIEX-R100 vs VARIEX-R100 vs VARIEX-R100	046 vs 049 vs 050 vs 051 vs 052

Por último se comparó la diferencia de actividad catalítica entre ambas series, así como a los ocho catalizadores utilizados en este trabajo para observar las diferencias en la actividad catalítica de las diferentes especies de óxido de vanadio en los diferentes catalizadores.

## **CAPÍTULO IV**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En la primera parte de este capítulo se presentara la caracterización que se realizó a los catalizadores utilizados. En la segunda parte se discutirán los resultados para la primera serie de experimentos, según el planteamiento propuesto en el desarrollo experimental. En la tercera parte se analizarán los resultados de la segunda serie de experimentos y por último se realizara la comparación entre ambas series.

Todos los resultados están expresados como porcentaje de remoción y producción de sulfonas, como están definidos en el capítulo II. Por lo que el análisis de estos se hará en función de la reactividad para los tres compuestos dibenzotiofénicos (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT).

#### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Todos los catalizadores utilizados en este trabajo fueron caracterizados por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX), difracción de rayos x (DXR) y ciclos de reducción y oxidación por TPR-TPO. A continuación se discutirá brevemente en que consistió cada una de estas caracterizaciones.

##### 4.1.1 SEM-EDX

Esta técnica nos permite obtener información sobre la forma y tamaño de las partículas. Así como su análisis elemental. Todos estos datos que podemos obtener, podrán correlacionarse con el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores.

Los catalizadores de la serie 1 fueron sintetizados por dispersión térmica e impregnación húmeda y fueron caracterizados por SEM-EDX. Se realizaron micrografías de cada catalizador, las cuales muestran la distribución de las especies en el catalizador así como un análisis elemental que indica el porcentaje de las especies en el catalizador y un patrón de dispersión de EDX.

En la figura 4.1 y 4.2 se muestran las micrografías de las esferas de catalizador VAIE1. En la figura 4.3 se muestran los mapeos del catalizador VAIE1, la cual muestra una buena distribución de especies en el catalizador.

La distribución de oxígeno, aluminio, zirconia y vanadio son buenas ya que se dispersan sobre toda la superficie del catalizador lo que indica que no existe aglomeración de especies. En la figura 4.4 se presenta el patrón de dispersión del catalizador VAIE1.

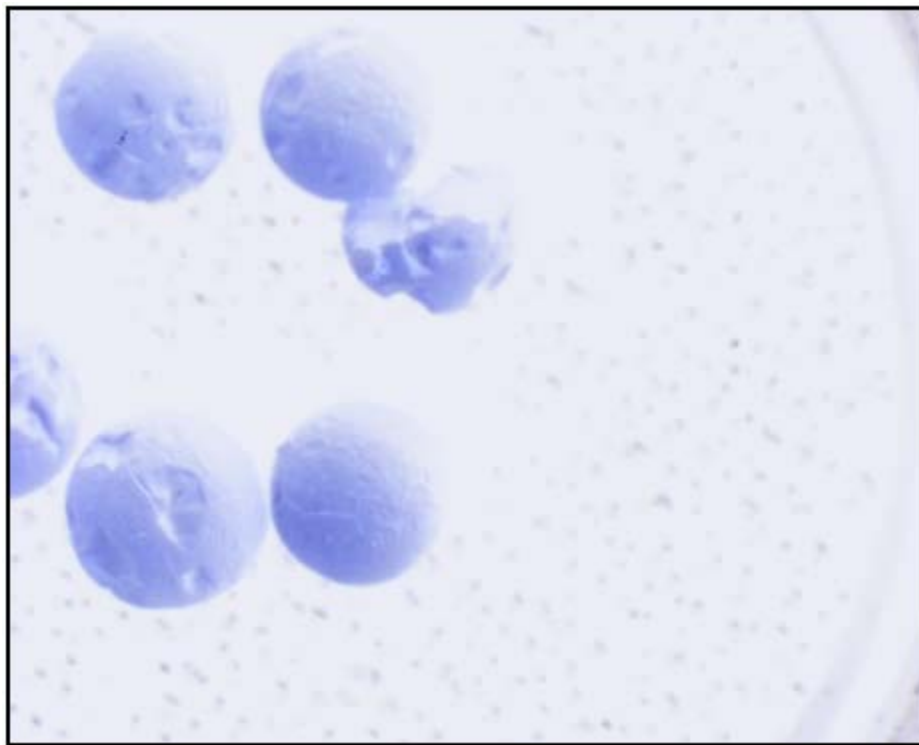


Figura 4.1 Catalizador VAIE1

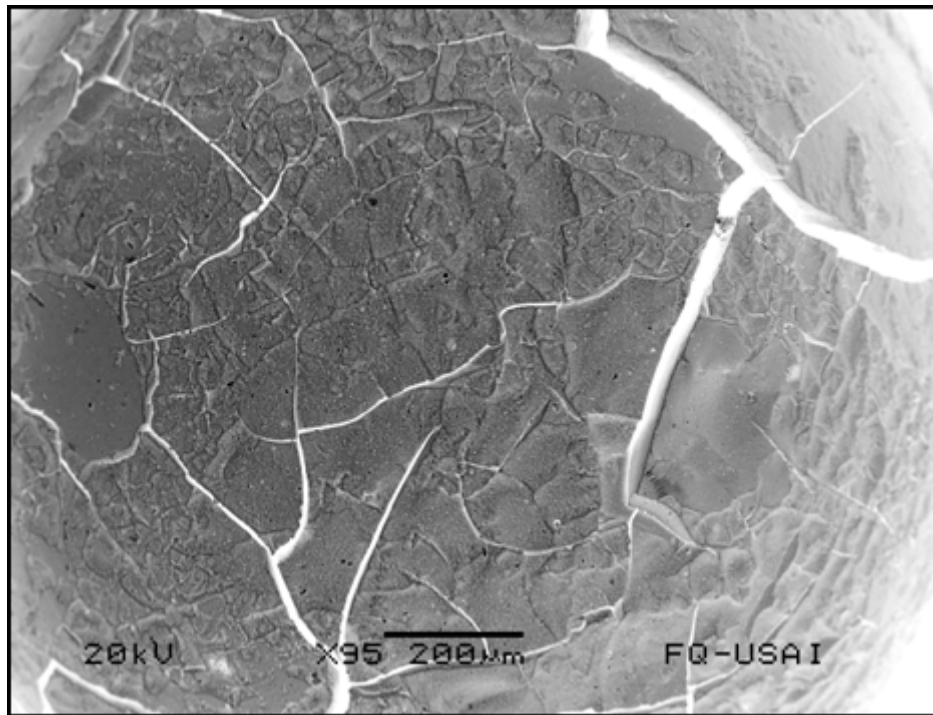


Figura 4.2 micrografía a 200 nm catalizador VAIE1

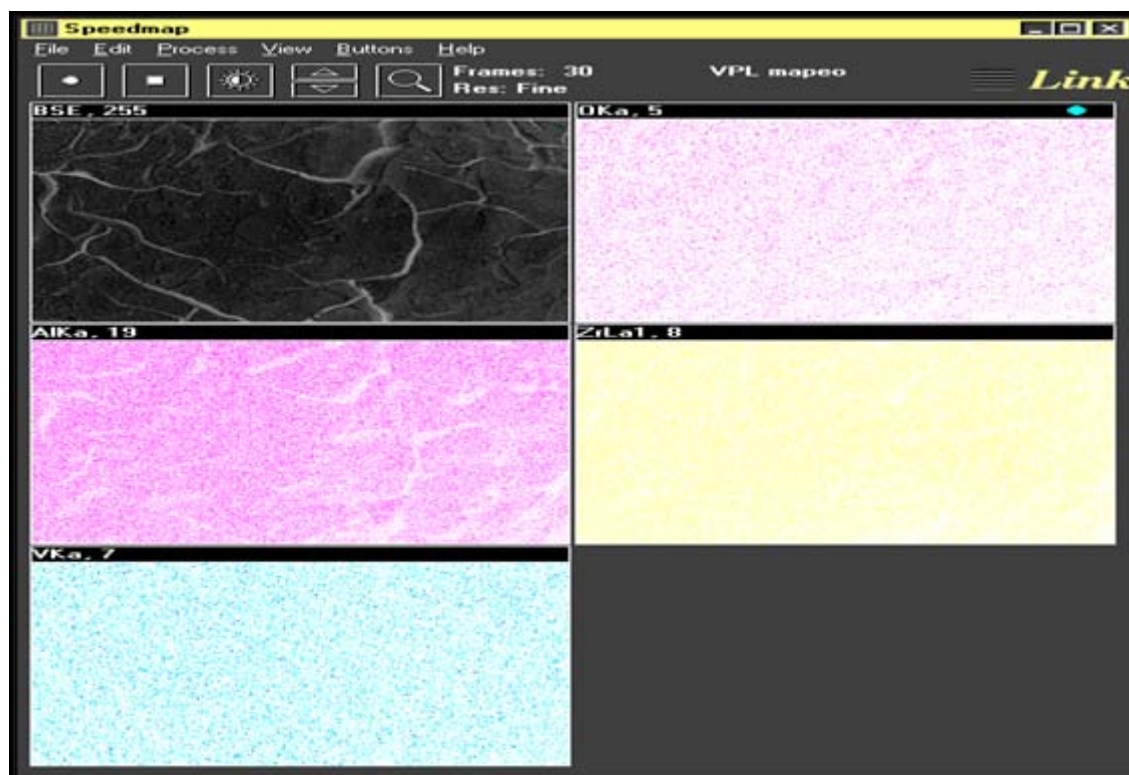


Figura 4.3 Mapeos del catalizador VAIE1

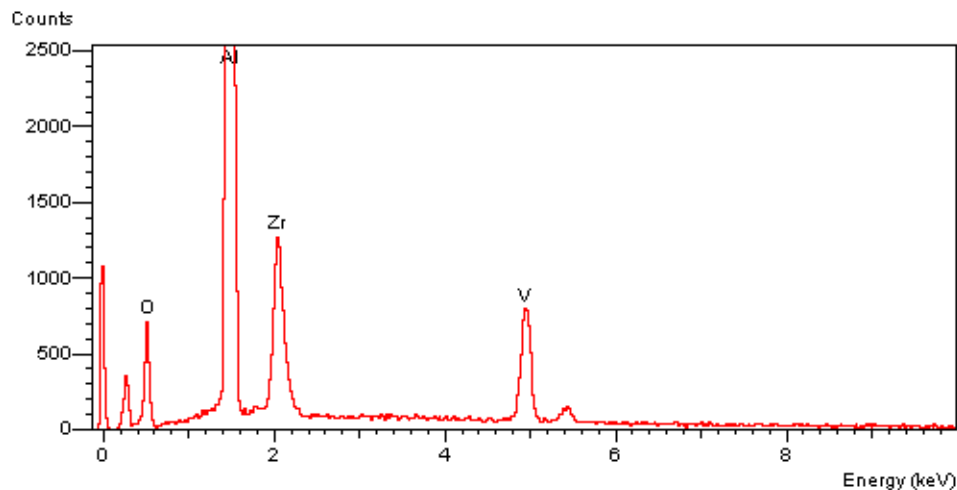


Figura 4.4 patrón de dispersión de VAIE1

La tabla 4.1 presenta los resultados de análisis elemental para el catalizador VAIE1, los cuales muestran la cantidad de cada elemento en el catalizador y muestran que la cantidad de vanadio en el catalizador es de 15%. Se observa una buena distribución de los elementos, la información mostrada por este análisis es completada con la información de los TPR, y los estudios de difracción de rayos x (DXR) ya que muestran las especies cristalinas de óxidos de vanadio que se forman en el catalizador.

TABLA 4.1 DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL DE VAIE1

Elemento	% Elemento
Al	40
O	25
Zr	20
V	15
total	100

Para los demás catalizadores se tienen mapeos que muestran una buena distribución de los elementos por lo que se omiten y los resultados de análisis elemental SEM-EDX se resumen en la tabla 4.2. Solo se muestra el contenido de vanadio en % en peso para cada catalizador. Estos resultados muestran el contenido de vanadio presente en el catalizador en cualquiera de sus estados de oxidación, para la primer serie de catalizadores y debido a que no han recibido un tratamiento de TPR se espera que la mayor parte de óxido de vanadio este en la forma V<sup>5+</sup>. Solo se tiene la certeza en el caso de los catalizadores con tratamiento posterior (segunda serie) que la fracción correspondiente de vanadio es reducida u oxidada según sea el caso.

TABLA 4.2 RESULTADOS DE ANÁLISIS ELEMENTAL DE TODOS LOS CATALIZADORES

Catalizador	% Peso Vanadio
VATS	14
VAIE1	15



VAIE2	9
VARIEX-O100	15
VARIEX-R5	15
VARIEX-R16	15
VARIEX-R60	15
VARIEX-R100	15

#### 4.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma es: i) espaciado interplanar, ii) índices de Miller de las reflexiones, iii) dimensiones de la celda unitaria y del tipo de red, iv) intensidad relativa de las difracciones, v) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, vi) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y vii) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Para nuestro caso solo nos interesa conocer la información cualitativa de los compuestos cristalinos presentes, debido a que en el difractograma solo aparecen sustancias que son cristalinas, nos importa saber que compuestos se encuentra en forma cristalina en el catalizador ya que debido a su presencia puede atribuirse un aumento o decaimiento de actividad en el catalizador. El que no aparezcan picos de difracción de todos los compuestos esperados en el catalizador no implica que no estén presentes. Es decir, se encuentran en cristales tan pequeños que el equipo de difracción no los puede detectar y se encuentran muy bien

dispersos sobre la superficie del catalizador o pueden ser también de estructura amorfa. Para el catalizador VARIEX-O100 se observa que aparecen picos que indican la presencia de alúmina, zirconia y vanadato de zirconia (ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Este catalizador fue el que presento mayor actividad ODS y este aumento de actividad puede atribuirse a los cristales de vanadato de zirconia (ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Para los demás catalizadores sus difractogramas muestran que solo aparece Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o ZrO<sub>2</sub> y en algunos casos óxidos vanadio. En la figura 4.5 se muestran los difractogramas del catalizador VARIEX-O100 y VARIE-R100, los demás catalizadores tienen picos de difracción característicos parecidos a los de VARIEX-R100 por lo que se omiten sus difractogramas. Los ángulos de difracción 2θ para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son: 45.5°, 67°.

Los ángulos de difracción 2θ para V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> son: 15°, 20°, 21.6°, 26° y 31°.

Los ángulos de difracción 2θ para ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> son: 17°, 20°, 23°, 25°, 29°, 34°, 46°, 51° y 54°.

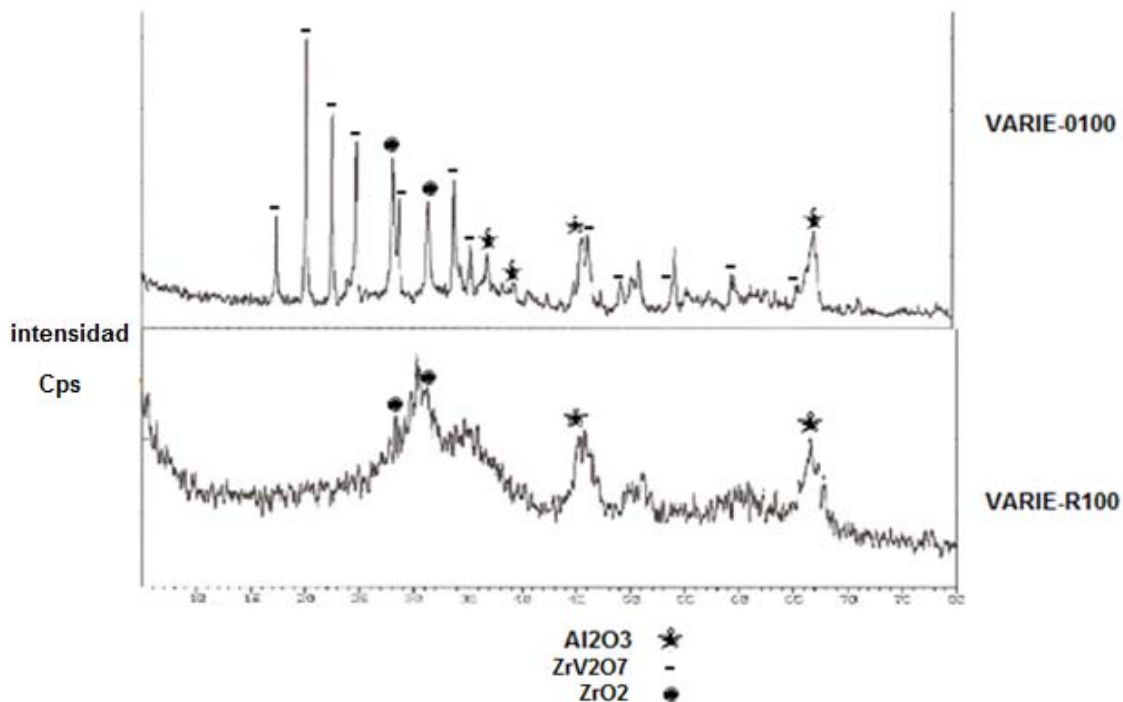


Figura 4.5 Difractogramas VARIEX-O100 y VARIE-R100

#### 4.1.3 CICLOS DE REDUCCIÓN Y OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-TPO)

Se realizaron ciclos TPR o TPO a los catalizadores preparados para la primera serie de experimentos para calcular el contenido de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presente en el catalizador. Si se conoce el hidrógeno consumido para la reducción podemos conocer la cantidad de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la superficie del catalizador. Para la segunda serie de experimentos se realizaron TPR para realizar reducciones parciales a los catalizadores y un TPO para obtener el catalizador oxidado totalmente. En la tabla 4.3 se muestran los resultados de los TPR a los catalizadores de la primera serie de experimentos:

Tabla 4.3 RESULTADOS DE TPR DE LA PRIMER SERIE DE EXPERIMENTOS

Catalizador	% VO <sub>x</sub> según TPR
VATS	14
VAIE1	9
VAIE2	10

Para la segunda serie de experimentos sólo se realizó TPO-TPR a una muestra del catalizador VARIE preparado por doble impregnación, se le realizó un TPO para oxidar todo el vanadio a V<sup>5+</sup> y posteriormente se le aplicó un TPR para reducir todo el vanadio a V<sup>3+</sup>. Ya que se preparó por doble impregnación la cantidad suficiente de catalizador y posteriormente se dividió en partes iguales para dar los tratamientos de reducciones parciales u oxidación, solo se realizó TPR a VARIE para cuantificar la cantidad de vanadio presente. El TPR a VARIE muestra que

el resultado de porcentaje de vanadio en el catalizador es 14.2% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Este porcentaje de vanadio en la superficie del catalizador es menor al estimado por el análisis SEM, pero no es una diferencia tan comparable pues existe una diferencia de 0.7% respecto al porcentaje dado por SEM, por lo que podemos utilizar cualquiera de los dos resultados para los análisis.

En la figura 4.6 se muestran los termográmicas realizados al catalizador VARIE para la segunda serie de experimentos, así entonces se asegura que la fracción indicada de V<sup>3+</sup> para cada caso está presente en la superficie del catalizador:

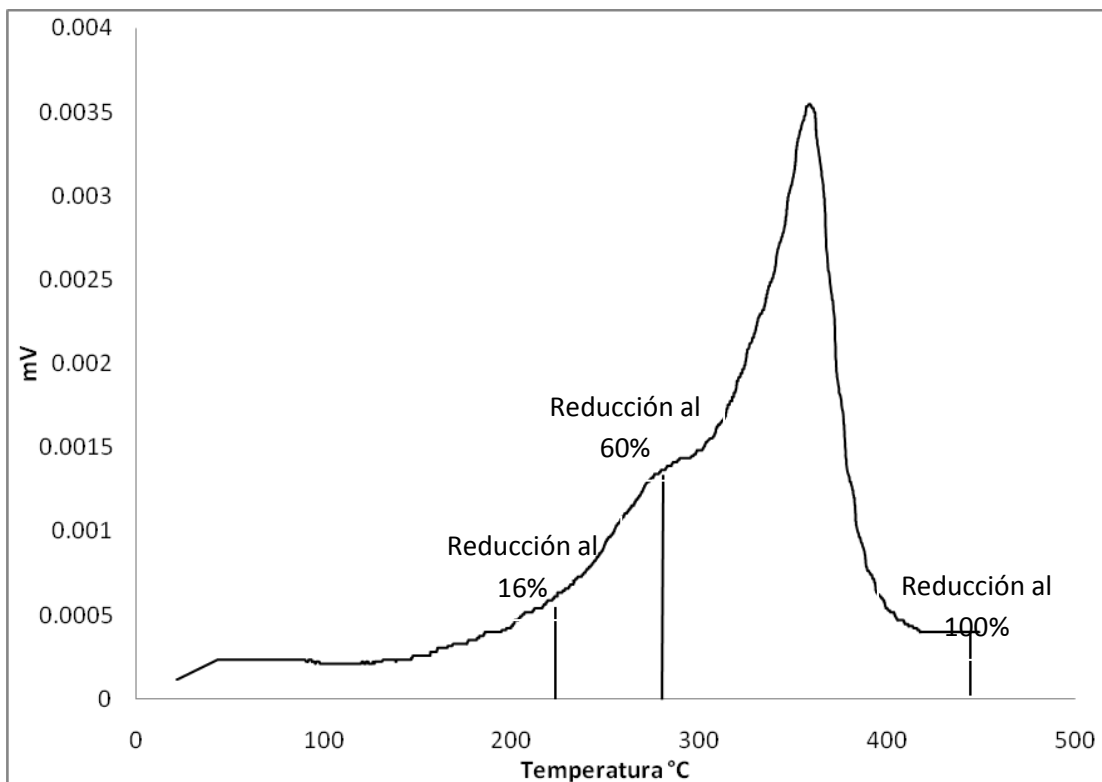


Figura 4.6 Reducción total y parcial del catalizador VARIE

## 4.2 ANÁLISIS DE LA PRIMER SERIE DE EXPERIMENTOS

Se realizará el análisis de las variables de operación para la primera serie de experimentos, se efectuara la discusión de resultados para la serie de catalizadores calcinados de acuerdo al planteamiento propuesto en el capítulo anterior.

### 4.2.1 EFECTO DE LA RELACIÓN OXIDANTE A DBT (O/S)

Según lo planteado en el desarrollo experimental, solamente para la primera serie de experimentos se realizó la comparación de la relación oxígeno-azufre (O/S), para de esta manera elegir cuál relación O/S es más indicada para seguir las demás pruebas. Los experimentos comparados son seis, cuatro de ellos se llevan a cabo en dos fases y los dos restantes se llevan a cabo en tres fases por lo que se dividen los resultados según el numero de fase, el tipo de catalizador y el tipo de agente oxidante utilizado. Los experimentos 016 y 011 se efectuaron con el catalizador VATS y con TBHP como agente oxidante, el 009 y 019 se efectuaron con el soporte EAZ y con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante, las pruebas 017 y 012 se llevan a cabo en tres fases con el catalizador VATS y TBHP como agente oxidante. En la tabla 4.4 se presentan las pruebas realizadas en la primera serie de experimentos, la misma tabla se presenta en el capítulo III, pero para una lectura más fácil se anexa. En la tabla 4.5 se muestran los resultados de actividad obtenidos en 2 horas para estas diferentes pruebas.

TABLA 4.4 PRUEBAS DE LA PRIMER SERIE DE EXPERIMENTOS

<b>Prueba</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Numero de fases</b>	<b>O/S</b>	<b>Oxidante</b>
993	VATS	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1002	VATS	3 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
009	EAZ	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
010	VAIE10	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
015	VAIE8	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
019	EAZ	2 fases	7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
012	VATS	3 fases	15	TBHP
016	VATS	2 fases	8	TBHP
017	VATS	3 fases	8	TBHP
011	VATS	2 fases	15	TBHP

TABLA 4.5 COMPARACIÓN O/S EN LAS REACCIONES:

## a) DOS FASES

<b>Prueba</b>	<b>% Producción</b>					
	<b>Catalizador o soporte</b>	<b>Oxidante</b>	<b>O/S</b>	<b>DBT</b>	<b>4-MDBT</b>	<b>4,6- DMDBT</b>
016	VATS	TBHP	8	13.8	19.9	21.3
011	VATS	TBHP	15	33.1	33.0	34.0
009	EAZ	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11	20.8	16.6	13.4
019	EAZ	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	18.8	13.3	9.6

## b) TRES FASES

Prueba	% Producción					
	<i>Catalizador o soporte</i>	<i>Oxidante</i>	<i>O/S</i>	<i>DBT</i>	<i>4-MDBT</i>	<i>4,6- DMDBT</i>
017	VATS	TBHP	8	5.8	4.3	4.5
012	VATS	TBHP	15	8.0	8.3	5.2

En las primeras dos pruebas, 016 y 011, se experimenta con el catalizador VATS. Al comparar el porcentaje de producción a sulfona de las pruebas 016 y 011 se observa se alcanzan valores mayores de producción en la prueba 011, siendo la producción más alta para el 4,6-DMDBT, que sin embargo es en promedio 16% mayor la producción en la prueba 011 en comparación con la prueba 016. Por lo que es mejor trabajar con una relación O/S más alta en el caso de TBHP. En estos experimentos se trabajó con una relación O/S de 8 y 15, obteniendo mejores resultados para la O/S de 15.

Al comparar las pruebas 009 y 019 se observa que la prueba 009 tiene una mayor producción a sulfona en el caso de los tres compuestos organoazufrados, siendo el más reactivo el DBT ya que presenta la mayor producción a sulfona. En este caso las pruebas de actividad se llevaron a cabo con el soporte EAZ y además con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Se tiene que la producción a sulfona es solo 2% mayor para la prueba 009 (para el DBT) en comparación con la prueba 019. Por lo que se puede inferir que en este caso de la mejor relación oxígeno-azufre es 11 para el caso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esto tiene una desventaja, debido a que la gran cantidad de oxígeno reactivo es susceptible de

descomponerse térmicamente generando agua e inhibiendo la reacción de oxidación.

En el caso de las pruebas a tres fases se observa que a mayor relación oxígeno-azufre (O/S) la actividad catalítica es mejor, ya que los porcentajes de producción son mayores cuando se tiene una O/S de 15 (prueba 012) que cuando se utiliza la relación O/S de 8 (prueba 017).

Por lo tanto podemos decir que trabajar a una relación O/S mayor para ambos agentes oxidantes garantiza una mejor actividad catalítica, pero sin embargo se tiene que considerar que un exceso en el oxígeno reactivo puede provocar una inhibición de la reacción de oxidación en el caso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debido a la producción de agua producto de la descomposición térmica, en el caso de TBHP el único producto generado es el TBOH.

#### 4.2.2 EFECTO DEL AGENTE OXIDANTE

Para llevar a cabo de la comparación de agente oxidante se han realizado cuatro pruebas, dos de ellas son pruebas en sistema de dos fases y las dos restantes pruebas en sistema de tres fases. Para poder comparar el uso de agentes oxidantes distintos se debe de trabajar con el mismo catalizador en todas las pruebas y bajo la misma relación O/S para mantener las condiciones. En las pruebas 099, 011, 1002, 012 se trabajó con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y TBHP como agentes oxidantes; además se trabajó con el mismo catalizador VATS, pero la relación O/S con la que se



trabajó fue de 15 para TBHP y de 11 para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Debido a la alta diferencia en actividad catalítica entre los dos agentes oxidantes, se observó que cuando se trabajó con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con una menor relación O/S (O/S:11) se obtuvieron producciones mayores en comparación de las pruebas realizadas con la O/S:15 de TBHP, por lo tanto es que se establece una comparación entre las pruebas. En la tabla 4.6 se muestran los resultados para las cuatro pruebas.

TABLA 4.6 COMPARACIÓN DEL AGENTE OXIDANTE EN EL SISTEMA:

## a) DOS FASES

Prueba	% Producción					
	<i>Catalizador</i>	<i>Oxidante</i>	<i>O/S</i>	<i>DBT</i>	<i>4-MDBT</i>	<i>4,6-DMDBT</i>
993	VATS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11	83.6	82.8	80.5
011	VATS	TBHP	15	33.1	33.0	33.9

## b) TRES FASES

Prueba	% Producción
--------	--------------

	<i>Catalizador</i>	<i>Oxidante</i>	<i>O/S</i>	<i>DBT</i>	<i>4-MDBT</i>	<i>4,6-DMDBT</i>
1002	VATS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11	64.2	32.8	17.1
012	VATS	TBHP	15	8.05	8.3	5.2

Las pruebas 993 y 1002 son pruebas a dos fases y a tres fases respectivamente y además son pruebas que se llevaron a cabo utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Las pruebas 011 y 012 son pruebas a dos y tres fases respectivamente y con TBHP como agente oxidante. Se ha justificado el hecho de la comparación entre estas pruebas a pesar de que la relación O/S no es la misma para ambos agentes oxidantes.

Al comparar la prueba 993 con la prueba 011, se observa que tanto los porcentajes de producción son mucho mayores para la prueba 993 que es la que se trabaja en dos fases y con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cerca de 50% mayor en producción para el DBT que es el compuesto más reactivo en la prueba 993.

Al comparar las pruebas 1002 y 012, las cuales son pruebas que se llevan a cabo en tres fases, nuevamente se observa que tanto la producción es mayor en el caso de la prueba 1002 que es la que se realiza con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el DBT es el compuesto mas reactivo al tener los porcentajes producción más altos. El porcentaje de producción es 56%

mayor para el DBT en la prueba 1002 y para el caso del menos reactivo 4,6-DMDBT la diferencia en producción es del 11%, todos respecto a los resultados de la prueba 012.

Al comparar los resultados obtenidos podemos inferir que el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante proporciona una mejor actividad catalítica y por lo tanto se obtienen mejores resultados al usar este agente oxidante que cuando se usa TBHP.

#### 4.2.3 SELECCIÓN DEL MEJOR CATALIZADOR

Para seleccionar el mejor catalizador, se hacen tres pruebas, además se realizó una prueba con el soporte EAZ. Todas las pruebas se llevaron a cabo con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ya que resulto el mejor agente oxidante y con la misma relación O/S. En la tabla 4.7 se presentan los resultados de estas cuatro pruebas.

TABLA 4.7 COMPARACIÓN DE ACTIVIDAD CATALITICA

Prueba	Catalizador	% Producción		
		<i>DBT</i>	<i>4-MDBT</i>	<i>4,6-DMDBT</i>
009	EAZ	20.8	16.6	13.4
993	VATS	83.6	82.8	80.5
015	VAIE8	16.9	10.0	6.2
010	VAIE10	56.4	42.0	34.2

Al comparar las cuatro pruebas se observa que el compuesto mas reactivo es el DBT, ya que los valores de producción son mayores para este compuesto. Se observa que se consiguen valores altos de producción en el caso de las pruebas 993 y 010, estas pruebas corresponden a pruebas de actividad hechas con los catalizadores sintetizados por dispersión térmica o impregnación húmeda según corresponda el caso. La prueba 009 corresponde a la prueba de actividad realizada con el soporte EAZ debido a esto es que los valores en producción son los más bajos.

En la prueba 993 se tienen los resultados de producción más altos para los tres compuestos, en el caso particular del DBT este valor es el más alto con 97.9%. En la prueba 993 se tienen los resultados más altos de producción a sulfona siendo el DBT el compuesto con el mayor valor de 83.6%. Entonces, la prueba 993 es la que mejor actividad tiene, el catalizador con el que se trabajó en esta prueba es VATS, catalizador sintetizado por dispersión térmica, lo que indica que el método de preparación del catalizador influye en los resultados de actividad. Se han obtenido mejores resultados para el catalizador sintetizado por

dispersión térmica que para los catalizadores sintetizados por impregnación húmeda.

En el gráfico 4.7 se muestran los resultados obtenidos para cada tipo de catalizador y el soporte, se observa que el catalizador más activo es VATS con 84%. Dispersión térmica es el método de preparación que presenta mejores resultados debido a que el contacto entre las fases soporte y la fase activa se da en mayor medida, a diferencia del método de impregnación húmeda.

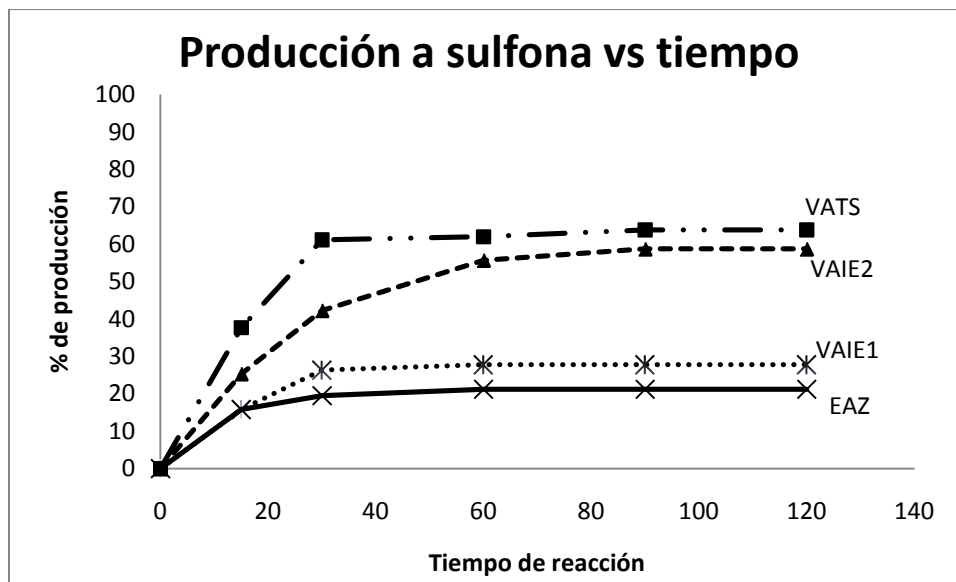


Gráfico 4.7. Actividad catalítica para catalizadores de serie 1 y el soporte

### 4.3 ANÁLISIS DE LA SEGUNDA SERIE DE EXPERIMENTOS

Se sintetizaron cinco diferentes catalizadores como se mencionó en el capítulo III, con un tratamiento posterior de reducciones parciales con

el propósito de analizar cuáles son las especies más activas de óxido de vanadio para el proceso de desulfuración oxidativa, la comparación de las pruebas se llevó a cabo conforme se indica en el desarrollo experimental.

#### 4.3.1 EFECTO DEL AGENTE OXIDANTE

Para poder hacer una comparación entre los dos diferentes agentes oxidantes utilizados (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y TBHP) se realizaron dos pruebas de actividad para cada catalizador una con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante y otra con TBHP como agente oxidante, además se mantuvo constante la relación O/S para ambas pruebas. En la tabla 4.8 se muestra la lista de pruebas de la segunda serie de experimentos para una lectura más fácil.

TABLA 4.8 PRUEBAS SEGUNDA SERIE DE EXPERIMENTOS

<b>Prueba</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Numero de fases</b>	<b>O/S</b>	<b>Oxidante</b>
042	VARIE	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
043	VARIE-R100	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
044	VARIE-R60	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
045	VARIE-R16	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
047	VARIE-O100	2 fases	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
046	VARIE	2 fases	9	TBHP
049	VARIE-R16	2 fases	9	TBHP
050	VARIE-R60	2 fases	9	TBHP

051	VARIE-R100	2 fases	9	TBHP
052	VARIE-O100	2 fases	9	TBHP

En la tabla 4.9 se presentan los resultados de las pruebas de actividad realizadas para cada tipo de catalizador.

TABLA 4.9 COMPARACIÓN DEL AGENTE OXIDANTE SERIE 2

Prueba	Agente Oxidante		% Producción		
	Catalizador	Oxidante	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
047	VARIE-O100	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	84.5	71.9	60.5
052	VARIE-O100	TBHP	94.5	88.2	74.7
042	VARIE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67.4	49.0	25.6
046	VARIE	TBHP	80.0	77.8	65.2
045	VARIE-R16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72.9	62.7	46.4
049	VARIE-R16	TBHP	92.3	81.4	66.7
044	VARIE-R60	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71.1	52.3	36.1
050	VARIE-R60	TBHP	44.4	39.0	26.5
043	VARIE-R100	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33.5	24.4	19.2
051	VARIE-R100	TBHP	22.5	20.9	14.2

Al comparar las dos primeras pruebas 047 y 052, en estas pruebas se trabajó con el catalizador totalmente oxidado VARIE-O100 (se le realizó TPO a VARIE), se observa que la prueba 052 (en la cual se utilizó TBHP como agente oxidante) muestra mejores resultados en la actividad catalítica en comparación con la prueba 047 (en la cual se utilizó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

como agente oxidante). Ambas pruebas muestran altos porcentajes siendo mayores los resultados de producción para la prueba 052 en un porcentaje de 10% para DBT, 17% para 4-MDBT y 14% para 4,6-DMDBT en comparación con los resultados de la prueba 047. Esto indica que al aplicar TPO al catalizador para obtener especies mayoritariamente oxidadas, estas reaccionan en mayor medida que las especies no oxidadas para ambos agentes oxidantes, siendo mayor la reactividad cuando se trabaja con TBHP, además se tiene la presencia en este catalizador del complejo de vanadato de zirconia debido a lo cual se le puede atribuir mayor interacción de este complejo con el TBHP.

La siguiente comparación se lleva a cabo con el catalizador VARIE-R5, siendo este par de pruebas 042 y 046, la primera con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante y la segunda con TBHP como agente oxidante, las efectuadas para dicha comparación. Los porcentajes de producción a sulfona para la prueba 046 son mayores en 13% para DBT, 28% para 4-MDBT y 40% para 4,-DMDBT en comparación con los porcentajes de la prueba 042. Sigue siendo el TBHP el agente oxidante que más producción genera y también se observa que los porcentajes de la prueba 042 disminuyen en comparación con la prueba 047. Al comparar los resultados de producción de la prueba 046 con los anteriores de la prueba 052, se infiere que al tener una combinación de óxidos de vanadio tanto reducidos como oxidados, pero en su mayoría oxidados ya que solo se redujo el catalizador 5% mediante TPR; la actividad catalítica aumenta cuando se tienen especies totalmente oxidadas.



Al analizar la actividad del catalizador VARIE-R16 con ambos agentes oxidantes en las pruebas 045 (con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y 049 (con TBHP), cuando se observan los porcentajes de producción se observa que los porcentajes mayores son los de la prueba 049 siendo casi 20% mayores para todos los compuestos organoazufrados en comparación con los resultados de la prueba 045. El TBHP resulta ser el agente oxidante que da más actividad. Al comparar los resultados de la prueba realizada con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (045) con las anteriores pruebas realizadas con el mismo agente oxidante, se observa que los porcentajes de la prueba 045 son menores que los de la prueba 047 pero mayores que los de prueba 042. En el caso de la prueba realizada con TBHP (049) se observa que la producción a sulfonas aumenta respecto a la 046 pero es menor que la 052. Esto indica que la actividad aumenta al tener en el catalizador especies de óxido de vanadio reducidas al 16% y especies oxidadas de vanadio y cuando se trabaja con TBHP, sin embargo la actividad se ve disminuida en comparación de cuando se tienen especies de vanadio totalmente oxidadas.

Al observar los resultados obtenidos para el catalizador VARIE-R60, la prueba 044 se trabajo con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la prueba 050 con TBHP. En este caso de igual manera los resultados de producción a sulfona son mayores para esta prueba en 27% para DBT, 13% para 4-MDBT y 10% para 4,6-DMDBT en comparación con la producción a sulfona de la prueba 050. Se observa que en las pruebas realizadas para este catalizador reducido al 60% el agente oxidante que mayor producción brinda es el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por lo que el uso de este agente oxidante es preferible con especies de vanadio reducidas al 60%.

Por último, las pruebas 043 y 051 se realizaron para comparar la diferencia entre agentes oxidantes para el catalizador VARIE-R100, ocupando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante para la primera prueba y TBHP para la segunda. La producción a sulfonas es mayor en el caso la prueba 043 obteniendo una diferencia de producción de aproximadamente 10% para el DBT, 4% para 4-MDBTy 5% para 4,6-DMDBT en comparación con la prueba 051.

#### 4.3.2 SELECCIÓN DEL MEJOR CATALIZADOR

Al realizar la comparación de actividad catalítica para esta serie de cinco catalizadores, se tomo en cuenta el mayor rendimiento que se tuvo para cada par de pruebas comparadas en el apartado anterior (4.3.1). En la tabla 4.10 se enlistan los catalizadores que mejores resultados dieron junto con el agente oxidante utilizado.

TABLA 4.10 MEJORES RESULTADOS DE ACTIVIDAD SERIE 2

<b>Prueba</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Agente Oxidante</b>
052	VARIE-O100	TBHP
046	VARIEX-R5	TBHP
049	VARIEX-R16	TBHP
044	VARIEX-R60	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
043	VARIEX-R100	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Al observar los resultados de la tabla 4.10 se observa que el TBHP es el agente oxidante que mejor actúa con especies oxidadas ya que el TBHP muestra las actividades más altas para VARIE-O100, VARIE-R5 y VARIE-

R16, catalizadores que tienen en su mayor parte especies de óxido de vanadio oxidadas. El agente oxidante que mejor desempeño presenta frente a especies reducidas es el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ya que presenta mejores rendimientos con los catalizadores VARIE-R60 y VARIE-R100.

La actividad catalítica depende de las cantidades de óxidos de vanadio presentes en el catalizador en sus diferentes formas, tanto oxidadas como reducidas (diferentes especies de VO<sub>x</sub>). Sin embargo el catalizador VARIE-O100 es el catalizador que mejor actividad dio con TBHP como agente oxidante.

En el gráfico 4.8 se muestra los porcentajes de producción a sulfona para el DBT en las pruebas de la serie 2 y con TBHP como agente oxidante, el cual es el compuesto más reactivo en las pruebas de actividad, se observa que la producción más alta es del 94% se da con el catalizador que tiene 0% de reducción (completamente oxidado) y el catalizador con 16% de reducción es el siguiente en producción con un 85%. Observándose que con este agente oxidante se obtiene la mejor producción a sulfona con los catalizadores más oxidados (menor grado de reducción) en comparación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y tiene la menor producción con los catalizadores reducidos.

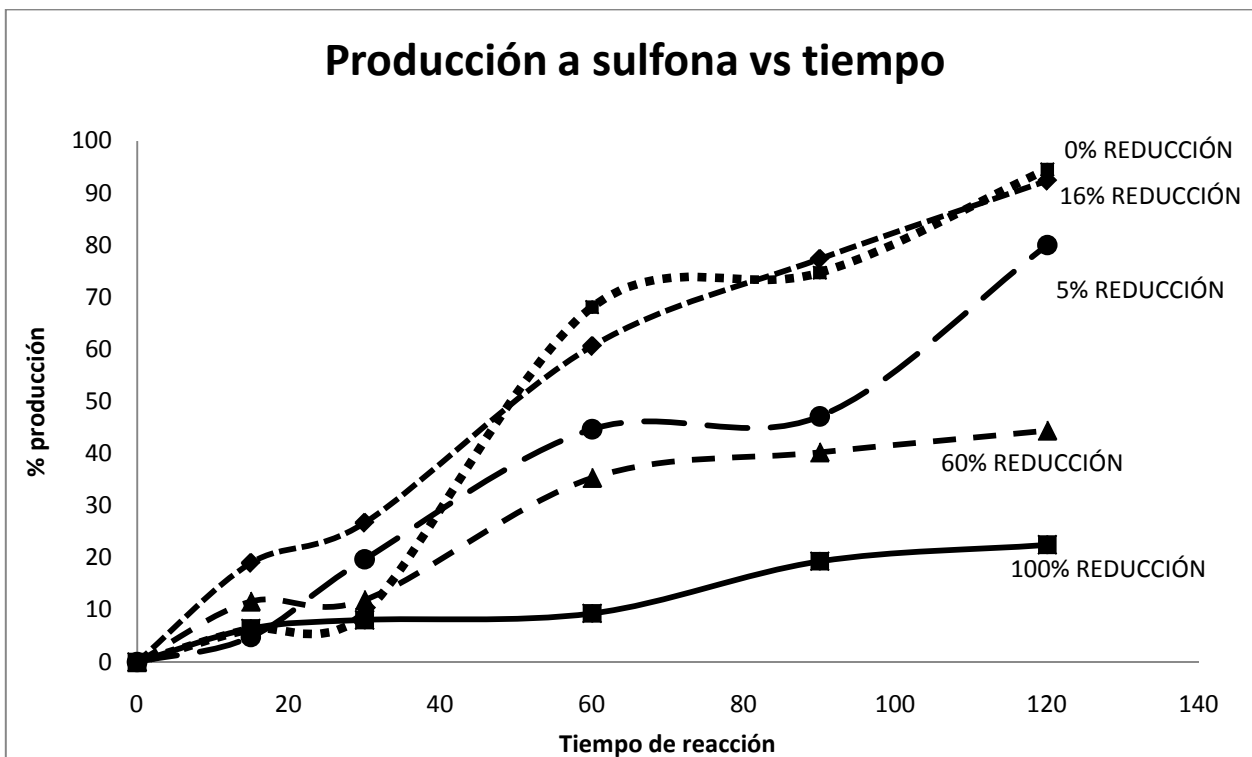


GRÁFICO 4.8 Producción a DBT sulfona vs tiempo de reacción para DBT con TBHP como agente oxidante para el catalizador VARIE con diferentes grados de reducción.

En el gráfico 4.9 se muestra los porcentajes de producción a sulfona para el DBT en las pruebas de la serie 2 y con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante, el cual es el compuesto más reactivo en las pruebas de actividad, se observa que la producción más alta (84%) se da con el catalizador que tiene 0% de reducción (completamente oxidado) y el catalizador con 16% de reducción es el siguiente en producción con un 60%. Se ve que en comparación con el TBHP, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presenta menores porcentajes de producción a sulfona con los catalizadores con especies oxidadas y mayor producción a sulfona con los catalizadores con especies reducidas.

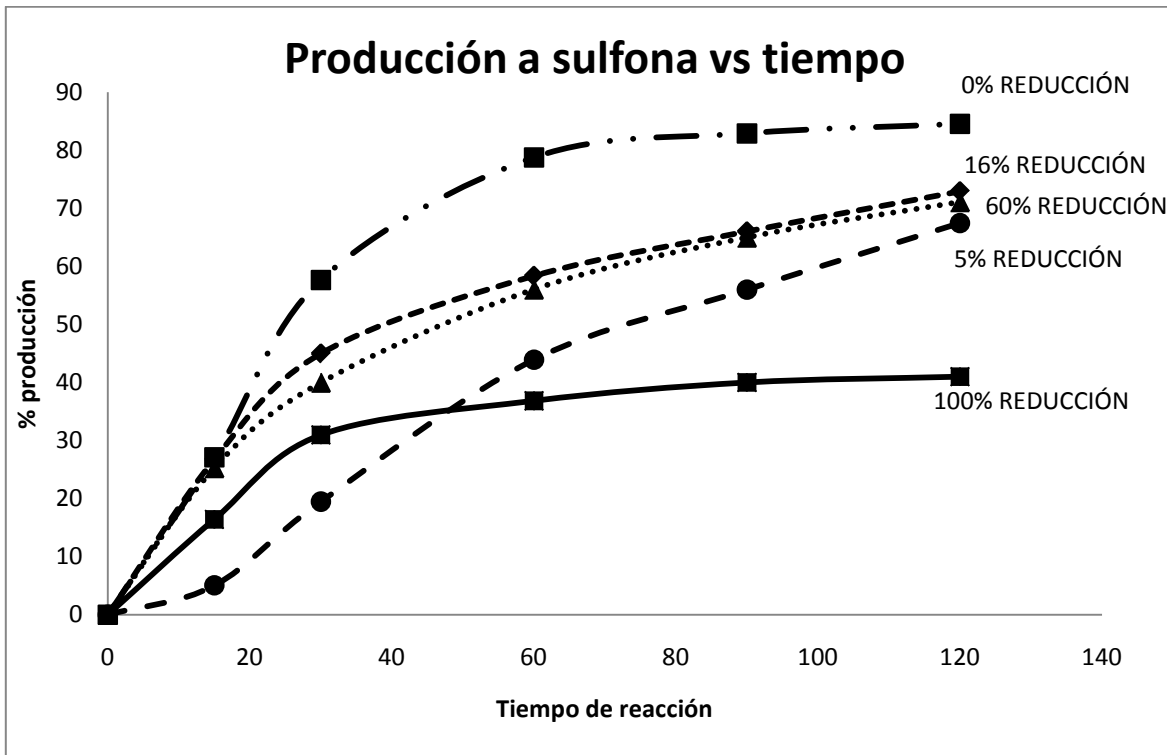


GRÁFICO 4.9 Producción a DBT sulfona vs tiempo de reacción para DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante para el catalizador VARIE con diferentes grados de reducción.

#### 4.4 COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE LAS SERIES 1 Y 2

Según los resultados obtenidos y discutidos en las dos secciones anteriores, haremos ahora la comparación de catalizadores para las dos series de experimentos llevadas a cabo. En la serie 1 se trabajó con catalizadores que no tuvieron tratamiento posterior a su síntesis, se ha discutido que los dos catalizadores para esta serie que mayor producción sulfona fueron VATS y VAIE2. Para la serie 2 se observó que los catalizadores que mayor producción a sulfona dieron fueron VARIE-O100 y VARIE-R16. Estos cuatro catalizadores se muestran en la tabla 4.11, así como las producciones obtenidas con cada uno.

TABLA 4.11. COMPARACION DE CATALIZADORES SERIES 1 Y 2

Prueba	% Producción			Catalizador
	<i>DBT</i>	<i>4-MDBT</i>	<i>4,6-DMDBT</i>	
SERIE 1				
993	83.6	82.8	80.5	VATS
010	56.4	42.0	34.2	VAIE2
SERIE 2				
052	94.5	88.2	74.7	VARIE-O100
049	92.3	81.4	66.7	VARIEX-R16

Se observa que los catalizadores de la serie 2 son los que mayor producción a sulfona presentan, lo que indica que el tratamiento de oxidación y reducción da mejores resultados que el no tratar al catalizador después de su síntesis. Podemos comparar que el método de preparación influye en la producción a sulfona, para la serie 1 el catalizador VATS preparado por dispersión térmica es el que mayor producción tiene debido al mejor contacto entre fase activa y soporte en comparación con el catalizador preparado por impregnación húmeda VAIE2. Ambos catalizadores mejoran su producción usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Los dos catalizadores de la serie 2 fueron sintetizados por impregnación húmeda pero estos recibieron tratamiento de TPO y TPR parcial respectivamente, por lo que debido a este tratamiento en ambos aumentan considerablemente su rendimiento usando TBHP como agente oxidante.

## CONCLUSIONES

Se observó que el método de preparación de los catalizadores afecta considerablemente la producción a sulfona y por lo tanto la eficiencia del proceso de ODS. El catalizador VATS sintetizado por el método de dispersión térmica fue el que mayor producción a sulfona presentó en comparación con el método de impregnación húmeda, debido posiblemente a la mayor interacción entre fase activa y soporte a causa de la buena dispersión de elementos según muestran los resultados de SEM-EDX. Se observó también que al dar un tratamiento de reducción parcial u oxidación al catalizador aumenta significativamente la actividad de los catalizadores, obteniendo así mayores producciones a sulfona. Por lo tanto queda claro que la actividad depende de la presencia de las diferentes especies de vanadio V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup> y V<sup>5+</sup>.

El rendimiento del proceso ODS no solo consiste en tener mejores catalizadores que contengan diferentes especies de vanadio, también en la correcta elección del agente oxidante, ya que la combinación agente oxidante-catalizador genera las especies de oxígeno reactivo que son las responsables de llevar a cabo la oxidación de los DBTs. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es el oxidante que mayor actividad presentó con catalizadores que tienen principalmente como fase activa al V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es decir, V<sup>3+</sup>. TBHP presentó las más altas producciones con catalizadores que tienen especies oxidadas, como V<sup>5+</sup>. Ambos agentes oxidantes tienen comportamientos

similares para catalizadores de óxidos de vanadio soportados en alumina-zirconia. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tiene el mejor rendimiento con catalizadores que no recibieron tratamiento de TPR o TPO, mientras que TBHP mejora significativamente la actividad con catalizadores a los que se les realiza reducciones parciales (16% y 5%) u oxidación total con valores mayores a los obtenidos al utilizar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

El catalizador que presenta mayor actividad con TBHP fue VARIE-O100 (catalizador 100% oxidado), lo cual indica que la interacción del vanadio V<sup>5+</sup> con el TBHP es alta y se favorece la reacción de oxidación al producirse más oxígeno reactivo. Los estudios de XRD muestran la formación del complejo ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, lo cual hace inferir que el aumento de actividad puede deberse a este complejo de vanadio-zirconia ya que no se observa formación de cristales de vanadato de zirconia en los demás catalizadores.

El uso de un soporte mixto (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) cambia sensiblemente la actividad de los catalizadores. En una investigación realizada por Gómez y col. [2005] se observó que con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se obtienen producciones menores con TBHP y Gonzales y col. [2010] observaron que la producción de sulfonas aumenta al trabajar con TBHP junto con especies reducidas de vanadio soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se tiene que el comportamiento observado con este soporte mixto es diferente al de los dos casos mencionados anteriormente. Lo cual hace pensar que la zirconia tiene un efecto importante en la formación de especies activas de óxidos de vanadio.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. Becerra Hernández J. S., Gómez Bernal H., Navarro Amador J. F., Cedeño Caero L., (2006). Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofenicos con catalizadores soportados de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Revista mexicana de ingeniería química Vol. 5. No.3*, 301-310.
3. Breyse Michèle, Djega Mariadassou Gérald, Pessayre Stéphanie, Geantet Christophe, Vrinat Michel, Pérot Guy, Lemaire Marc., (2003). Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. *Catalysis Today* 84, 129–138
4. Chica Antonio, Corma Avelino, Dómine Marcelo E., (2006). Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. *Journal of Catalysis* 242, 299–308.
5. Cedeño Caero Luis, Hernández Emiliano, Pedraza Francisco, Murrieta Florentino., (2005). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* 107–108, 564–569
6. Caero Cedeño Luis, Navarro A. Jorge F., Gutiérrez Alejandro Aída., (2006). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using

- supported catalysts. Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction–oxidation process. *Catalysis Today* 116, 562–568.
7. Caero Cedeño Luis, Gomez Bernal Hilda, Fraustro Cuevas Adriana, Guerra Gomez Héctor D., Cuevas García Rogelio., (2008). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catalysis Today* 133–135, 244–254.
8. Dhir S., Uppaluri R., Purkait M.K., (2009). Oxidative desulfurization: Kinetic modeling. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1360–1368
9. Gomez Bernal Hilda, Cedeño Caero Luis., (2005). Solvent effect on during oxidation-extraction. Desulfuration process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of chemical reactor engineering. Vol. 3. A28.*
10. Gómez Bernal H., Cedeño Caero L., (2006). 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, 269-277.*
11. González García Omar, Cedeño Caero Luis., (2009). V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catalysis Today* 148, 42–48.
12. González García Omar, Cedeño Caero Luis., (2010). V-Mo based catalysts for ods of diesel fuel. Part II. Catalytic performance and stability and redox cycles. *Catalysis Today* 150, 237–243.
13. Navarro Amador J.F., Gomez Bernal H. y Cedeño Caero Luis. (2006)., Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diesel y turbosina, con catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

soportados. *Revista mexicana de ingeniería química vol. 5. No.3*, 293-300.

14. Otsuki S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T. y Kabe, T. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. (2000). *Energy & Fuels Vol.14, No.6*, 1232-1239.

15. Sampanthar Jeyagowry T. ,Xiao Huang, Dou Jian, Nah Teo Yin, Rong Xu, Kwan Pui Wong. (2006). A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel. *Applied Catalysis B: Environmental 63*, 85–93.

16. Skoog A. Douglas, West, Holler, Crouch. Fundamentos de química analítica. Octava edición. editorial Thomson. 2005. Pp. 572-580.

17. Song Chunshan, Ma Xiaoliang., (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental 41*, 207–238

18. Villalba Gonzales Hugo E. Estudio básico del uso de la tecnología de destilación reactiva en la hidrodeshulfuración profunda del diesel.

19. Wang Danhong, Weihua Qian Eika, Amano Hiroshi, Okata Kazuhiro, Ishihara Atsushi, Kabe Toshiaki., (2003). Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Applied Catalysis A: General 253*, 91–99

20. Weckhuysen Bert M., Keller Daphne E. (2003). Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today 78*, 25–46

## **APENDICE A**

### **REACTIVOS UTILIZADOS**

- ACETONITRILO

MARCA: J. T. Baker

APARIENCIA: Transparente e incoloro

ESTADO FÍSICO: Líquido

PESO MOLECULAR: 41 g/mol

FÓRMULA QUÍMICA: C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N

OLOR: Dulce y similar al éter

GRAVEDAD ESPECÍFICA (agua = 1,0): 0,7857

SOLUBILIDAD EN AGUA (% peso): 100%

PUNTO DE EBULLICIÓN: 82 °C

PUNTO DE FUSIÓN: 46 °C

PRESIÓN DE VAPOR: 73 mm Hg a 20 °C

DENSIDAD DE VAPOR (aire = 1,0): 1,42

PUNTO DE INFLAMACIÓN: 6 °C

#### ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

##### ESTABILIDAD (CONDICIONES QUE SE DEBEN EVITAR):

El acetonitrilo es estable a temperatura ambiente, en recipientes cerrados y en las condiciones normales de almacenamiento y manipulación. Se debe evitar el calor, las fuentes de ignición y los materiales incompatibles.

##### INCOMPATIBILIDADES:

Ácidos, bases, oxidantes, explosivos, compuestos de nitrógeno y flúor, sulfitos, percloratos, agentes reductores y plásticos.

##### CONDICIONES QUE SE DEBEN EVITAR:

Calor, llamas, fuentes de ignición y material incompatible.

**PRODUCTOS PELIGROSOS DE LA DESCOMPOSICIÓN:**

La descomposición térmica puede producir humos tóxicos de cianuro de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno y óxidos de azufre.

- HEXANO

MARCA: Sigma-Aldrich

SINONIMOS: cetano

PESO MOLECULAR : 226.44 g/mol

FORMULA : C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>

CAS NO: 544-76-3

APARIENCIA: Forma líquida incoloro

PUNTO DE FUSIÓN: 18 °C

PUNTO DE EBULLICION: 287 °C

TEMPERATURA DE IGNICION: 202 °C

PRESION DE VAPOR: 1 hPa (1 mmHg) at 105.3 °C

FLASH POINT: 135 °C

DENSIDAD: 0.773 g/mL

**ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD****ESTABILIDAD:**

Puede ser estable en recipientes cerrados y buena ventilación. Los recipientes contenedores deben ser aquellos que permitan un adecuado cierre para evitar fugas.

**INCOMPATIBILIDADES:**

Fuertes agentes oxidantes

CONDICIONES QUE SE DEBEN EVITAR:

Calor, llamas, fuentes de ignición y material incompatible.

PRODUCTOS PELIGROSOS DE LA DESCOMPOSICIÓN:

Peligrosos productos de descomposición son formados bajo condiciones de fuego como óxidos de carbón.

- PEROXIDO DE HIDROGENO

MARCA: Reproquifin

SINONIMOS: Agua oxigenada

PUREZA: 30%

PESO MOLECULAR : 34.01 g/mol

FORMULA : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

CAS NO: 7722-84-1

APARIENCIA: Forma líquida incoloro

PUNTO DE FUSIÓN: -26°C

PUNTO DE EBULLICION: 107°C

PRESION DE VAPOR: 18 hPa (20°C)

FLASH POINT: 43 °C

DENSIDAD: 1.11 g/cm<sup>3</sup>

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

ESTABILIDAD:

Puede ser estable en recipientes cerrados y buena ventilación.

INCOMPATIBILIDADES:

Fuertes agentes reductores, materiales orgánicos, metales en polvo fino, bases fuertes, ácidos, azufre.

CONDICIONES QUE SE DEBEN EVITAR:

Calor, luz.

PRODUCTOS PELIGROSOS DE LA DESCOMPOSICIÓN:

Peligrosos productos de descomposición son formados bajo condiciones de fuego como monóxido de carbono, dióxido de carbono

- TERBUTIL HIDROPEROXIDO (TBHP)

MARCA: Sigma-Aldrich

SINONIMOS: TBHP

PUREZA: 70%

PESO MOLECULAR : 90.12 g/mol

FORMULA : C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

CAS NO: 75-91-2

APARIENCIA: Forma líquida incoloro

PUNTO DE FUSIÓN: - 3.0 °C

PUNTO DE EBULLICION: 96.2 °C

PRESION DE VAPOR: 62 mmHg

FLASH POINT: 43 °C

DENSIDAD: 0.9 g/cm<sup>3</sup>

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD



ESTABILIDAD (CONDICIONES QUE SE DEBEN EVITAR):

Puede ser estable en recipientes cerrados y buena ventilación.

INCOMPATIBILIDADES:

Fuertes agentes reductores, materiales orgánicos, metales en polvo fino, bases fuertes, ácidos, azufre.

CONDICIONES QUE SE DEBEN EVITAR:

Calor, luz.

PRODUCTOS PELIGROSOS DE LA DESCOMPOSICIÓN:

Peligrosos productos de descomposición son formados bajo condiciones de fuego como monóxido de carbono, dióxido de carbono.

- DIBENZOTIOFENO

MARCA: Sigma-Aldrich

FÓRMULA: C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S

PESO MOLECULAR: 184.26 g/mol

PUREZA: 98%

FORMA: Sólido

CAS NO. 132-65-0

PUNTO DE EBULLICIÓN: 332°C

PUNTO DE FUSIÓN: 97°C

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

ESTABILIDAD:

Se debe de guardar en un recipiente herméticamente cerrado y seco, además almacenarse en un lugar ventilado.

INCOMPATIBILIDADES:

Agentes oxidantes Fuertes

PRODUCTOS PELIGROSOS DE LA DESCOMPOSICIÓN:

Peligrosos productos de descomposición son formados bajo condiciones de fuego, como óxidos de carbón y óxidos de azufre.

- 4-METILDIBENZOTIOFENO

MARCA: Sigma-Aldrich

FÓRMULA: C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>S

PESO MOLECULAR: 198.28 g/mol

PUREZA: 96%

FORMA: Sólido

CAS NO. 7372-88-5

PUNTO DE EBULLICIÓN: 298°C

PUNTO DE FUSIÓN: 64-68°C

ESTABILIDAD:

Se debe de guardar en un recipiente herméticamente cerrado y seco, además almacenarse en un lugar ventilado.

INCOMPATIBILIDADES:

Agentes oxidantes Fuertes

PRODUCTOS PELIGROSOS DE LA DESCOMPOSICIÓN:

Peligrosos productos de descomposición son formados bajo condiciones de fuego, como oxidos de carbón y óxidos de azufre.

- 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO

MARCA: Sigma-Aldrich

FÓRMULA: C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>S

PESO MOLECULAR: 212.31g/mol

PUREZA: 97%

FORMA: Sólido

CAS NO. 1207-12-1

PUNTO DE FUSIÓN: 153-157°C

ESTABILIDAD:

Se debe de guardar en un recipiente herméticamente cerrado y seco, además almacenarse en un lugar ventilado.

INCOMPATIBILIDADES:

Agentes oxidantes Fuertes

PRODUCTOS PELIGROSOS DE LA DESCOMPOSICIÓN:

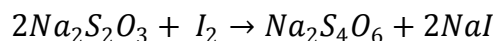
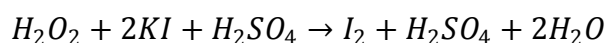
Peligrosos productos de descomposición son formados bajo condiciones de fuego, como óxidos de carbón y óxidos de azufre.

**APENDICE B**

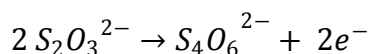
**IODOMETRIA**

Para valorar la cantidad de agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) que se tiene en el sistema de reacción a diferentes tiempos se hace uso de la iodometría, la iodometría es una reacción de titulación indirecta debido a que se incluye al yodo molecular como intermediario. En los métodos indirectos se hace reaccionar el agente oxidante para producir un intermediario que se valora con un reductor estándar.

La iodometría se puede explicar en estas reacciones:



El peróxido de hidrogeno reacciona con los iones yoduro en un medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para dar yodo elemental. El yodo formado se hace reaccionar con tiosulfato de sodio, el cual es un agente reductor medianamente fuerte, y se produce el ion tetrionato S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> debido a la oxidación del ion tiosulfato S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.



Al conocer la cantidad de tiosulfato de sodio gastada así como su concentración y tomando en consideración la relación estequiométrica (2:1), podemos conocer la cantidad de yodo generado y ya que la relación estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a I<sub>2</sub> es (1:1) la cantidad generada de yodo generada corresponderá a la cantidad de agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente.

Una solución de I<sub>2</sub> tiene por si sola un color amarillo, por lo tanto si la solución que se valora es incolora la desaparición del color del yodo servirá como indicador en valoraciones con tiosulfato de sodio. Pero comúnmente, las soluciones que incluyen yodo se llevan a cabo con una suspensión de almidón como indicador. Se forma un complejo con un color azul intenso al contacto con el yodo y el almidón, aunque la adición del indicador se debe de hacer al haberse consumido una cantidad importante de yodo ya que el almidón se descompone irreversiblemente con altas concentraciones de yodo.

Sustancias necesarias para la iodometría:

- ❖ Ácido sulfúrico 1:20. Este se prepara disolviendo 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 1 L de agua destilada.
  
- ❖ Yoduro de potasio. Se diluyen 4 g de KI en 100 mL de agua destilada.
  
- ❖ Molibdato de amonio al 20%. Se prepara disolviendo 20 g de molibdato de amonio en 100 mL de agua destilada.
  
- ❖ Indicador de almidón. Se prepara disolviendo 0.1 g de almidón comercial en 50 mL de agua destilada hirviendo, la solución se deja en ebullición durante unos minutos y se deja enfriar.

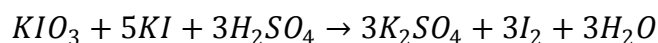
- ❖ Tiosulfato de sodio. Se disuelven 25 g de tiosulfato de sodio y se afora a un litro. Esta solución se hace con agua hervida para eliminar el gas carbónico, se agrega 0.1 g de carbonato de sodio anhidro, esta solución se guarda en un frasco oscuro debido a que se descompone rápidamente en presencia de luz.

Procedimiento:

En un matraz se agrega:

- Se agregan 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:20
- Se agregan 2.5 mL de KI
- Se agregan 3 gotas de molibdato de amonio
  
- Se agrega una alícuota de 0.5 mL de la fase disolvente del sistema reactivo
- Se titula con la solución de tiosulfato de sodio hasta que se adquiera un color amarillo pálido, en ese momento se agregan 2 mL de la solución de almidón y se continua titulado hasta que la solución este transparente.

La solución de tiosulfato de sodio se debe de normalizar con un patrón primario que es el yodato de potasio. Esta normalización ocurre de la siguiente manera:



La cantidad inicial de patrón primario ( $KIO_3$ ) es una cantidad conocida, debido a esto podemos conocer la cantidad de yodo que se formara, el

yodo elemental que se forma es titulado con la solución de tiosulfato de sodio. Al conocer la cantidad de tiosulfato que se necesita y al conocer el volumen que se gasta de la solución de tiosulfato, podemos conocer la concentración de la solución de tiosulfato de sodio.

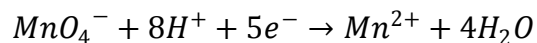


**APENDICE C**

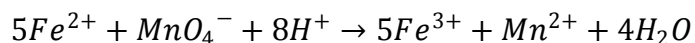
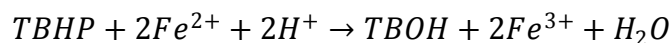
**PERMANGANOMETRIA**

La solución del ion permanganato es un oxidante fuerte, usualmente se usa como titulante la sal del potasio. Una propiedad útil de la solución de permanganato es su intenso color morado la cual permite la posibilidad de la autoindicación.

La semireacción que ocurre en soluciones de ácidos fuertes es:



Para realizar el seguimiento del TBHP durante la reacción de oxidación en el sistema, se necesita hacer uso de la permanganometría. Esta consiste en una valoración indirecta ya que se hace reaccionar al TBHP con un exceso conocido de sal de mohr  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sulfato ferroso amoniacal) y el excedente de la sal de mohr se valora con permanganato de potasio:



Los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  provenientes de la sal de mohr reaccionan de acuerdo a la relación estequiométrica 2:1 con el TBHP, esta reacción oxida al  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Debido a que existe un exceso de iones  $\text{Fe}^{2+}$ , este exceso es titulado con los iones permanganato oxidando el exceso de  $\text{Fe}^{2+}$  a

$\text{Fe}^{3+}$ . Al conocer la concentración de la solución de  $\text{KMnO}_4$  así como el volumen gastado y la concentración de la sal de mohr, podemos conocer la cantidad de TBHP presente en el sistema.

Sustancias necesarias para la permanganometría:

- ❖ Solución Ácida 1:20. Este se prepara disolviendo 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 1 L de agua destilada.
- ❖ Solución de sal de mohr  $FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Se pesan 7.3407 g de la sal de mohr y se disuelven en 100 mL de solución acida en un matraz aforado. La concentración de esta solución es de 0.1846 M.
- ❖ Permanganato de potasio: se pesan 0.2975 g de la sal de KMnO<sub>4</sub> y se disuelven en 100 mL de solución acida en un matraz aforado. La concentración de esta solución es de 0.01864 M.

Procedimiento:

En un matraz se agrega:

- Se agregan 10 mL de la solución de Fe<sup>2+</sup>
- Se agrega una alícuota de 0.5 mL de la fase acetonitrilo
- Se valora el exceso de Fe<sup>2+</sup> con la solución de KMnO<sub>4</sub>. La presencia de un color violeta en la solución indica el punto de equivalencia.