



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*ELIMINACIÓN DE DIBENZOTIOFENO Y SUS DERIVADOS PRESENTES EN EL
DIESEL A TRAVÉS DE SU POLIMERIZACIÓN*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

Zuleik Yarislav Santana Ruiz



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Manuel Fernando Rubio Arroyo
VOCAL: Profesor: Jaime Pio Noriega Bernechea
SECRETARIO: Profesor: Marco Antonio Uresti Maldonado
1er. SUPLENTE: Profesor: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
2do. SUPLENTE: Profesor: Eduardo Vivaldo Lima

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
LAB. DE FISICOQUÍMICA DEL INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM.**

Asesor del tema:

Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo

Sustentante:

Zuleik Yarislav Santana Ruiz

Dedicatoria

El presente trabajo se lo dedico de una manera muy especial y afectuosa a las personas que durante la carrera estuvieron siempre apoyándome de todas las formas posibles.

A mis padres Lucia y Rafael que en cada momento estuvieron al pendiente de mis necesidades y a pesar de todas las circunstancias que se vivieron en éste tiempo no me descuidaron en absoluto, si no al contrario me hicieron ver que con la familia siempre se cuenta.

A mi hermana Mahaved que cuando era necesario me daba una palabra de aliento para así no tener presente los malos momentos por los que pasaba, y a quien me gustaría decirle que nunca se debe dar uno por vencido, mientras uno haga todo con dedicación y esfuerzo los resultados se darán.

Finalmente le dedico éste trabajo à ma chérie Maria de la Cruz que desde que estamos juntos le ha dado un nuevo sentido a mi vida y de forma incondicional me ha brindado su apoyo tanto en las circunstancias adversas como en las alegrías permanece junto a mi para hacerme ver que las cosas se resuelven mejor cuando se está en pareja, y que sin ella la terminación de mi tesis hubiera durado MUCHO más, gracias por todo preciosa.

GRACIAS POR TODA SU CONFIANZA Y APOYO QUE ME HAN DADO.

Agradecimientos

Primeramente me gustaría agradecer de manera respetuosa y exclusiva al Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo QEPD. por toda su atención, paciencia y conocimientos brindados en estos dos años que estuve trabajando con él, más que un buen tutor fue una magnífica persona con quien conocí a realizar una investigación formal y me inspiró a querer dedicarme a dicho campo de estudio.

Seguidamente agradecer a la M. en C. Carmen Márquez y Erendira García por su apoyo durante toda mi realización de mi tesis, que sin su trabajo y ayuda no hubiera sido posible terminar.

También agradezco a mis compañeros de laboratorio Jaime, Mario, Sergio, Andrés y Felipa por hacer MUY amena mi estancia dentro del Instituto de Química, en verdad extrañare esos momentos.

Finalmente al mismo Instituto de Química por su apoyo durante mi residencia ahí, y qué decir de ésta la máxima casa de estudio del país, la Universidad Nacional Autónoma de México que me ha formado no solo como profesional si no que también como persona, siempre estaré en deuda con mi universidad.

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Objetivos	4
2.1 Objetivo general	4
2.2 Objetivos particulares	4
3. Antecedentes	5
3.1 Hidrodesulfuración	5
3.1.1 Compuestos azufrados refractarios	7
3.2 Desulfuración oxidativa	8
3.3 Biodesulfuración	10
3.4 Polimerización	11
3.4.1 Polímeros π conjugados	12
3.4.2 Politiofeno	13
3.4.3 Síntesis de politiofeno	14
3.4.4 Síntesis de polialquiltiofenos	16
3.5 Cromatografía	18
3.5.1 Clasificación de los métodos cromatográficos	19
3.5.2 Cromatografía de líquidos de alta eficiencia	19
3.6 Espectroscopia de masas	21
3.7 Espectroscopia infrarroja	22

4.	Desarrollo experimental	24
4.1	Preparación del soporte	25
4.1.1	Impregnación del MM	26
4.2	Reacciones con MM	27
4.3	Reacciones con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	29
4.4	Reacciones con FeCl_3	29
4.4.1	Reacciones por etapas de FeCl_3	30
4.4.2	Reacción por lote con FeCl_3	31
4.5	Reacciones de polimerización	32
4.6	Reacción de polimerización con la mezcla de los compuestos órganoazufrados	33
5.	Resultados y discusión	35
5.1	Reacciones con MM	35
5.2	Reacciones con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	37
5.3	Reacciones con FeCl_3	38
5.3.1	Reacciones por etapas de FeCl_3	40
5.3.2	Reacción por lote con FeCl_3	42
5.4	Reacciones de polimerización	43
5.5	Reacción de polimerización con la mezcla de los compuestos órganoazufrados	50

6. Conclusiones	56
7. Referencias	58
8. Anexos	62
8.1 Elaboración de la curva de calibración para DBT	62
8.2 Áreas de los resultados de las pruebas de cromatografía	63
8.3 Cálculos	66
8.4 Espectros	67



1.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la energía que se consume diariamente proviene de combustibles fósiles, esto teniendo como consecuencias un incremento exagerado en la cantidad de gases de efecto invernadero que son emitidos hacia la atmósfera, asimismo hemos hecho uso del petróleo en forma desconsiderada hasta llegar al punto de casi extinguir el petróleo fácil, ahora se debe pensar en la extracción de pozos petrolíferos a más de 2000 mil metros elevando el costo de perforación y en algunos casos se obtiene una alta concentración de azufre de dichas excavaciones; por lo que se ha tenido que invertir en el desarrollo e investigación de fuentes de energías alternas, por ejemplo: solar, eólica, hidroeléctrica, nuclear, geotérmica, de hidrogeno, biomasa, entre otras, cabe destacar que ninguna de ellas es capaz por si sola sustituir al 100% la dependencia que tenemos de los combustibles fósiles, pero surgen como una alternativa complementaria y viable para reducir la dependencia que se ha tenido por el petróleo.

Hoy en día la concentración de azufre (S) presente en el Diesel está muy controlada debido a la desmesurada cantidad que ya se ha emitido a la atmósfera, la cual es un problema tanto ambiental como de salubridad, debido a los problemas que causa cuando es quemado por la combustión y al entrar en contacto con aire para formar trióxido de azufre y posteriormente reaccionar con agua para formar ácido sulfúrico, y dicho ácido precipita junto con la lluvia provocando así lluvia ácida que trae como consecuencia muchas problemáticas como son deterioro de construcciones metálicas, mármol, cantera etc. además de perjudicar el aparato respiratorio del ser humano, llegando a contraer enfermedades crónicas e incluso hasta cáncer, sin olvidar la afectación y transformación en los ecosistemas.



Reacciones de formación de la lluvia acida causada por azufre¹



Por las razones antes mencionadas en México se ha estado actualizando la normatividad para reducir el límite máximo permitido de concentración de S en el Diesel, hasta hace unos años la concentración tenía como límite 500 partes por millón (ppm) de S, pero en ciertos países de Europa y Estado Unidos han puesto en marcha nuevas normas donde la concentración máxima de S no debe exceder 15 ppm, por lo cual México a partir del 2006 ejecutó una nueva norma donde establece que a partir de 2009 la concentración de S presentes en el Diesel debe ser menor a 15 ppm², por lo que hoy en día se necesita no únicamente llevar a cabo el proceso de Hidrodesulfuración (HDS), que permite reducir la cantidad de S hasta en 500 ppm, sino que también se tuvo que modificar el proceso actual para llevar una HDS profunda.

La respuesta a las modificaciones de las normas trajo consigo diferentes formas de abordar el problema como son: incrementar las condiciones de operación (temperatura y presión), incrementar la cantidad de catalizador utilizado, el tiempo de residencia y la cantidad de hidrogeno dentro del reactor, pero dichas propuestas no reflejaban una cantidad considerable en la eliminación de azufre, por lo que se tuvo que pensar en otras alternativas para alcanzar la concentración deseada, como agregar camas catalíticas al reactor pudiendo utilizar el mismo catalizador o modificándolo, esto sería útil ya que de esta forma no se afecta el proceso actual implicando esto una inversión extra³; otras tecnologías que se estudiaron para satisfacer la necesidad de llegar a los límites establecidos por la norma son: adsorción y remoción del azufre usando metales reducidos u óxidos metálicos, oxidación y posteriormente su extracción de los compuestos azufrados, biodesulfuración (eliminación de azufre por medio de bacterias).

Existe una amplia gama de los compuestos azufrados presentes en el petróleo donde hasta hoy ha resultado imposible construir un solo catalizador capaz de eliminar a toda la variedad de ellos y con un alto porcentaje de reacción, entre los que más destacan por su dificultad de eliminación en el proceso de HDS son los que contienen anillos aromáticos fusionados como es el caso de Dibenzotiofeno (DBT) y sus dos principales derivados el 4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), en el caso de este último por la posición de los metilos (4 y 6) resulta en extremo difícil que los catalizadores puedan reaccionar con él dado al



impedimento estérico que los metilos le proporcionan ocasionando que baje la reactividad drásticamente⁴, de hecho los compuestos mencionados anteriormente son en gran parte los responsables del alto contenido de azufre contenido en los combustibles.

El petróleo tiene un amplio intervalo de contenido de azufre que depende principalmente del lugar de origen y del corte obtenido, que puede oscilar entre 5% en peso (50000 ppm, es considerado extra pesado) y 0.05% en peso (500 ppm, súper ligero), en México se extraen principalmente tres clase de crudo⁵:

- * Olmeca: Súper ligero, contiene 0.8% en peso de azufre.
- * Itsmo: Ligero, contiene 1.3% en peso de azufre.
- * Maya: Pesado, contiene 3.3% en peso de azufre.

Siendo el crudo Maya (con alto contenido de azufre) el que representa más del 50% de la extracción de crudo en México, por lo cual dentro del país se debe investigar y desarrollar tecnología para adquirir la concentración deseada de azufre presentes en el crudo nacional.



2.

OBJETIVOS

2.1 El objetivo general:

- * Reducir la concentración de compuestos azufrados presentes en el diesel, a través de su polimerización, hasta lograr la cantidad permitida por la norma mexicana.

2.2 Objetivos particulares:

- * Encontrar las condiciones óptimas de reacción para que se lleve a cabo una máxima reducción de la cantidad de azufre presente en el diesel.
- * Sintetizar los polímeros del dibenzotiofeno y sus derivados, de forma individual y en conjunto.
- * Caracterización de los productos poliméricos, por medio de espectroscopia de IR y espectrometría de masas.



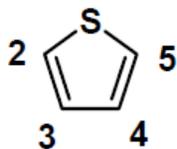
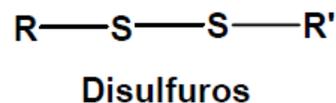
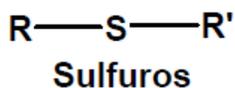
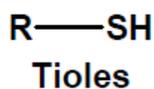
3.

ANTECEDENTES

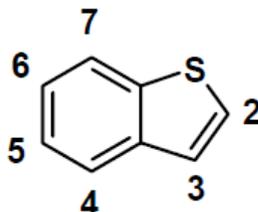
3.1 Hidrodesulfuración

El hidrotratamiento (HDT) es el proceso principal que se realiza en el crudo para eliminar los diferentes compuestos que se encuentran presentes en el petróleo con ayuda de hidrógeno. Dependiendo del objetivo del tratamiento, se lleva a cabo un proceso en específico: hidrogenación (HDN), hidrodesulfuración (HDS), hidrodesaromatización (HDA), hidrodemetalización (HDM), hidrorompimiento (HCK, por sus siglas en inglés) y así sucesivamente; independientemente de cuál sea el proceso a llevarse a cabo, a nivel industrial se realiza en presencia de un catalizador heterogéneo, con temperaturas que varían de 300 a 450 °C y con presiones que oscilan de 10 a 250 atm dependiendo del petróleo a ser tratado⁶; para el proceso de HDS los catalizadores más frecuentes industrialmente son compuestos de molibdeno (Mo) o tungsteno (W) dopados con níquel (Ni) o cobalto (Co) soportados generalmente en alúmina, pero también puede ser en sílice, mezclas de alúmina-sílice o zeolitas, donde la elección de la fase activa, promotor, soporte y su respectivo porcentaje depende de los productos deseados.

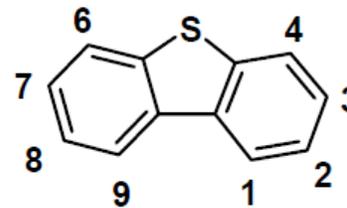
La HDS es un paso de suma importancia dado que debe reducir significativamente la cantidad de compuestos azufrados que contiene el diesel, de lo contrario, los catalizadores subsecuentes en la refinación del petróleo pueden envenenarse por la presencia de este tipo de compuestos y reducir drásticamente su actividad catalítica; los compuestos con azufre que generalmente contiene el petróleo son tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, ver figura 2.1.



Tiofenos



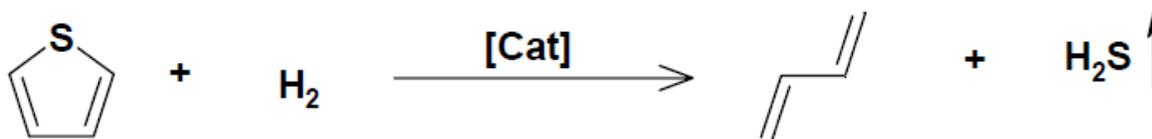
Benzotiofenos



Dibenzotiofenos

Figura 3.1. Compuestos con azufre presentes en el petróleo⁶.

La reacción de HDS tiene la función de eliminar el azufre de la molécula organoazufrada cuando entra en contacto con el hidrógeno una vez que los dos compuestos hayan sido adsorbidos en la superficie del catalizador y por consiguiente tener como productos ácido sulfhídrico (H_2S) y el hidrocarburo correspondiente.

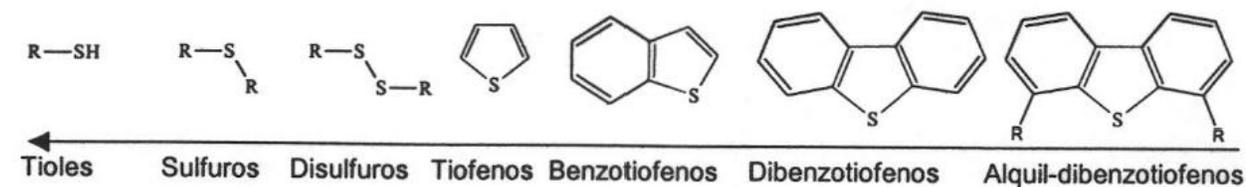
Esquema 3.1. Reacción general de HDS⁷.

Para los compuestos tioles, sulfuros, disulfuros así como tiofenos, benzotiofenos y sus derivados la HDS es suficiente para su eliminación y principalmente en un solo paso (hidrogenólisis), esto porque el azufre de estos compuestos es altamente reactivo debido a que tienen una mayor densidad electrónica sobre el átomo de azufre y los enlaces C-S son más débiles, sin embargo las especies donde el azufre está ligado a un anillo aromático son menos reactivas porque la densidad electrónica se encuentra más equilibrada sobre toda la molécula como es el caso de los compuestos refractarios (dibenzotiofeno y sus derivados), por otro lado se ha observado que los compuestos aromáticos inhiben la conversión de los compuestos refractarios en la HDS profunda, igualmente el H_2S también tiene un efecto inhibitorio sobre el proceso de HDS compitiendo contra los compuestos azufrados afectando la hidrogenólisis, que es la ruptura directa del enlace C-S⁸.



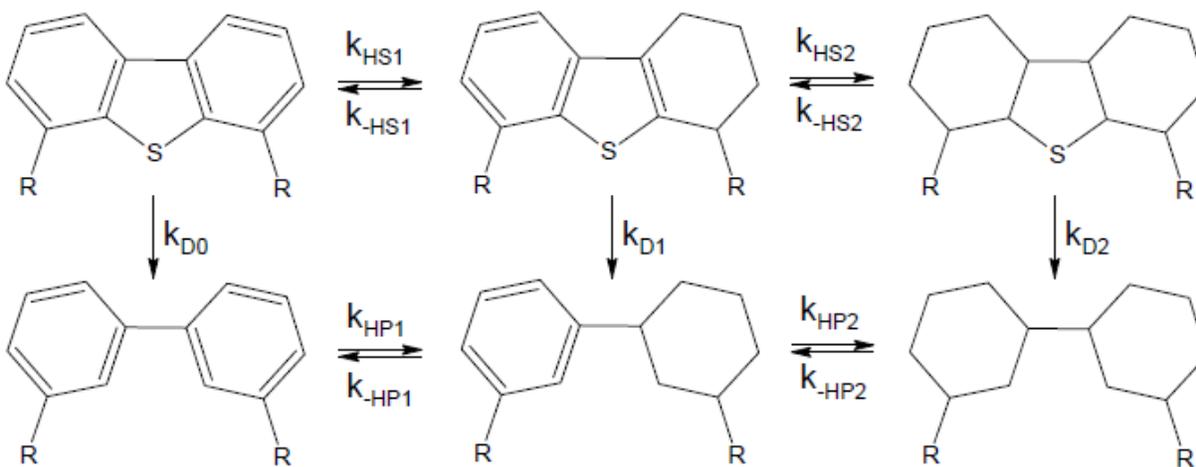
3.1.1 Compuestos azufrados refractarios

Un compuesto azufrado, se denomina refractario cuando su reactividad en el proceso de HDS es baja, la reactividad de los compuestos aromáticos azufrados disminuye con el incremento de tamaño y la aparición de sustituyentes alquilo, principalmente en las posiciones 4 y 6 del dibenzotiofeno (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT); dicha reactividad disminuye mientras más volumen tenga el compuesto y más grupos alquilo tenga cerca del átomo de azufre, esto se debe a que el átomo de azufre tiene un gran impedimento estérico y no puede entrar en contacto con el sitio activo del catalizador⁹ ocasionando que la reactividad con estos compuestos sea considerablemente baja, siendo así ellos los responsables de la alta concentración de azufre que se tiene después de una reacción de HDS normal, la reactividad de los compuestos con azufre se observa en el esquema 3.2.



Esquema 3.2. Reactividad de los compuestos azufrados en una HDS¹⁰.

El mecanismo de reacción de los compuestos refractarios se lleva a cabo por dos rutas simultáneas la hidrogenólisis y la hidrogenación, cuando los compuestos organoazufrados tienen sustituyentes en posiciones adyacentes al átomo de azufre, el camino favorecido que se lleva a cabo es la hidrogenación antes de romper en enlace C-S, en caso contrario primero realiza la ruptura de dicho enlace y posteriormente se puede llevar a cabo la hidrogenación como se muestra en el esquema 3.3.



Esquema 3.3. Mecanismo de reacción de los compuestos refractarios en HDS¹¹.

3.2 Desulfuración oxidativa

Debido a las nuevas normas que se han establecido dentro del país y a la alta concentración de compuestos azufrados que aún se tienen después del tratamiento de HDS, se han tenido que desarrollar nuevos procesos para el cumplimiento de las demandas que ejercen las normas.

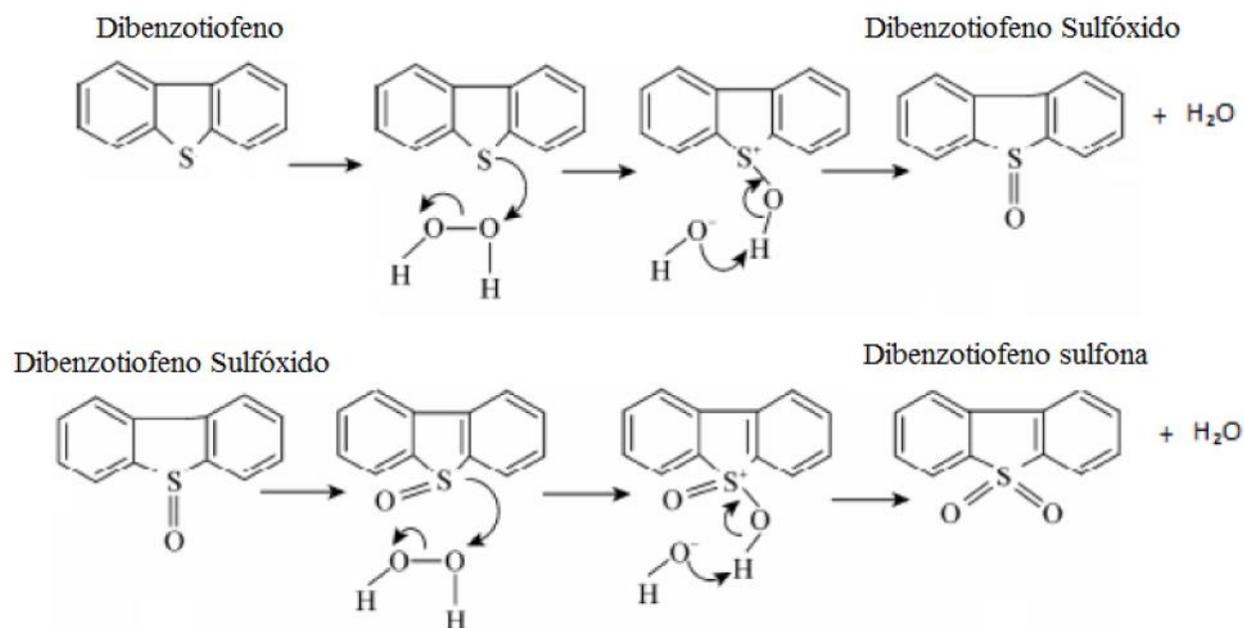
La desulfuración oxidativa (ODS) surge como una alternativa viable para complementar el proceso de desulfuración, y de esta manera con la HDS y ODS conseguir las concentraciones de azufre permitidas¹²; la característica más destacada que presente la ODS es que remueve los compuestos refractarios del proceso de HDS tales como: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT¹³ igualmente otra ventaja que presenta se debe a que la reacción se realiza a una temperatura de 30-60 °C y a presión atmosférica, que significan condiciones considerablemente menos severas que en el proceso de HDS; el proceso consiste en convertir por oxidación los componentes azufrados presentes en los combustibles líquidos a sus correspondientes sulfóxidos y sulfonas mediante agentes oxidantes, donde las sulfonas tienen una característica diferente en comparación con sus predecesoras, son solubles en compuestos polares, por lo que se pueden remover de una manera fácil por operaciones de separación convencionales como son: adsorción, extracción o destilación^{14,15}.

La reacción se inicia cuando el combustible que contiene los compuestos dibenzotiofénicos entra en contacto con la mezcla de disolvente-agente oxidante, de forma que los compuestos órganozufrados por su polaridad y pasan del combustible al disolvente donde inmediatamente se oxidan al entrar en contacto con el agente oxidante; el proceso de extracción se realiza en un periodo de 10 minutos, por lo que el paso determinante del proceso es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados¹⁶, sin embargo la cantidad extraída determina el alcance de la reacción, de tal manera que si la extracción aumenta es posible incrementar la eficiencia de la reacción.



Esquema 3.4. Pasos para llevar a cabo la reacción de ODS, primero se lleva a cabo la extracción donde los compuestos azufrados (CS) pasan del diesel al disolvente, y en el segundo paso los CS se oxidan en presencia de un catalizador para formar sulfonas¹³.

Los principales agentes oxidantes que se utilizan con más frecuencia son Ter-butil hidroperóxido (TBHP)¹⁷ y peróxido de hidrogeno (H_2O_2), los mejores disolventes que se han reportado son el acetonitrilo y la butirolactona¹⁸, por el lado de los catalizadores los más estudiados por mencionar algunos son de cobre soportados, óxidos de vanadio¹⁸, MoO_3 , WO_3 y CrO_3 ¹⁷.



Esquema 3.5. Mecanismo de oxidación de DBT con H_2O_2 ¹⁹.



3.3 Biodesulfuración

El proceso de biodesulfuración (BDS) consiste en el empleo de microorganismos como biocatalizadores altamente selectivos para reducir el azufre del combustible una vez que ya haya sido previamente desulfurado²⁰.

Uno de los casos más representativos de la BDS es la utilización de DBT como única fuente de azufre para las bacterias, el DBT y sus derivados alquilados son los órganoazufrados más abundantes en el diesel una vez que ya ha sido procesado por HDS por lo cual permite en principio una condición buena para el uso de BDS.

Este proceso es típicamente capaz de reducir más de la mitad del contenido de azufre en diesel, por lo que se considera como una importante alternativa a la hidrodesulfuración catalítica, sin embargo, existen dos importantes inconvenientes para la incorporación de éste proceso a nivel industrial; la primera es que, dado de que el diesel no es soluble en agua entonces se deben mezclar grandes cantidades del cultivo bacteriano con porciones del combustible a tratar, y como en la actualidad son grandes los volúmenes de diesel que se requiere procesar, el mezclado de los fermentadores se vuelve un factor limitante, la segunda es el tiempo requerido para este proceso, demasiado lento para los flujos habituales en una refinería, por ejemplo: una fermentación típica requiere de por lo menos siete días para reducir el 60% del contenido de azufre del diesel²¹.

Algunos de los microorganismos más estudiados para la desulfuración con resultados efectivos son las especies *Rhodococcus* y *Mycobacterium phlei*, siendo la primera la más utilizada, y una de las cepas de la segunda tiene la particularidad de ser ligeramente termófilo, por lo cual la fermentación se puede llevarse a cabo a 50 °C mejorando así la solubilidad del diesel en el agua²², ventajas que presenta la BDS sobre los otros tipos de desulfuración es que las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica.



3.4 Polimerización

Los polímeros han provocado un enorme desarrollo en nuevos materiales desde hace varias décadas, ya sean polímeros naturales o sintéticos, éstos han tenido su auge a partir de los avances y desarrollos de nuevas técnicas de síntesis orgánica, instrumentos de análisis y caracterización, cabe mencionar que a partir de que se sintetizaron los primeros polímeros su estudio y aplicaciones han tenido un incremento permanente; dicho auge se ha debido en gran parte a que son de un proceso relativamente fácil y pueden sustituir de manera eficiente a los metales en ciertas aplicaciones, además, son más baratos y livianos que los materiales tradicionales, asimismo la enorme versatilidad de su estructura nos ha ofrecido desarrollar materiales poliméricos con propiedades específicas para satisfacer las necesidades que requerimos²³.

La polimerización es un proceso químico que consiste en la unión repetitiva de un compuesto de bajo peso molecular denominado monómero, por medio del cual se obtienen moléculas que pueden tener desde dos hasta miles de monómeros en su cadena, los cuales son unidos por enlaces covalentes, dichos polímeros se pueden clasificar en diferentes categorías como pueden ser:

- * Por su origen: naturales, semisintéticos y sintéticos.
- * Por sus aplicaciones: fibras, plásticos, adhesivos y recubrimientos.
- * Por la manera de responder a la temperatura: termoplásticos y termofijos.
- * Por su estructura: lineal, ramificado y entrecruzado.
- * Por mecanismo por el cual los monómeros se unen para dar origen al polímero.

Con base al último, tenemos que los diferentes mecanismos se clasifican en dos maneras: polimerización por etapas (polimerización por condensación) y polimerización de adición o en cadena, ambos tipos de polimerizaciones cuentan con características cinéticas diferentes, por ejemplo: si se desean obtener polímeros con alto peso molecular por medio del primer tipo de polimerización se requieren conversiones de 0.999; mientras que en la segunda esto no es necesario, únicamente se requiere que no se termine la especie propagante. A su vez la



polimerización en cadena se puede subdividir en otros tres mecanismos más específicos según sea la especie propagante: propagación de radicales libres (los radicales libres son la especie propagante), polimerización iónica (donde el catión o anión es la especie propagante) y polimerización por apertura de anillo²⁴⁻²⁶.

3.4.1 Polímeros π conjugados

Los polímeros fueron considerados como materiales aislantes, sin embargo este concepto cambió con la aparición de polímeros que presentaban una buena conductividad eléctrica; durante el siglo pasado se sintetizaron polímeros que tenían una propiedad muy peculiar, eran altamente conductores en presencia de ciertos aditivos o dopantes²⁷. Los polímeros conjugados exhiben una longitud de banda prohibida amplia además de niveles de conductividad que los ubican entre los materiales aislantes o semiconductores, pero como se ha mencionado estos polímeros se pueden volver conductores si se dopan, es decir, cuando se generan transportadores de carga, pueden ser tipo p (oxidativa) o tipo n (reductiva)²⁸, que a su vez, se puede conseguir por medio químico o electroquímico; en el método electroquímico el polímero se obtiene como una película depositada en el electrodo de superficie por oxidación del monómero en solución, donde el espesor de la película puede ser controlado por la carga eléctrica consumida durante la reacción²⁹.

Se ha observado que algunas características están fuertemente ligadas a la conductividad de los polímeros, las cuales son:

- * **Deslocalización.** Un sistema π conjugado extenso siempre es necesario para favorecer la conductividad a lo largo de la cadena polimérica, en algunos casos la carga puede transferirse a través de los apilamientos de los sustituyentes aromáticos. La deslocalización es la causante de estabilidad y movilidad de los transportadores de carga formados después del dopado.
- * **Morfología.** Está influida por factores conformacionales y estructurales, así como de la cristalinidad; el sistema conjugado debe adoptar la planaridad, es decir, una alternancia entre enlaces sencillos y dobles que deben encontrarse en un mismo plano, asimismo se busca que la molécula también tenga estructura plana.



Entre los pioneros de los polímeros conductores se encuentra el poliacetileno porque figura de ser muy conjugado y por ende ser buen conductor, pero presenta serios problemas como insolubilidad e inestabilidad en el aire que complican su procesamiento e impiden su utilización de manera funcional, por eso se estudiaron otros compuestos como la polianilina (Pan), polipirrol (PPy), politiofeno (PT), poli-p-fenileno (PP), polifenilacetileno (PFA) y polifenilenvinileno (PPV) y los derivados de estos.

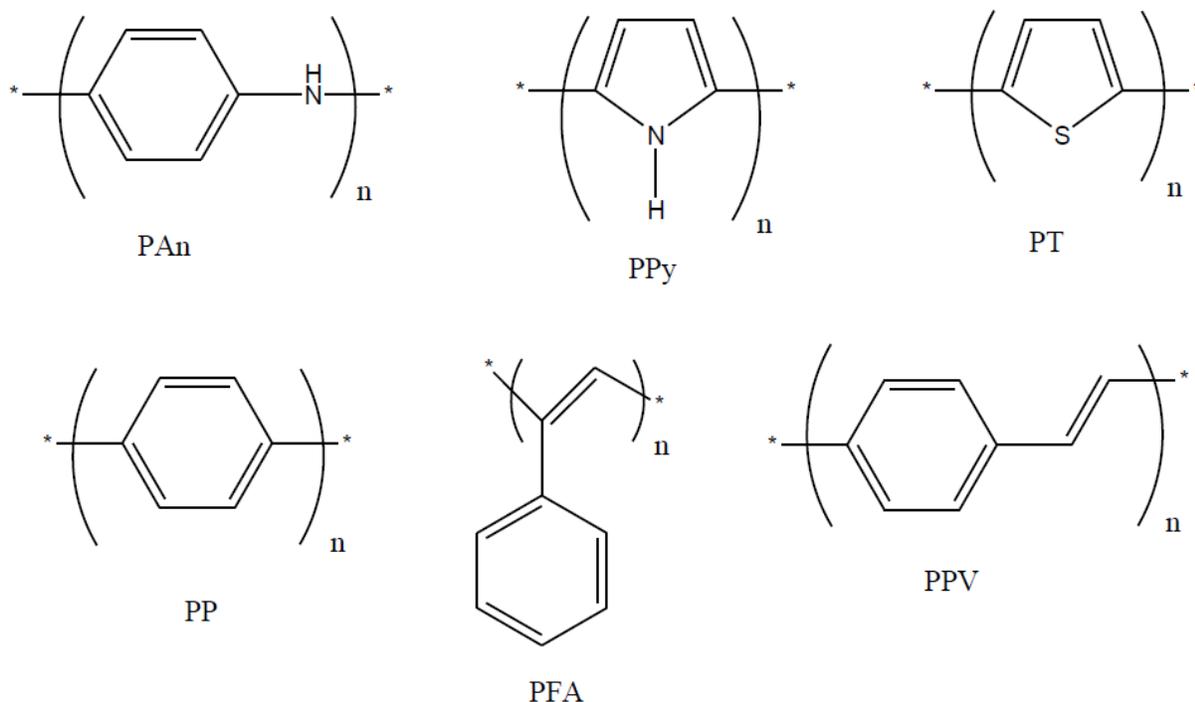


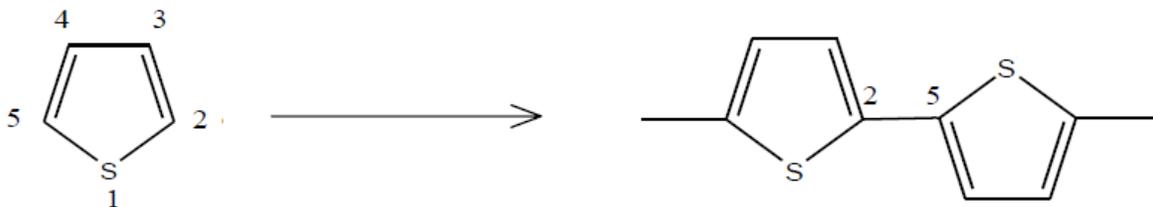
Figura 3.2. Polímeros π conjugados más representativos²⁷.

3.4.2 Politiofeno

Los politiofenos son polímeros de relevancia por la relativa facilidad de síntesis para su obtención, ya sea por métodos químicos o electroquímicos se lleva a cabo a temperatura ambiente, igualmente presentan una estabilidad alta al ser formados y en comparación con otros polímeros conductores como el pirrol, poliacetileno y poli-p-fenileno, la funcionalización de los politiofenos es más fácil³⁰. Generalmente las moléculas y polímeros conjugadas son sensibles al oxígeno y su sistema conjugado se interrumpe como es el caso de los β -carotenos y el poliacetileno³¹, pero los politiofenos en su estado neutro presentan dificultad a este proceso debido a su alta estabilidad.



La polimerización del tiofeno generalmente se lleva a cabo por la posición 5 y 2, las cuales preservan el núcleo aromático ayudando así a tener un sistema π conjugado.

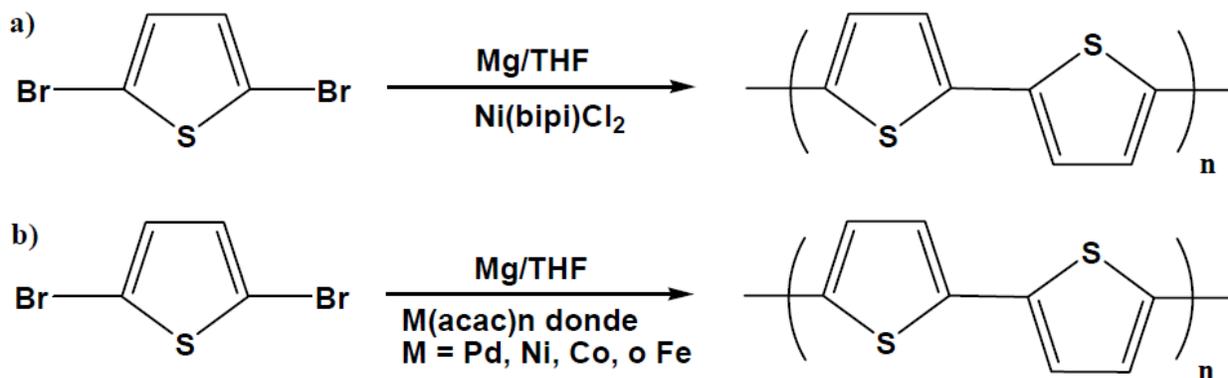


Esquema 3.6. Reacción general de polimerización de tiofeno²⁷.

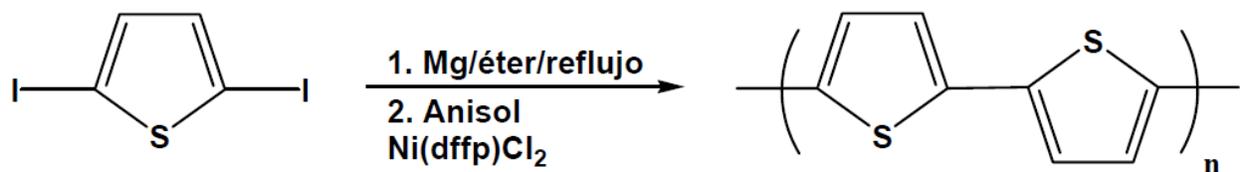
Cuando se lleva a cabo una síntesis con un monómero de tiofeno sustituido en la posición 3 y 3,4 permite producir nuevos materiales que combinan las propiedades características de la cadena conjugada junto con las propiedades específicas de los sustituyentes, cabe mencionar que la estructura juega un papel muy importante en la determinación de las propiedades físicas del polímero conjugado, lo cual indica que una ruta indicada de síntesis puede ayudar a corregir los problemas de la estructura, ayudando así a mejorar el grado de traslape π a lo largo de la cadena, dado que si se obtiene un alineamiento plano de los grupos aromáticos genera una conductividad y estabilidad mayor³².

3.4.3 Síntesis del politiofeno

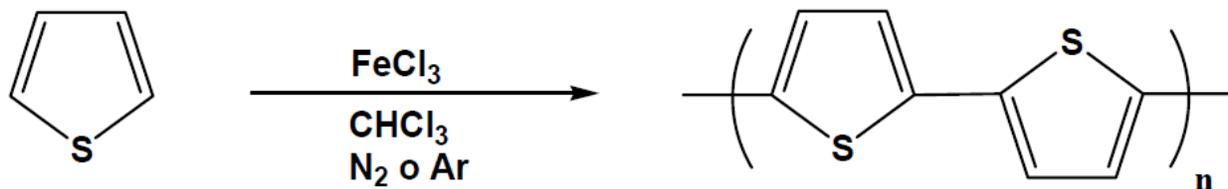
Las primeras síntesis del politiofeno se reportaron en 1980 y se llevó a cabo por Yamamoto³³ y Dudek³⁴, donde en ambos casos los polímeros se sintetizaron por medio de una polimerización por condensación catalizadas con metales donde el medio fue tetrahidrofurano (THF), utilizando como monómero el 2,5-dibromotiofeno, en la cual únicamente se pudieron producir polímeros de bajo peso molecular debido a la insolubilidad del polímero en THF, provocando así que con esta técnica se tenga como limitante la formación de polímeros con alto peso molecular, de igual manera sólo se obtiene un 78% de polímero insoluble y se quedan trazas de metal en la disolución³⁰.

Esquema 3.7. Ruta de síntesis de obtención de politiofeno descrita por a) Yamamoto y b) Dudek^{30,31}.

Más tarde Wudl y sus colaboradores³⁵ describen la síntesis de un politiofeno altamente puro en únicamente dos pasos, primeramente se hizo reaccionar el monómero 2,5-diiodotiofeno con magnesio (Mg) en éter a reflujo, posteriormente el producto se disuelve en anisol y se utiliza níquel (Ni) como catalizador donde para purificar el polímero se lavó con metanol, cloroformo, THF y clorobenceno para así obtener un polímero altamente puro; el polímero obtenido presentó una cantidad mucho menor de Mg comparada con el método de Yamamoto.

Esquema 3.8. Ruta de síntesis de obtención de politiofeno descrita por Wudl³¹.

Alternativamente Sugimoto y sus colaboradores³⁶ describen un método químico oxidativo para formar del monómero de tiofeno su polímero correspondiente utilizando cloruro férrico (FeCl_3) donde el medio de reacción fue cloroformo con una atmosfera inerte.

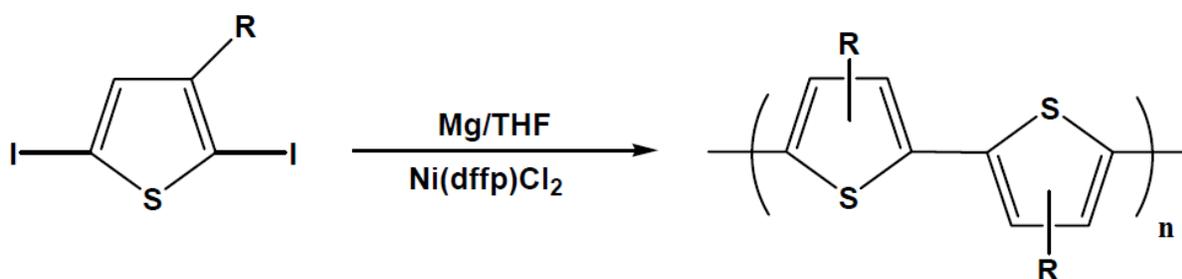
Esquema 3.9. Ruta de síntesis de obtención de politiofeno descrita por Sugimoto³¹.



3.4.4 Síntesis de polialquiltiofenos

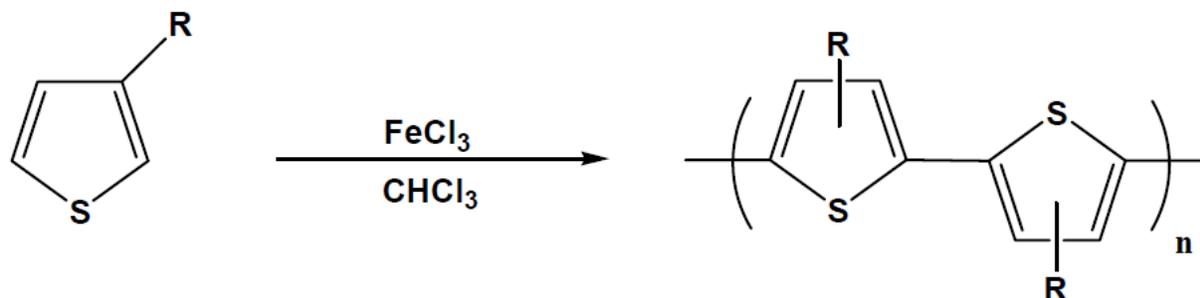
En busca de polímeros solubles y de aumentar la conductividad de tal manera que sean procesables, se empezaron a utilizar tiofenos con cadenas alquílicas en las posiciones 3 y 3,4 los cuales son conocidos como polialquiltiofenos (PAT's); el primer polímero que reunió estas características fue sintetizado por Elsembaumer³⁷⁻³⁹ en 1985, estos polímeros tenían como cadenas alquílicas butil y hexil, las cuales daban una conductividad razonable.

Las reacciones se llevaron a cabo por acoplamiento de Kumada³⁷⁻³⁹ usando un método similar para los politiofenos no sustituidos³³, para esta síntesis se utilizó como monómero 2,5-diiodo-3-alquiltiofeno donde se hizo reaccionar con un equivalente de Mg y el medio fue THF, para que de esta forma se generan los reactivos de Grignard, consecutivamente se utilizó como catalizador Ni y el polímero se formó por un acoplamiento entre los reactivos de Grignard y los halogenuros^{27-29,31}, cuando se caracterizó el PAT se observó que el acoplamiento se lleva a cabo en la posición 5 y 2 del anillo del tiofeno.



Esquema 3.10. Ruta de síntesis para la obtención de polialquiltiofeno descrita por Elsembaumer.^{27-29,31}

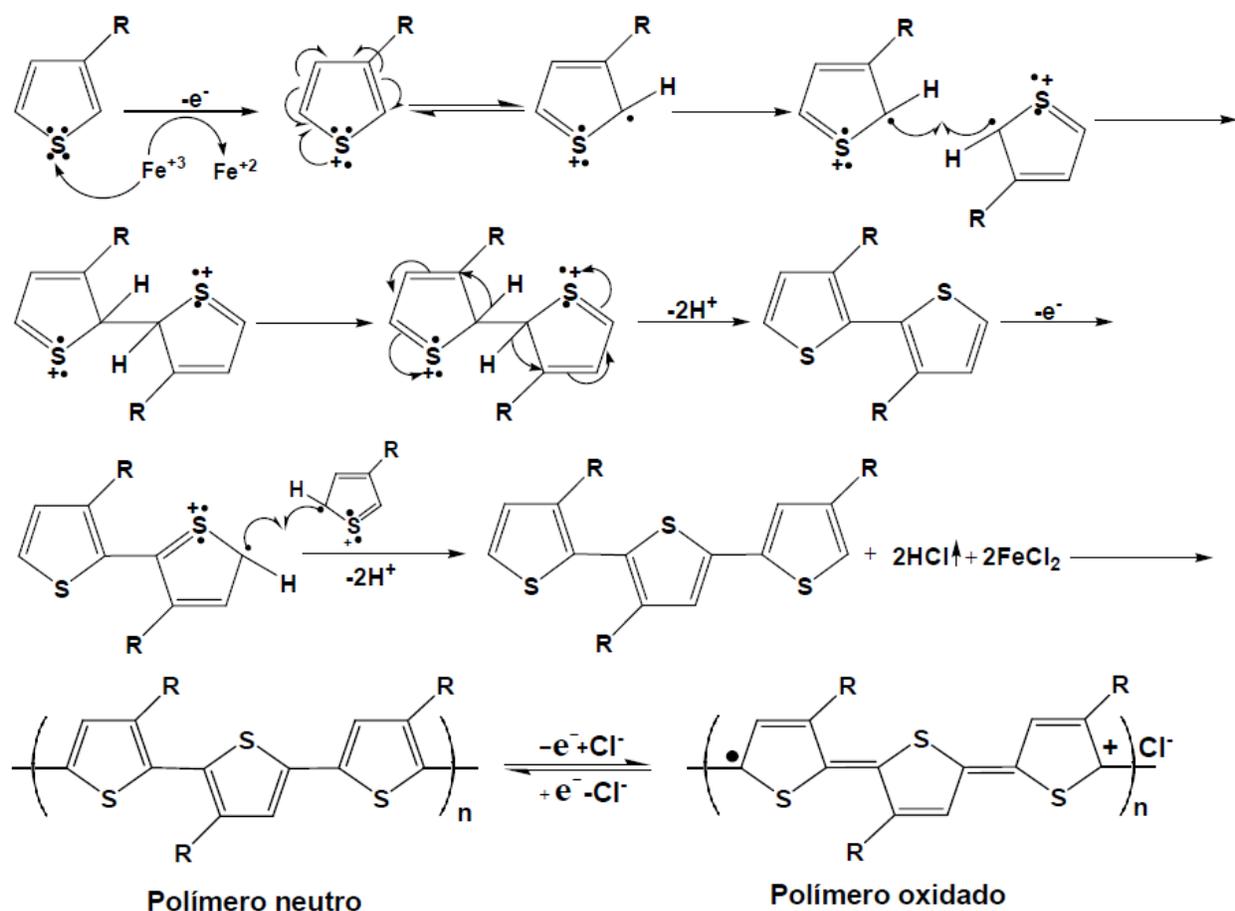
En 1986 Sugimoto y sus colaboradores reportaron un método bastante simple para realizar una polimerización de aquiltiofenos⁴⁰, utilizó de monómero 3-alquiltiofeno disuelto en cloroformo y se lleva a cabo una polimerización oxidativa con FeCl₃⁴⁰, MoCl₅ o RuCl₃³⁶, en el caso de las reacciones de FeCl₃ los productos pueden presentar un 0.1% de Fe^{27,31}, y los pesos moleculares logrados con este catión van desde 30 000 hasta 50 000^{27,28} unidades asimismo se obtienen rendimientos alrededor de 75-80%^{27,31} y un acoplamiento de 70-85% cabeza-cola^{27-29,31}.



Esquema 3.11. Ruta de síntesis para la obtención de polialquiltiofenos descrita por Sugimoto^{27-29,31}.

Los polímeros formados por el método de polimerización oxidativa, siguen un acoplamiento general que esta descrito por los siguientes pasos²⁷:

- I. Oxidación del monómero a radical catión.
- II. Dimerización del radical catión.
- III. La pérdida de protones produce un dímero neutro.
- IV. Oxidación del dímero a su radical catión.
- V. Reacción del radical catión del dímero con otro radical catión.
- VI. Polítiofeno oxidado.

Esquema 3.12. Mecanismo de polimerización oxidativa de Sugimoto para obtener PAT's³¹.

Uno de los mayores problemas en la polimerización con FeCl_3 es que los resultados no son reproducibles; a pesar de esta y otras limitaciones es un método bien establecido que sigue siendo uno de los más recurridos para la síntesis de politiofenos, polialquiltiofenos y sus derivados debido a su gran sencillez²⁹.

3.5 Cromatografía

La cromatografía es una técnica para separar una muestra en varias fracciones para después cuantificar o identificar las fracciones⁴¹.



La fase estacionaria sirve de soporte y debe ser un material inerte, la muestra disuelta en un disolvente se mueve a través de la fase estacionaria. Conforme la fase móvil avanza en la fase estacionaria, los componentes de la muestra experimentan particiones⁴¹.

Las propiedades físicas y químicas de los componentes de la muestra determinan la migración de los componentes individuales; los componentes se presentan en un cromatógrafo como picos que idealmente poseen la forma de campana de Gauss y aparecen de acuerdo a la interacción con la fase estacionaria. La separación se logra cuando un componente es retardado lo suficientemente como para evitar el solapamiento con el pico de un componente adyacente⁴¹.

3.5.1 Clasificación de los métodos cromatográficos

La fase móvil puede ser un gas o un líquido, mientras que la fase estacionaria puede ser sólo un líquido o un sólido. La fase estacionaria puede estar contenida en una columna o en una superficie plana⁴¹.

La columna consiste en un tubo cilíndrico que es típicamente llenado con partículas esféricas que en muchos casos se trata de sílica, el interior de cada poro es cubierto con la fase estacionaria⁴².

La cromatografía de columna se puede subdividir en cromatografía de gases o cromatografía de líquidos para referir al estado físico de la fase móvil.

3.5.2 Cromatografía de líquidos de alta eficiencia

La cromatografía de líquidos comenzó a principios de 1900, para el año de 1940 aproximadamente, se introdujo el término de cromatografía de papel, que era una forma simple de la cromatografía de líquidos; la cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC por sus siglas en inglés) representa una forma moderna del desarrollo de la cromatografía de líquidos⁴².

Esta técnica nos puede proporcionar datos tanto cualitativos como cuantitativos⁴², utiliza columnas con un tamaño de partícula pequeño y es la más usada debido a su alta sensibilidad e



idónea para separar especies no volátiles, trabaja a temperatura ambiente así que también ayuda a la determinación de especies termolábiles⁴³.

La separación cromatográfica en HPLC es el resultado de las interacciones entre las moléculas de la muestra con las fases estacionaria y móvil. Además utiliza presiones elevadas para ayudar al disolvente a pasar por la columna⁴¹.

Una buena separación en cromatografía líquida tiene lugar si existe un equilibrio entre las fuerzas intermoleculares de la fase móvil, la fase estacionaria y el soluto, estas fuerzas se describen en términos de polaridad. La polaridad de la fase estacionaria debe ser similar a la del analito para que lo retenga, si la polaridad de la fase móvil y el soluto son muy parecidas, el tiempo de retención del analito en la columna es muy corto y si la polaridad de la fase estacionaria y el soluto son muy parecidas, el tiempo de retención es muy largo⁴³.

En HPLC la muestra es inyectada en una columna, el disolvente es bombeado continuamente a través de la columna y los compuestos separados revelados por un detector conforme pasan la columna⁴³.

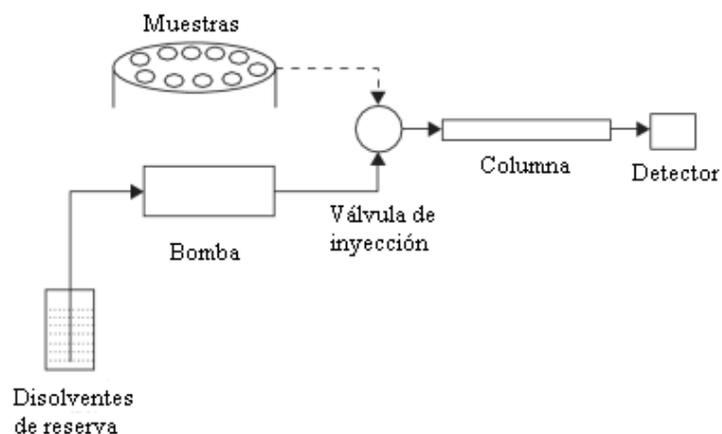


Figura 3.3. Esquema de un sistema de HPLC⁴².



Los componentes esenciales de un cromatógrafo de líquidos son⁴¹:

- * Una bomba para forzar la fase móvil a través del sistema.
- * Válvulas para inyectar la muestra en la fase móvil.
- * Una columna de separación en la que los componentes de la muestra son separados en picos individuales.
- * Un detector y un equipo de lectura para detectar la presencia de solutos en la fase móvil y registrar el resultado en el cromatograma.

3.6 Espectroscopia de masas

La espectroscopia de masas es una técnica analítica que proporciona información estructural cualitativa y cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de materiales orgánicos e inorgánicos y sus estructuras químicas.

Las ventajas la espectroscopia de masas son⁴¹:

- * Alta sensibilidad debido a que el analizador reduce las interferencias.
- * Excelente especificidad para identificar o confirmar la presencia de componentes.
- * Provee información acerca del peso molecular
- * Provee información acerca de la abundancia de isótopos de los elementos.

Las tres partes básicas son la fuente de ionización, el analizador y el transductor/detector, la muestra puede introducirse tanto en fase gaseosa como en fase líquida o sólida, siempre y cuando se evaporen los líquidos y se sublimen los sólidos. La muestra gaseosa se ioniza entre dos placas cargadas, se aceleran los iones mediante un potencial de pocos kilovoltios y se focalizan usando campos eléctricos o rendijas. Los iones acelerados pasan de la fuente de ionización al analizador de masas, donde se separan los iones de distinta masa, de modo que diferentes tipos de iones llegan al transductor a diferentes tiempos. La señal de salida de la corriente iónica frente al tiempo es impresa como la corriente iónica frente a la masa en un espectro⁴⁴.



El espectro de masas es como la huella digital para cada componente porque dos moléculas no son fragmentadas y ionizadas exactamente igual. El pico más alto es denominado pico base y el pico con mayor m/z es normalmente es el ion molecular^{41,44}.

En un espectro de masas, hay numerosos picos de m/z menor que la del pico molecular, estos picos aparecen porque algunas moléculas se fragmentan, el conjunto de fragmentos y sus abundancias relativas se denominan secuencia de fragmentación⁴⁴.

Los métodos de evaporación/ionización para moléculas de masa mayores que 10 000 daltons incluyen bombardeo de átomos acelerados, ionización por electrospray, ionización por desorción de la matriz asistido por láser y desorción de plasma⁴⁴.

3.7 Espectroscopia infrarroja

La región de infrarrojo de los espectros electromagnéticos incluye la radiación a longitudes de onda entre 0.7 y 500 μm que equivale a 14 000 y 20 cm^{-1} . Las moléculas tienen frecuencias específicas que son directamente asociadas con sus movimientos rotatorios y vibratorios, las absorciones en el infrarrojo resultan de cambios en el estado vibratorio y rotatorio de las uniones de las moléculas, la radiación electromagnética ocurre si la molécula vibrante produce un momento dipolo oscilante que puede interactuar con el campo eléctrico de radiación, la multiplicidad de las vibraciones ocurriendo simultáneamente produce un espectro de absorción complejo que es característico de los grupos funcionales que se encuentran en la molécula, por lo que es posible identificar sustancias por su espectro de absorción infrarrojo⁴¹.

Los espectros aparecen con numerosas bandas características en el intervalo del espectro infrarrojo y las bandas individuales son las que se pueden asociar a grupos químicos específicos. Las energías a las cuales aparecen las bandas dependen de las propiedades de las moléculas. Es habitual presentar los espectros de infrarrojo como un gráfico de % de Transmitancia o absorbancia frente al número de ondas o longitud de onda, dependiendo del instrumento



utilizado; la espectroscopia infrarroja, en combinación con la espectroscopia de masas y la resonancia magnética nuclear, forma la base del análisis químico orgánico cualitativo contemporáneo: la identificación de la estructura molecular de compuestos y mezclas desconocidas⁴⁴.

La longitud de onda a la cual se absorbe depende de⁴⁴:

- * La identidad de los átomos en la molécula
- * La estructura molecular, pues todos los isómeros tienen espectros diferentes. El espectro de la energía de absorción debido a la excitación de las vibraciones moleculares es muy sensible a diferencias en la estructura.
- * El enlace de los átomos, es decir si son dobles, sencillos, etc.

De esta manera, con ésta técnica además de la identificación y comparación de componentes, se puede obtener información estructural. Los grupos funcionales se pueden identificar debido a que sus bandas de absorción se encuentran en zonas relativamente estrechas, en regiones características.



4.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Debido a la dificultad que se tuvo para obtener gasóleo primario carga hidros, se tuvo que utilizar un sustituyente para simular el efecto que tiene el gasóleo en los compuestos órganoazufrados, dicho disolvente que se utilizó durante el desarrollo experimental del proyecto fue hexadecano Reagent Plus con una pureza de 99% comprado en Sigma Aldrich para representar un diesel sintético, dado a sus características que posee puede ser un buen representativo del gasóleo, como reactivos para simbolizar la cantidad de azufre que se encuentra presente en el gasóleo se manejaron los compuestos más difíciles de eliminar en un proceso de HDS como son: DBT 98%, 4-MDBT con 96% de pureza y 4,6-DMDBT 97%, todos adquiridos en Sigma Aldrich.

Para llevar a cabo la eliminación de azufre se probaron únicamente 3 reactivos, un material mesoporoso a base de sílice (MM) impregnado con cloruro férrico (FeCl_3), persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 98% Sigma Aldrich y cloruro férrico anhidro Reagent Grade (FeCl_3) al 97% distribuido por Sigma Aldrich; se comparó el porcentaje de eliminación de los tres reactivos y se utilizó el que tuvo más reactividad para proseguir con las reacciones de polimerización y de esta manera obtener los productos respectivos, posteriormente se encontraron las condiciones adecuadas para llegar a una concentración de azufre suficientemente baja para que sea aceptada por la norma mexicana.

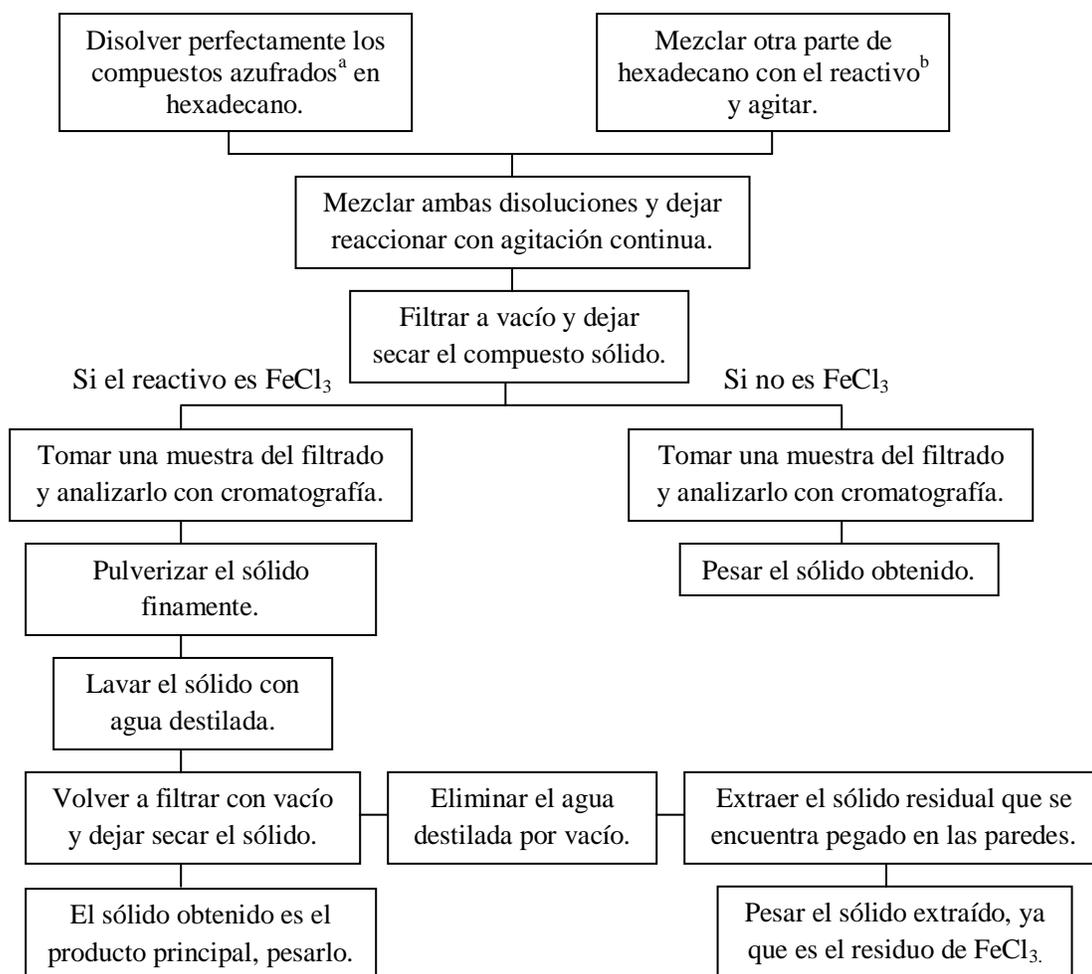
Para la parte de las reacciones se mezcló una cantidad de compuestos órganoazufrados que represente el azufre contenido en el diesel, en un volumen que varió de 70 a 200 ml de hexadecano que fueron vaciados en un matraz Erlenmeyer para ser disueltos perfectamente y así formar una disolución homogénea, en otro matraz de las mismas características se agregó el reactivo seleccionado para ser utilizado en otro volumen de hexadecano y se agitaron; posteriormente se mezclaron las dos disoluciones para efectuar la reacción con agitación continua a una temperatura fija durante su respectivo tiempo de reacción; una vez que se detuvo la reacción se llevó a cabo una filtración a vacío para separar la fase sólida de la disolución y se



dejó secar dicho sólido. Si el reactivo utilizado para efectuar la reacción no fue FeCl_3 , entonces se pesó el sólido obtenido y de la disolución se tomó una muestra para llevar a analizar al laboratorio de cromatografía, la disolución resultante se guarda; si el reactivo utilizado si fue FeCl_3 , entonces se procedió a tomar una muestra de la disolución para llevar a analizar al laboratorio de cromatografía, pero se guardó el volumen sobrante de la disolución; del sólido que se obtuvo por filtración se pulverizó para formar un polvo y así sea más soluble en agua; se disolvió el polvo en agua destilada para separar el producto principal y el residuo de FeCl_3 ; seguidamente se filtró una vez más la disolución con vacío y dejar secar el sólido; cuando se encuentre seco el sólido se pesó para determinar la cantidad de polímero sintetizado; paralelamente se esperó a que se elimine el agua destilada por efecto del vacío; una vez que el agua destilada sea eliminada completamente, se extrajo el sólido residual que se encuentre pegado en las paredes del matraz; finalmente se pesó el sólido extraído ya que dicho sólido es el residuo de FeCl_3 como se muestra en el esquema 4.1.

4.1 Preparación del soporte

El material mesoporoso (MM) se sintetizó utilizando 250 mL de agua destilada, a la cual se le añadieron 230 mL de Hidróxido de amonio (NH_4OH Q.P.) posteriormente se agregó a la mezcla 1.0054 g de Cetiltrimetilbromuro de amonio (CTAB) el cual actúa como surfactante para darle la forma a los poros del MM y se esperó un periodo de 21 horas hasta que la mezcla estuvo completamente homogénea, una vez que se alcanzó la homogeneidad se prosiguió a añadir 4 ml de Tetraetilortosilicato (TEOS) para que de esta forma se lleve a cabo la reacción de formación del soporte, la cual se dejó reaccionando durante 2 horas con agitación vigorosa, después se continuó con una filtración a vacío para separar el soporte de la disolución, una vez seco el sólido se colocó en una estufa para calcinarlo a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas para así eliminar el CTAB que está presente dentro del soporte y es el causante del área superficial que contiene el MM, por último se dejó secar para poder determinar el peso final del soporte que presentó un color blanco, el MM que se obtiene por este procedimiento tiene un diámetro de poro de 23 \AA y un área de $1180\text{ m}^2/\text{g}$ ⁴⁵.



^a Los compuestos azufrados pueden ser: DBT, 4-MDBT y/o 4,6-DMDBT.

^b Los reactivos utilizados fueron: MM-FeCl₃ (saturación) o MM-FeCl₃ (16.5%) o (NH₄)₂S₂O₈ o FeCl₃.

Esquema 4.1. Diagrama de flujo de las reacciones realizadas.

4.1.1 Impregnación del MM

Para llevar a cabo la impregnación del MM se tomaron dos muestras, en la primera muestra se preparó una disolución de 50 mL de agua destilada a la cual se le agregó FeCl₃ anhidro poco a poco hasta llegar a la saturación, para posteriormente añadirlo con cautela y gota a gota al MM (MM-FeCl₃ (saturación)); para la segunda muestra se requería un porcentaje en peso del 16.5% por lo cual se tuvo que llevar el siguiente cálculo:

$$W_{FeCl_3} = \frac{\left(\frac{\%W}{100}\right) * (W_s)}{1 - \left(\frac{\%W}{100}\right)} * \frac{100}{P}$$



Dónde:

W_s : Peso en gramos del soporte a impregnar.

% W : Porcentaje en peso deseado en el catalizador.

W_{FeCl_3} : Peso en gramos de cloruro férrico anhidro necesario para impregnar el soporte.

P: Pureza del reactivo.

Seguido de la ecuación anterior se midió 1.3 mL de agua destilada a la cual se le añadió 0.0601 g de $FeCl_3$ y se disolvieron hasta que la disolución fuera homogénea para proseguir y añadirlo a 0.2932 g de MM (MM- $FeCl_3$ (16.5%)); en ambos casos las dos muestras se metieron a la estufa y se calentaron a 100-110 °C durante 1 hora para que se lleve a cabo la impregnación, siguiente a este paso se dejaron enfriar las muestras para cuantificar el soporte, en las dos muestras se mostró el catalizador de un color amarillo canario.

4.2 Reacciones con MM

Se realizó la comparación entre el MM- $FeCl_3$ (saturación) y MM- $FeCl_3$ (16.5%) para determinar el reactivo con el cual se obtuvo un mayor porcentaje de eliminación de la mezcla de compuestos azufrados, posteriormente se varió la cantidad del material más adecuado así como la temperatura para observar la cantidad de azufre eliminada.

Las condiciones de reacción de la comparación entre MM- $FeCl_3$ (saturación) y MM- $FeCl_3$ (16.5%) se muestra a continuación:

Tabla 4.1. Condiciones de la reacción 1 efectuada con MM- $FeCl_3$ (16.5%).

Compuestos azufrados (g)	MM- $FeCl_3$ (16.5%) (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
DBT	0.0225	100	32-34	Turbulenta	20
4-MDBT	0.0206				
4,6-DMDBT	0.0196				
Total ^a	0.0627				

^a El total corresponde a 811 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

Tabla 4.2. Condiciones de la reacción 2 efectuada con MM-FeCl₃ (Saturación).

	Compuestos azufrados (g)	MM-FeCl ₃ (Saturado) (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
2	DBT	0.0259	100	32-34	Turbulenta	20
	4-MDBT	0.0198				
	4,6-DMDBT	0.0204				
	Total ^a	0.0661				

^a El total corresponde a 855 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

Posteriormente se muestran las condiciones que se tuvieron al hacer la modificación de la temperatura y cantidad de MM-FeCl₃ (Saturación).

Tabla 4.3. Condiciones de las reacciones 3 y 4 efectuada con MM-FeCl₃ (Saturación).

	Compuestos azufrados (g)	MM-FeCl ₃ (Saturado) (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
3	DBT	0.0213	100	39-41	Turbulenta	21
	4-MDBT	0.0198				
	4,6-DMDBT	0.0183				
	Total ^a	0.0604				
4	DBT	0.0228	100	53-56	Turbulenta	3
	4-MDBT	0.0191				
	4,6-DMDBT	0.0207				
	Total ^b	0.0626				

^a El total corresponde a 781 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^b El total corresponde a 810 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

Para establecer las proporciones usadas en las reacciones se basó en un artículo publicado en el 2005 acerca de la desulfuración oxidativa⁴⁶. Cuando la reacción finalizó se tomó una muestra pequeña para llevarla al laboratorio de cromatografía y determinar la concentración final de cada uno de los reactivos y final.



4.3 Reacciones con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Se llevaron a cabo dos reacciones con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ para ver el efecto de la temperatura y cantidad de reactivo inicial, y así determinar junto con las reacciones del MM con cual se obtienen mejores resultados.

Las condiciones utilizadas durante las reacciones de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ se reportan en la tabla 4.4

Tabla 4.4. Condiciones de las reacciones 5 y 6 efectuada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

	Compuestos azufrados (g)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (g)	Volumen (mL)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Agitación	Tiempo (Horas)
5	DBT	0.0215	100	21-30	Turbulenta	3
	4-MDBT	0.0195				
	4,6-DMDBT	0.0193				
	Total ^a	0.0603				
6	DBT	0.0206	100	22-26	Turbulenta	3
	4-MDBT	0.0204				
	4,6-DMDBT	0.0211				
	Total ^b	0.0621				

^a El total corresponde a 780 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^b El total corresponde a 803 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

Al finalizar las reacciones se tomó una muestra del líquido para su análisis cromatográfico y determinar la cantidad de azufre resultante.

4.4 Reacciones con FeCl_3

Como tercer reactivo para realizar la reacción de eliminación de azufre presente en el diesel sintético se utilizó FeCl_3 , con el concepto de elegir uno de los tres reactivos y seguidamente llevar a cabo las condiciones óptimas de reacción con las que se obtenga una menor cantidad de compuestos azufrados al final de la reacción. En la tabla 4.5 se muestran las condiciones utilizadas para efectuar la reacción.

Tabla 4.5. Condiciones de la reacción 7 efectuada con FeCl₃.

	DBT (g)	FeCl ₃ (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
7	0.0554 ^a	0.2167 ^b	100	24-27	Turbulenta	20

^a Corresponde a 717 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^b Se utilizaron 4⁴⁷ veces más de FeCl₃ que de DBT.

Al finalizar las reacciones se tomaron muestras de la disolución para llevar al laboratorio de cromatografía y determinar la cantidad de los compuestos azufrados aún presentes después de la reacción.

4.4.1 Reacciones por etapas de FeCl₃

Se realizaron una serie de reacciones por etapas para conocer las condiciones de reacción que sean más adecuadas para obtener un mayor porcentaje de eliminación de los compuestos que contienen azufre, dichas condiciones se describen a continuación.

Tabla 4.6. Condiciones de las reacciones por etapas 8, 9 y 10 efectuadas con FeCl₃.

	DBT (g)	FeCl ₃ ^g (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
8	0.0556 ^a	0.2218 ^b	100	23	Turbulenta	22
9	0.0354 ^c	0.1782 ^d	91	27.5	Turbulenta	23
10	0.0171 ^e	0.1200 ^f	75	25.5	Turbulenta	24

^a Corresponde a 719 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^b Se utilizaron 4 veces más de FeCl₃ que de DBT.

^c Corresponde a 503 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^d Se utilizaron 5 veces más de FeCl₃ que de DBT.

^e Corresponde a 295 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^f Se utilizaron 7 veces más de FeCl₃ que de DBT.

^g En total se utilizaron 0.53 g de FeCl₃, siendo casi 10 veces más que la concentración de DBT.

Tabla 4.7. Condiciones de las reacciones por etapas 11, 12 y 13 efectuadas con FeCl₃.

	DBT (g)	FeCl ₃ ^g (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
11	0.0510 ^a	0.2071 ^b	100	24	Turbulenta	24
12	0.0379 ^c	0.1518 ^d	95	31-33	Turbulenta	20
13	0.0278 ^e	0.1111 ^f	88	31-32	Turbulenta	26

^a Corresponde a 660 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^b Se utilizaron 4 veces más de FeCl₃ que de DBT.

^c Corresponde a 517 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^d Se utilizaron 4 veces más de FeCl₃ que de DBT.

^e Corresponde a 409 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^f Se utilizaron 4 veces más de FeCl₃ que de DBT.

^g En total se utilizaron 0.47 g de FeCl₃, siendo casi 10 veces más que la concentración de DBT.

Cuando se terminó la reacción se tomaron muestras de cada una de las reacciones para llevar a cromatografía y cuantificar la concentración de los compuestos azufrados que persisten cuando la reacción se finalizó.

4.4.2 Reacción por lote con FeCl₃

Se realizaron reacciones con una mayor cantidad de FeCl₃ y se fue incrementando el tiempo de reacción para observar el comportamiento que sufre la cantidad de azufre contenida en el diesel sintético con estas modificaciones.

Tabla 4.8. Condiciones de la reacción 14 por lote efectuada con FeCl₃.

	DBT (g)	FeCl ₃ (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
14	0.0553 ^a	0.5551 ^b	100	30-33	Turbulenta	76

^a Corresponde a 715 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^b Se utilizaron 10 veces más de FeCl₃ que de DBT.

Al finalizar la reacción se extrajo una muestra de la disolución para llevarla a cromatografía.



4.5 Reacciones de polimerización

Una vez encontradas las condiciones adecuadas para una alta eliminación de los compuestos órganoazufrados, un tiempo de 76 horas y una relación de compuestos azufrados de 10:1, lo consecuente es realizar las reacciones incrementando la cantidad de dichos compuestos azufrados para la obtención del polímero adecuada para llevar a caracterizar por espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas.

Tabla 4.8. Condiciones de las reacciones de polimerización 15 y 16 efectuadas con FeCl_3 .

	DBT (g)	FeCl_3^c (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
15	0.8192 ^a	1.5323 ^b	160	23	Turbulenta	22
16	0.1499 ^c	1.5057 ^d	100	31-32	Turbulenta	76

^a Corresponde a 6624 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^b Se utilizaron 2 veces más de FeCl_3 que de DBT.

^c Corresponde a 1939 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^d Se utilizaron 10 veces más de FeCl_3 que de DBT.

^e En total se utilizaron 3.038 g de FeCl_3 , siendo 3.7 veces más que de DBT.

Tabla 4.9. Condiciones de las reacciones de polimerización 17 y 18 efectuadas con FeCl_3 .

	4-MDBT (g)	FeCl_3^c (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
17	0.8219 ^a	1.5650 ^b	160	22.5	Turbulenta	22
18	0.1527 ^c	1.4710 ^d	100	30-32	Turbulenta	76

^a Corresponde a 6645 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^b Se utilizaron 2 veces más de FeCl_3 que de 4-MDBT.

^c Corresponde a 1975 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^d Se utilizaron 10 veces más de FeCl_3 que de 4-MDBT.

^e En total se utilizaron 3.036 g de FeCl_3 , siendo 3.7 veces más que 4-MDBT.

Tabla 4.10. Condiciones de las reacciones de polimerización 19 y 20 efectuadas con FeCl_3 .

	4,6-DMDBT (g)	FeCl_3^c (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
19	0.8283 ^a	1.6444 ^b	160	25	Turbulenta	22
20	0.1634 ^c	1.6261 ^d	100	30-32	Turbulenta	76

^a Corresponde a 6697 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^b Se utilizaron 2 veces más de FeCl_3 que de 4,6-DMDBT.

^c Corresponde a 2114 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^d Se utilizaron 10 veces más de FeCl_3 que de 4,6-DMDBT.

^e En total se utilizaron 3.2705 g de FeCl_3 , siendo 3.9 veces más que 4,6-DMDBT.

De las reacciones 15-20 se tomó una muestra de la disolución cuando se detuvieron las reacciones para llevar a cromatografía y analizar su contenido de los compuestos azufrados que no se eliminaron por completo; los productos de las reacciones 15, 17-20 se llevaron a espectrometría de masas para el peso molecular y con ello determinar la longitud de la cadena polimérica; además de las reacciones 15, 17-20 se tomó una muestra cada producto sólido para su análisis por espectroscopia infrarroja.

4.6 Reacción de polimerización con la mezcla de los compuestos órganoazufrados

Para finalizar la parte experimental se llevó a cabo una reacción por etapas de polimerización para cuantificar tanto el porcentaje de eliminación de los compuestos azufrados como para formar el polímero correspondiente de la mezcla de dichos compuestos, ya que se observa una semejanza mayor a la realidad por la gran cantidad de compuestos que contiene el diesel, para ellos se incrementó la cantidad de los compuestos con azufre usados en la reacción y por consecuencia la cantidad de FeCl_3 , para de esta manera tener una concentración de azufre en el diesel más representativa y poder simular con la máxima realidad posible el gasóleo primario carga hidros.

Tabla 4.11. Condiciones de las reacciones de polimerización por etapas 21, 22 y 23 con FeCl₃.

	Compuestos azufrados (g)	FeCl ₃ ^g (g)	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo (Horas)
21	DBT	0.8027	200	30	Turbulenta	30
	4-MDBT	0.6106				
	4,6-DMDBT	0.4033				
	Total ^a	1.8156				
22	DBT	0.2427	100	30-32	Turbulenta	22
	4-MDBT	0.1689				
	4,6-DMDBT	0.1016				
	Total ^c	0.5132				
23	DBT	0.1672	87	30	Turbulenta	76
	4-MDBT	0.1003				
	4,6-DMDBT	0.0498				
	Total ^e	0.3173				

^a Corresponde a 11744 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^b Se utilizaron 2 veces más de FeCl₃ que de los compuestos azufrados.

^c Corresponde a 6639 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^d Se utilizaron 2 veces más de FeCl₃ que de los compuestos azufrados.

^e Corresponde a 4718 ppm de compuestos azufrados como referentes de la cantidad de azufre que se encuentra presente en el diesel.

^f Se utilizaron 9 veces más de FeCl₃ que de compuestos azufrados.

^g En total se utilizaron 7.474 g de FeCl₃, siendo 4.1 veces más que de compuestos azufrados.

Cuando se detuvieron las reacciones se tomaron muestras para mandar a analizar su cantidad de compuestos órganoazufrados que aún están presentes, las tres muestras se llevaron a espectrometría de masas para observar el peso molecular del polímero obtenido, asimismo se llevaron las tres muestras a espectroscopia infrarroja para tener una mejor caracterización.



5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y sus respectivas discusiones proporcionan los datos concluyentes para poder determinar cuál es el reactivo más eficiente para la eliminación de los compuestos refractarios y de esta manera finiquitar si con dichos compuestos refractarios es posible o no formar un polímero, en donde se utilizó como medio de reacción hexadecano como diesel sintético; para evaluar la concentración al final de cada una de las reacciones se elaboró una curva de calibración la cual se describe y presenta en el anexo 8.1.

5.1 Reacciones con MM

De las reacciones con MM como reactivo se obtuvieron los siguientes resultados:

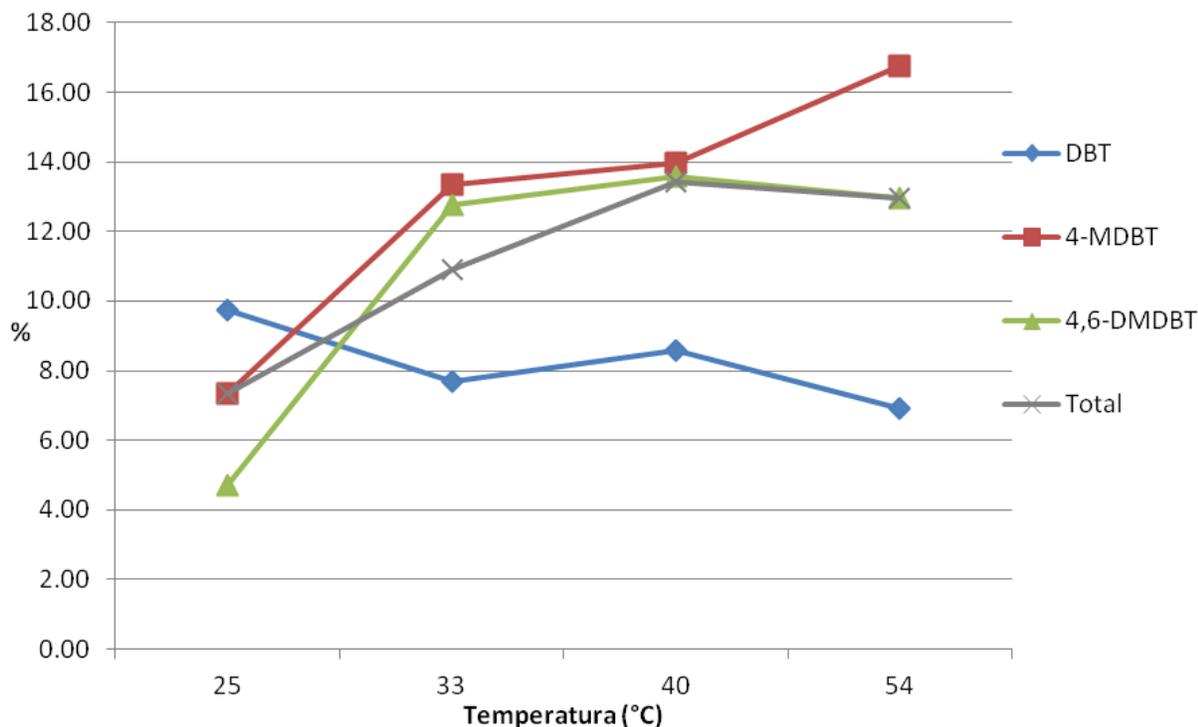
Tabla 5.1. Resultados de las reacciones 1, 2, 3 y 4.

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)	
1	DBT	0.203	9.75	0.0376
4-MDBT	0.191	7.35		
4,6-DMDBT	0.187	4.71		
Total	0.581	7.34		
2	DBT	0.239	7.7	0.035
4-MDBT	0.172	13.34		
4,6-DMDBT	0.178	12.77		
Total	0.589	10.89		
3	DBT	0.195	8.58	0.0524
4-MDBT	0.170	13.95		
4,6-DMDBT	0.158	13.59		
Total	0.523	13.41		
4	DBT	0.212	6.92	0.0588
4-MDBT	0.159	16.75		
4,6-DMDBT	0.174	15.81		
Total	0.545	12.94		



Como se muestra en la tabla 5.1 se observa que en la reacción 1 se obtiene una eliminación total de los compuestos azufrados de 7.34% obteniendo así una concentración de 751 ppm, estando muy por arriba de la concentración permitida por la norma mexicana, cuando se cambio el reactivo a MM-FeCl₃ (Saturación) en la reacción 2 se obtiene un porcentaje de eliminación de 10.89 siendo mayor por más de 3% aunque la concentración final es mayor con 762 ppm, se tiene una mejor conversión al incrementar el porcentaje de FeCl₃ presente en el MM por lo que durante las reacciones 3 y 4 se continuó utilizando el MM-FeCl₃ (Saturación) variando únicamente la temperatura de reacción y en menor proporción la cantidad de reactivo presente durante la reacción. Como resultado de estas modificaciones se obtuvo en la reacción 3 una eliminación de 13.41% aún estando por encima de la concentración que establece la norma pero sí mostrando una conversión mayor al incremento de la temperatura, la cual durante esta reacción se mantuvo a 39-41 °C, mientras que en la reacción 4 se mostró un porcentaje de eliminación de 12.94 a una temperatura de 53-56 °C reduciendo el porcentaje total de eliminación en comparación con la reacción 3 pero esto se debe mayormente a la baja conversión del DBT durante esta reacción porque fue menos del 7% siendo considerablemente menor a los otros dos compuestos órganozufrados, en el 4-MDBT 16.75% y en el 4,6-DMDBT 15.81% .

Gráfica 5.1. Porcentaje de eliminación contra temperatura.





Como se puede ver en la gráfica 5.1 se muestra la variación de los compuestos órganoazufrados en cada una de las primeras 4 reacciones; donde a excepción del 4-MDBT los otros compuestos tienen un punto máximo de eliminación a 40 °C aproximadamente, y en el caso del DBT presenta una menor eliminación con MM-FeCl₃ (Saturación), pero tiene un punto máximo de eliminación y es en 40 °C.

5.2 Reacciones con (NH₄)₂S₂O₈

Como solamente se tuvo una eliminación de 13.41% de los compuestos azufrados con las reacciones con MM se utilizó (NH₄)₂S₂O₈ como segundo reactivo para comparar ambos reactivos y determinar cuál es el reactivo indicado, los resultados de las reacciones con (NH₄)₂S₂O₈ que se obtuvieron se presentan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Resultados de las reacciones 5 y 6.

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)
5	DBT	0.188	12.57
	4-MDBT	0.163	16.65
	4,6-DMDBT	0.167	13.55
	Total	0.517	14.26
6	DBT	0.190	7.74
	4-MDBT	0.168	17.48
	4,6-DMDBT	0.183	13.5
	Total	0.541	12.88

Durante la reacción 5 se tuvo un incremento de temperatura de 9 °C mostrando una clara evidencia de que las reacciones con persulfato de amonio son exotérmicas, debido a esto no se pudo dejar mucho tiempo la reacción, siendo únicamente 3 horas de reacción con los compuestos azufrados, pero fue suficiente para tener una eliminación del 14.26%, la cual es mayor que con las reacciones con MM, mientras que en la reacción 6 se tuvo un mayor control de la temperatura efectuando la reacción en un baño con hielo y así evitar el incremento brusco de la temperatura, para observar el efecto que tiene con estos reactivos, la cual muestra una eliminación menor que en la reacción 5 siendo exclusivamente 12.88% representando casi 2% menor que la reacción



anterior, un caso peculiar que se muestra de estos resultados es el porcentaje de eliminación que se tiene en el DBT porque contrario a lo mostrado en las reacciones con MM muestra una eliminación mayor a temperaturas altas pasando de 12.57% a una temperatura de 21-30 °C a 7.74 % con una temperatura de 22-26 °C siendo casi 5% la diferencia de eliminación de DBT entre la reacción 5 y 6, con los otros reactivos se tuvo un comportamiento similar pero con una diferencia de porcentaje menor.

En la reacción 5 que es donde se obtuvo una mayor conversión de los compuestos órganoazufrados se obtuvo una concentración final de dichos compuestos de 688 ppm siendo poco más de 100 ppm menos que la concentración inicial; las reacciones con persulfato de amonio tienen una problemática, no se puede efectuar la reacción a menor temperatura porque el punto de fusión del hexadecano es 18 °C y esto tiene como impedimento que no se pueda reducir más la temperatura porque tanto los compuestos azufrados como el reactivo no podrán estar disueltos, asimismo si se incrementa la temperatura puede desprender mucho calor llevando consigo una gran dificultad para controlar la reacción añadiendo el consumo energético que representa incrementar la temperatura para efectuar la reacción.

5.3 Reacciones con FeCl_3

Como tercer reactivo de comparación entre las reacciones para la eliminación de los compuestos azufrados se utilizó el FeCl_3 , dado que con el MM se obtuvieron bajos porcentajes de eliminación y con el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ se tienen los problemas de temperatura, por lo que se tuvo que utilizar un tercer reactivo y comparar el porcentaje de eliminación de los tres y decidir el que tuvo mayor reducción de los compuestos con azufre.

Para lo cual ya no se utilizó la mezcla de los compuestos azufrados, sino exclusivamente el DBT porque es el que presenta menor eliminación a través de este método igualmente ahorraremos cantidad de los compuestos azufrados para las siguientes reacciones, pero la relación de los compuestos órganoazufrados se seguirá manteniendo.



Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Resultados de la reacción 7.

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)
7 DBT	0.413	25.45	0.0015

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 5.3 se puede observar que la cantidad de compuestos azufrados que en este caso se ven representados únicamente por el DBT se redujo un 25.45%, siendo éste el mayor porcentaje de eliminación que se obtuvo de los tres reactivos comparando con el MM y con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ los cuales obtuvieron un porcentaje de eliminación del 13.41% y 14.26% respectivamente, es más de 10% mayor la eliminación de los compuestos con azufre que se tiene con FeCl_3 comparado con los otros dos reactivos, proporcionando una concentración de DBT al final de la reacción de 534 ppm teniendo así una reducción de casi 200 ppm, casi el doble que con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, de igual manera cabe destacar que la reacción se realizó a una temperatura ambiente variando de 24 a 27 °C implicando así un ahorro energético durante el desarrollo de la reacción, en cuanto al producto obtenido se obtienen 1.5 mg siendo menor a la cantidad obtenida por los otros reactivos pero en las otras reacciones se encuentra presente tanto el reactivo que no reaccionó como el producto resultante, implicando una dificultad para separar el reactivo del producto mientras que con las reacciones con FeCl_3 como se tiene un lavado previo con agua destilada se permite que tanto el residuo de FeCl_3 como el FeCl_3 que no reacciona se disuelvan perfectamente provocando que el producto principal tenga una alta pureza con respecto al FeCl_3 y al hexadecano, pues no se tiene una miscibilidad alta entre el hexadecano y el agua destilada, dando como resultado una separación fácil y tener un producto con muy baja impureza de las otras sustancias presentes en la reacción química.

El porcentaje de eliminación con FeCl_3 resulta mayor que con los otros reactivos posiblemente porque en el caso de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ el grupo NH_4^{1+} tiene un potencial de reducción más pequeño que el catión Fe^{3+} indicando esto una facilidad mayor para que se lleve a cabo la reacción⁴⁸, mientras que con el MM pareciera que al tener un soporte incrementaría la conversión dado que



incrementa el área superficial y con ello los sitios activos estarán mejor distribuidos, pero no es así, con el MM se obtuvo la menor eliminación y esto se puede deber a que la reacción se lleva a cabo en la superficie del MM teniendo como resultado que el producto se queda dentro del poro impidiendo que la reacción continúe efectuándose por el impedimento de las moléculas que ya se han formado dentro del MM.

5.3.1 Reacciones por etapas de FeCl_3

Una vez encontrado el reactivo más efectivo de los tres propuestos se prosiguió a encontrar las condiciones adecuadas para tener un mayor porcentaje de eliminación de los compuestos órganoazufrados representados por DBT, por tal motivo se procedió a realizar una serie de reacciones por etapas cambiando la cantidad de FeCl_3 durante la reacción y manteniendo la temperatura constante porque en la descripción hecha por Sugimoto, las reacciones de polimerización con FeCl_3 únicamente dependen de la cantidad de reactivo que se utilice⁴⁰.

Tabla 5.4. Resultados de las reacciones 8, 9 y 10 efectuada por etapas.

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)	
8	DBT	0.389	30.04	0.0045
9	DBT	0.228	41.39	0.0088
10	DBT	0.155	32.02	0.00006

Como se muestra en la tabla 5.4 en la reacción 8 se tiene una eliminación incluso mayor que en la reacción 7, siendo superior por 5% más, pero lo interesante de esta serie de reacciones es observar la cantidad que se elimina en un proceso por etapas de tres reacciones; el resultado de dicho procedimiento fue una eliminación de DBT total de 72.12% pasando de 719 ppm a 201 ppm significando una reducción de más de 500 ppm con un gasto acumulado de 3 días de reacción y una cantidad 0.53 g de FeCl_3 representando una relación de 10 veces más en peso que de DBT, agregando que la temperatura a la que se efectuó la reacción durante el proceso de pasar de la reacción 8 a la reacción 10 no excedió $27.5\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene el mejor resultado de eliminación hasta ahora.



Teniendo la problemática de que se utilizó demasiado FeCl_3 para remover 72.12% de DBT se optó por reducir la proporción de FeCl_3 en cada una de las reacciones para observar cual es la cantidad de DBT que se elimina al final de las tres reacciones y determinar si el porcentaje de eliminación difiere mucho al reducir la cantidad de FeCl_3 , por esto se mantuvo la relación de FeCl_3 constante durante las reacciones 11, 12 y 13, siendo dicha relación de 4 veces mayor de FeCl_3 que de DBT.

Tabla 5.5. Resultados de las relaciones 11, 12 y 13 efectuada por etapas.

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)	Residuo FeCl_3 (g)	
11	DBT	0.399	21.8	0.0079	0.1564
12	DBT	0.316	20.8	pasta	0.1304
13	DBT	0.255	19.3	-----	0.0818

La tabla 5.5 refleja que la cantidad de DBT eliminado en la primera reacción tiene un porcentaje de eliminación similar a la reacción 7, pero la diferencia se presenta en la reacción 12 cuando el porcentaje de eliminación es de 20.8% mientras que en la reacción 9 fue de 41.39%, mostrando evidencia que la cantidad de FeCl_3 inicial en las reacciones sí es una variable importante para la eliminación, y este efecto se muestra con mayor impacto al observar el porcentaje final de eliminación que fue de 50% teniendo como concentración final 330 ppm siendo esto un 22% menor que las reacciones por etapas anteriores implicando una diferencia de casi 200 ppm por el cambio de la proporción en las reacciones por etapas.

Aunque sí se tuvo una reducción de FeCl_3 utilizado durante las reacciones 11, 12 y 13 pasando de 0.53 g a 0.47 g, la variación de la concentración final con respecto a las reacciones 8, 9 y 10 es significativamente mayor teniendo una diferencia de casi 200 ppm, por lo cual la cantidad de FeCl_3 utilizado durante las reacciones tiene una relación directa en el porcentaje de eliminación, además que se obtiene FeCl_3 que no reacciona y su respectivo producto que se estima que sea FeCl_2 , el cual representa una cantidad considerable de acuerdo a la cantidad inicial utilizada dicho residuo en las reacciones 11, 12 y 13 fue de 0.3682 g siendo más del 80% de la cantidad inicial utilizada de FeCl_3 .



5.3.2 Reacción por lote con FeCl_3

Teniendo los resultados sobre las reacciones por etapas se observó una mayor eliminación cuando se usaron 10 veces más de FeCl_3 en tres reacciones consecutivas y tres días de reacción, para tener una comparación más amplia se efectuó la reacción con las mismas condiciones y proporción de cantidades tanto de FeCl_3 como de DBT pero en esta reacción solo se hizo una reacción, es decir, en la reacción 14 se llevó a cabo con 10 veces más FeCl_3 que DBT con un tiempo de reacción de 3 días a una temperatura que osciló entre 30 y 33 °C; los resultados se muestran a continuación en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Resultados de la reacción 14 efectuada.

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)	Residuo FeCl_3 (g)
14 DBT	0.043	92.22	0.0205	0.4472

La tabla 5.6 muestra un interesante resultado en el porcentaje de eliminación de 92.22% representando un cambio en la concentración de DBT de 660 ppm, obteniendo una concentración final de 56 ppm; representando esto casi 150 ppm menos entre la reacción 14 y las reacciones por etapas 8, 9 y 10, es de importancia notar que en la reacción 14 se usaron las mismas condiciones y proporciones que en las reacciones por etapas, la única modificación que se realizó fue que se llevó a cabo en una sola reacción y se aumentó el tiempo de reacción al correspondiente a la suma de las tres reacciones por etapas, pero el resultado obtenido fue notablemente mejor en la reacción 14, viéndose reflejado también en la cantidad de producto obtenido que es casi 3 veces mayor al que se obtuvo por las reacciones por etapas de igual forma el residuo de FeCl_3 también fue mayor por la reacción por lote que por las consecutivas obteniendo de la primera 0.4472 g siendo un 80.56% de la cantidad inicial de FeCl_3 utilizado.

Esto se puede deber a que la cantidad en exceso de reactivo presente durante la reacción es suficiente para entrar en contacto en todo momento con el compuesto azufrado permitiendo eso un alto porcentaje de DBT y por ende facilita que se efectúe la reacción con mayor eficiencia.



5.4 Reacciones de polimerización

Ya teniendo las condiciones para llevar a cabo una alta eliminación de DBT presente en el diesel sintético las cuales son: 76 horas de reacción y una relación de 10:1 de FeCl_3 , es necesario realizar las pruebas de espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas para caracterizar el producto obtenido, pero el producto que se ha obtenido hasta ahora no es suficiente para que se realicen dichas pruebas de caracterización por lo cual se tuvieron que efectuar las reacciones con mayor cantidad de compuestos azufrados y así tener suficiente polímero para poder efectuar las pruebas correspondientes; el problema que se presentó fue que si se utilizaba 10 veces más de FeCl_3 sería demasiado para la cantidad de hexadecano presente y no se podría tener una disolución suficientemente homogénea por lo tanto se usaron inicialmente 2 veces más de reactivo que de los compuestos azufrados en la primer reacción.

Tabla 5.7. Resultados de las reacciones de polimerización 15 y 16.

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)	Residuo FeCl_3 (g)	
15	DBT	1.499	70.72	0.3848	-----
16	DBT	< 0.01	> 99	0.285	1.122

En la tabla 5.7 se muestran los resultados de la polimerización del DBT, llevando a cabo dos reacciones una para remover la mayor cantidad de DBT posible y la otra para efectuar una eliminación profunda de dicho compuesto órganoazufrado; en la reacción 15 se observa un porcentaje de eliminación de 70.72% para equivaler a una reducción de la concentración de 6624 a 1939 ppm usando 2 veces más de FeCl_3 , paralelamente se generó una cantidad de 0.3848 g de polímero correspondiente polidibenzotiofeno (Poli-DBT) la cual es suficiente para realizarle las pruebas de espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas, dichos resultados están reportados en el anexo 8.4.

En el espectro de infrarrojo del producto sintetizado por la reacción 15 se pueden ver las bandas correspondientes a los enlaces característicos de la molécula de DBT como son: el enlace de C-H en compuestos aromáticos está presente en la banda 3078 y 3372 cm^{-1} , en 1624 y 1453 cm^{-1} se



muestran las bandas que caracterizan a los enlaces C=C dentro de un anillo aromático como lo es la molécula de DBT y la banda que hace más referencia al enlace C-S se muestra tanto en 869 como en 585 cm^{-1} , además en 806 cm^{-1} se puede observar la banda característica de el enlace C-H con dos H vecinos la otra banda interesante es la que se encuentra en 696 cm^{-1} que representa la deformación del anillo aromático, por lo cual se puede tener una gran certitud de que el polímero obtenido se trata de Poli-DBT.

Para confirmar la síntesis del Poli-DBT y determinar el peso molecular y con ello la longitud de la cadena se debe observar el espectro de masas, el cual muestra un ion molecular de 550 m/z que concuerda perfectamente con el peso molecular de un trímero de DBT, esto porque el peso molecular de la unidad monomérica es de 184 m/z y concuerda con el ion molecular M+2 del espectro, asimismo se pueden observar dos fragmentaciones en 184 y 366 m/z que evidencian la presencia del dímero y monómero en la molécula de Poli-DBT, por lo tanto se confirma que el producto de la reacción 15 sí es un oligómero de DBT, y éste además es un trímero.

A pesar que se tuvo una eliminación muy grande la concentración al finalizar la reacción está muy por encima de la establecida por la norma, por lo cual se efectuó la reacción 16 que se realizó agregando 10 veces más FeCl_3 , la concentración final de DBT en la disolución fue menor de 15 ppm simbolizando un porcentaje de eliminación mayor al 99% eliminando casi por completo las 1939 ppm que habían resultado de la reacción 15, asimismo se obtuvo una cantidad del trímero de DBT de 0.285 g siendo significativo debido a la cantidad de DBT inicial además de los residuos de FeCl_3 se pudo recuperar 1.122 g el cual representa un 74.51% de la cantidad utilizada inicialmente.

La concentración alcanzada después de la reacción 16 ya se encuentra dentro de los límites establecidos por la norma mexicana²; en la cual se uso un tiempo de reacción acumulado de 4 días y se tuvo que usar 3.038 g de FeCl_3 para eliminar una concentración de 6624 ppm de DBT representando 3.7 veces la cantidad inicial del compuesto azufrado, siendo esta una concentración representativa de la cantidad de azufre presente el gasóleo en México.



Para continuar con la obtención de los posibles polímeros se prosiguió con la reacción 17 en donde se utilizaron las mismas condiciones que la reacción 15 pero cambiando el compuesto órganoazufrado a 4-MDBT para efectuar la síntesis del segundo compuesto que se utilizó durante el desarrollo del proyecto, los resultados se muestran a continuación.

Tabla 5.8. Resultados de las reacciones de polimerización 17 y 18.

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)	Residuo FeCl ₃ (g)	
17	4-MDBT	1.527	70.27	0.5961	-----
18	4-MDBT	< 0.01	> 99	0.3757	1.195

Los resultados que se presentan en la tabla 5.8 nos indican que en la reacción 17 se obtiene un porcentaje de eliminación de 70.27% teniendo como concentración final 1975 ppm en ambos resultados teniendo similitud con la reacción 15, donde sí varían la dos reacciones es en la cantidad de polímero obtenido dado que en la reacción 17 se logró sintetizar 0.5961 g de poli-4-metildibenzodifeno (Poli-4-MDBT) representando más de 0.2 g obtenidos con respecto a la reacción 15, los gramos de Poli-4-MDBT se usaron para su caracterización por medio de espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas de los cuales se obtuvieron los espectros mostrados en el anexo 8.4.

En el espectro de infrarrojo proveniente del producto obtenido de la reacción 17 muestra las bandas que son características de la molécula de 4-MDBT, es decir, se observa en 3385 y 3062 cm⁻¹ las bandas que representan la existencia de enlaces C-H en un anillo aromático mientras que en 1622, 1588 y 1450 cm⁻¹ se pueden observar las bandas que caracterizan el enlace C=C dentro de una molécula aromática, la presencia del enlace C-S se evidencia en la banda existente en 860 cm⁻¹, mientras que en 699 cm⁻¹ se encuentra la banda que representa la deformación del anillo aromático de igual manera el grupo metilo (-CH₃) de la molécula de 4-MDBT se muestra en las bandas 2923 y 2852 cm⁻¹ en donde la primera banda es más intensa que la segunda y estas descripciones son características de las vibraciones representativas del grupo -CH₃ lo cual comprueba su existencia; las bandas antes mencionadas y descritas comprueban que sí se efectuó la reacción e indican la posible síntesis de Poli-4-MDBT.



Para corroborar tanto la formación de un polímero como la longitud de su cadena se debe analizar el espectro de masas resultante del producto obtenido de la reacción 17, el cual presenta un ion molecular de 396 m/z, tomando en cuenta que el peso molecular del monómero es 198 m/z el ion molecular que se tiene es un M+2, teniendo como resultado que el ion molecular es 394 m/z que equivale perfectamente a un dímero de 4-MDBT, incluso se observan durante las fragmentaciones la presencia del monómero M-1 en 197 m/z; por lo tanto de acuerdo a los resultados obtenidos por la espectroscopia infrarroja y la espectrometría de masas se tiene la certeza de que el producto obtenido por la reacción 17 es un dímero de 4-MDBT.

Viendo la tabla 5.8 se observa que la concentración resultante de la reacción 17 no está dentro de los límites que establece la norma, dado lo anterior se realizó la reacción 18 para eliminar la mayor cantidad de 4-MDBT aún presente, para lo cual se agregó 10 veces más en peso de FeCl₃ y de esta forma tener los resultados reportados en la tabla 5.8; la concentración obtenida al final de la reacción 18 fue menor a 15 ppm significando un porcentaje de eliminación mayor al 99% y dicha concentración obtenida ya es inferior a la concentración máxima permitida de 15 ppm², de igual manera se obtuvo como producto una cantidad de 0.3757 g de producto sintetizado (Poli-4-MDBT) y un residuo de FeCl₃ de 1.195 g representando el 81.23% de la cantidad usada inicialmente, los 0.3757 g de Poli-4-MDBT sintetizados se llevaron a su respectivos análisis para ser caracterizados y de esta forma saber la posible estructura, los espectros resultantes del producto de la reacción 18 se muestran en el anexo 8.4.

El resultado de la espectroscopia infrarroja cuenta con una serie de bandas que son características de la molécula de 4-MDBT, dichas bandas son en 3403 y 3324 cm⁻¹ representan los enlaces de C-H que son parte de un compuesto aromático, las bandas en 1617, 1570 y 1457 cm⁻¹ representan los enlaces C=C dentro de un anillo aromático mientras que en 860 cm⁻¹ se presenta la banda que caracteriza el enlace C-S proveniente del grupo tiofeno, en 682 cm⁻¹ se hace evidente la banda que significa la presencia de la deformación del anillo aromático por otro lado las bandas 2923 y 2853 cm⁻¹ y la primera más intensa que la segunda son características de las vibraciones del grupo -CH₃ indicando que se encuentran presentes en la molécula, asimismo de muestra una banda en 808 cm⁻¹ indicando que existen enlaces C-H que tiene dos H vecinos, todas las descripciones concuerdan con la estructura de 4-MDBT e incluso su polímero, pero con



ésta técnica no se puede saber si en efecto se formó un polímero o no, para eso se necesita observar el resultado de la prueba de espectrometría de masas y determinar el peso molecular y con ellos la longitud de la cadena.

Los resultados de espectrometría de masas arrojan un ion molecular de 590 m/z y si se tiene en cuenta el peso molecular del 4-MDBT es 198 m/z concuerda perfectamente con la formación de un trímero de 4-MDBT, mostrando durante sus fragmentaciones pesos moleculares de 394 m/z equivaliendo al dímero de 4-MDBT y 197 m/z que representa M-1 del peso molecular del monómero; por los análisis tanto de infrarrojo como de masas se finiquita que sí se sintetizó un oligómero cuyo peso molecular es de 590 m/z que equivale a la síntesis del trímero de 4-MDBT.

La concentración al finalizar la reacción 18 es lo suficientemente baja para estar dentro de los límites que son permitidos por la norma, dicha concentración se obtuvo después de la reacción de dos etapas donde reaccionaron FeCl_3 y 4-MDBT para lo cual se usaron en total 3.036 g del primer reactivo para reducir la concentración de 4-MDBT de 6645 ppm a menos de 15, representando un consumo total de FeCl_3 de 3.7 veces la cantidad del compuesto azufrado a eliminar y 4 días acumulados de reacción.

Para completar la síntesis de los posibles polímeros de DBT y sus derivados se realizó el experimento correspondiente con 4,6-DMDBT y FeCl_3 para obtener su polímero y realizarle las pruebas de caracterización correspondientes, para lo cual se efectuaron las reacciones 19 y 20 que se llevaron a cabo con las mismas condiciones que las reacciones de polimerización de DBT y 4-MDBT para tener una comparación con más precisión en el momento de analizar todos los resultados de estas reacciones de polimerización; los resultados de las reacciones 19 y 20 se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5.9. Resultados de las reacciones de polimerización 19 y 20.

	Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)	Residuo FeCl_3 (g)
19	4,6-DMDBT	1.634	68.44	0.6303	-----
20	4,6-DMDBT	< 0.01	> 99	0.3013	1.4783



Como refleja la tabla 5.9 en la reacción 19 se obtuvo un porcentaje de eliminación de 68.44% de 4,6-DMDBT teniendo como resultado una concentración final de 2114 ppm de dicho compuesto azufrado, esta reacción es la que menor porcentaje de eliminación obtuvo entre las primeras reacciones de polimerización pero se tuvo otro resultado cuando se observa la cantidad de poli-4,6-dimetildibenzotiofeno (poli-4,6-DMDBT) que es de 0.6303 g de dicho polímero, correspondiendo a la mayor cantidad de producto sintetizado con respecto a las reacciones anteriores, con el producto obtenido se efectuaron las pruebas de caracterización tanto con espectroscopia infrarroja como con espectrometría de masas, los espectros resultantes se muestran en el anexo 8.4.

Dentro del espectro de infrarrojo se pueden observar una cantidad de bandas que caracterizan la molécula de 4,6-DMDBT las cuales con las siguientes: en las bandas 3384 y 3055 cm^{-1} representan la existencia de enlaces C-H pero que se encuentran dentro de una molécula aromática, en 1675, 1573 y 1447 cm^{-1} se observan las bandas que expresan la existencia de los enlaces C=C dentro de un anillo aromático mientras que en 860 cm^{-1} hace referencia a las vibraciones de los enlaces C-S, y dichos enlaces están presentes en las moléculas de tiofenos y sus derivados, de igual manera la banda que caracteriza a los enlaces C-H que tienen dos H de vecinos se puede observar en 810 cm^{-1} y finalmente la característica principal de la molécula de 4,6-DMDBT con respecto al DBT se hace evidente en las bandas 2922 y 2852 cm^{-1} teniendo la primera una mayor intensidad que la segunda asimismo ambas bandas presentan una fuerte intensidad representando la existencia contundente de los grupos $-\text{CH}_3$; todas las bandas descritas forman parte del monómero dejando claro la existencia de dicha molécula en al menos una ocasión.

Para completar el análisis de la muestra se debe observar el resultado de la muestra de espectrometría de masas para de esta manera determinar el peso molecular y con ello la longitud de la cadena polimérica, el cual manifiesta un ion molecular de 424 m/z y al observar el peso molecular del 4,6-DMDBT que es 212 m/z se puede deducir que el producto sintetizado es un dímero, y el ion molecular que se muestra en los resultados de espectrometría de masas es $M+2$ siendo perfectamente equivalente con el peso molecular de dos moléculas de 4,6-DMDBT, el espectro obtenido también muestra claramente durante sus fragmentaciones el peso molecular de



211 m/z que equivale a M-1 de la masa molecular del monómero, por lo tanto se confirma que el producto de la reacción 19 sí es un polímero cuyo peso molecular es 422 m/z que corresponde a un dímero de 4,6-MDBT.

Como se muestra en la tabla 5.9 la concentración al final de la reacción 19 no es suficientemente baja para estar dentro de lo permitido por la norma, por lo anterior se prosiguió a realizar la reacción 20 para la cual se utilizaron 10 veces más de FeCl_3 la cantidad del compuesto azufrado presente en el diesel sintético y se tuvo un tiempo de reacción a 3 días para efectuar una eliminación profunda de 4,6-DMDBT.

Los resultados de la reacción 20 se muestran en la tabla 5.9 donde se manifiesta que el porcentaje de eliminación fue mayor a 99% teniendo una concentración final menor a 15 ppm que ya está dentro de los límites que permite la norma mexicana², paralelamente se obtiene la cantidad de 0.3013 g de poli-4,6-DMDBT y 1.4783 g de residuo de FeCl_3 y éste último representa un 90.91% de la cantidad inicial utilizada para llevar a cabo la reacción mencionada; el producto obtenido se llevó a su respectiva caracterización y los resultados se muestran en el anexo 8.4.

El espectro infrarrojo del producto de la reacción 20 muestra unas bandas en 3414 y 3053 cm^{-1} que son características de los enlaces C-H que pertenecen a un anillo aromático, en 1629, 1571 y 1460 cm^{-1} se presentan las bandas que reflejan la existencia de los enlaces C=C pero que se encuentran dentro de un compuesto aromático como lo es el 4,6-DMDBT mientras que en 861 cm^{-1} hace evidencia al enlace de C-S que se encuentra en la parte de la molécula de tiofeno, la banda que se encuentra en 801 cm^{-1} refleja la existencia de los enlaces C-H pero que además tiene de vecinos dos H y para finalizar se muestran las bandas en 2924 y 2854 cm^{-1} teniendo con mayor intensidad a la primera donde dichas bandas hacen referencia a los grupos $-\text{CH}_3$ que se encuentran en las posiciones 4 y 6 de la molécula de DBT; las nueve bandas descritas arrojan como resultado una descripción adecuada de la molécula de 4,6-DMDBT que se usó como monómero, para conocer otras características del producto resultante como son el peso molecular y su respectiva longitud de la cadena es necesario analizar los resultados de espectrometría de masas.



El espectro de masas refleja un ion molecular de 633 m/z, para lo cual es necesario recordar que la masa molecular de 4,6-DMDBT es 212 m/z y al efectuar la suma se obtiene como resultado que el ion molecular obtenido por espectrometría de masas corresponde a M+1 de tres moléculas de 4,6-DMDBT, del mismo modo durante las fragmentaciones se observan contundentemente los pesos moleculares correspondientes al dímero en 422 m/z y a M-1 del monómero en 211 m/z; con estos dos análisis se corrobora que el poli-4,6-DMDBT sí se sintetizó a través de la reacción 20, y además cuenta con un peso molecular de 632 m/z que corresponde a un trímero de 4,6-DMDBT.

Durante las reacciones de polimerización de 4,6-DMDBT se utilizaron 4 días acumulados de reacción para reducir la concentración de dicho compuesto azufrado de 6697 a menos de 15 ppm, gastando una cantidad de FeCl₃ de 3.2705 g equivaliendo a 3.9 veces más que el compuesto a eliminar pero donde se recupero una cantidad de 1.4783 g, y se obtuvieron durante la primer reacción 0.6303 g de dímero y en la segunda reacción 0.3013 g de trímero, ambas reacciones se efectuaron a una temperatura entre 25 y 32 °C.

5.5 Reacción de polimerización con la mezcla de los compuestos órganoazufrados

Para ejemplificar con más precisión el gasóleo y sus componentes azufrados se realizó una serie de 3 reacciones que contenían los tres compuestos órganoazufrados que se han trabajado durante el proyecto que son DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT y éstos estuvieron disueltos en hexadecano simulando el efecto del diesel que ejerce en los compuestos antes mencionados; para lo cual se incrementó la concentración inicial de los componentes con azufre para simular de una manera más real el crudo Itsmo que se encuentra en México a 11744 ppm totales mientras que la cantidad de FeCl₃ continuó siendo el doble para la primer reacción y la temperatura durante las 3 reacciones consecutivas no sobrepasó los 32 °C, los resultados de la primer reacción se muestran en la siguiente tabla.



Tabla 5.10. Resultados de la reacción de polimerización 21.

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)	Residuo FeCl ₃ (g)
21	DBT	2.427	39.53	
	4-MDBT	1.689	44.69	0.6777
	4,6-DMDBT	1.016	49.62	0.8249
	Total	5.132	43.47	

La tabla 5.10 se muestra que en la reacción 21 se obtiene un 43.47% de eliminación global de las cuales se distribuye de la siguiente forma: 39.53% de eliminación para el DBT, 44.69% de eliminación para 4-MDBT y 49.62% de 4,6-DMDBT en donde se observa que se tiene una mayor reactividad para los compuestos que poseen un peso molecular más elevado mientras que para el DBT la reactividad es menor tal y como se había observado en las reacciones 1-6, la cantidad de producto que se obtuvo por la reacción 21 fue de 0.6777 g mientras que el residuo recuperado de FeCl₃ fue de 0.8249 g que equivale a un 22.63% del utilizado inicialmente; el producto obtenido se llevó a los laboratorios de espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas para su caracterización correspondiente, los espectros resultantes se muestran en el anexo 8.4.

Los resultados de infrarrojo del producto de la reacción 21 muestran las bandas características de los compuestos dibenzotiofenicos, que se describen a continuación: en las bandas 3402 y 3060 cm⁻¹ se muestra la existencia de enlaces C-H pero que son pertenecientes a un anillo aromático, en 1632, 1567 y 1461 cm⁻¹ se presentan las vibraciones que corresponden a los enlaces de C=C pero que están dentro de un compuesto aromático mientras que en 862 y 586 cm⁻¹ se observan las bandas que representan los enlaces C-S que están dentro de la molécula de tiofeno, asimismo en las bandas de 2924 y 2854 cm⁻¹ reflejan las vibraciones que realizan los grupos -CH₃ que están presentes en las moléculas de 4-MDBT y 4,6-DMDBT; las características anteriormente mencionadas son una prueba contundente que se sintetizó un polímero pero aún se desconoce la extensión de la cadena polimérica.



El resultado del espectro de masas arroja un ion molecular de 786 m/z y tomando en cuenta que las masas moleculares de los monómeros son 184 m/z para DBT, 198 m/z para 4-MDBT y 212 m/z para el 4,6-DMDBT el ion molecular concuerda perfectamente con la suma de 2 moléculas de 4,6-DMDBT, una de 4-MDBT y otra de DBT para tener el total de 786 m/z, durante las fragmentaciones se pueden observar las masas del dímero de 4,6-DMDBT en 422 m/z, seguidamente del equivalente al dímero de 4-MDBT en 394 m/z además del correspondiente al dímero de DBT se muestra en 366 m/z, igualmente se pueden observar la masa molecular de los monómeros de los mismos compuestos en 212, 198 y 184 para el 4,6-DMDBT, 4-MDBT y DBT respectivamente; por los análisis hechos de las pruebas de espectrometría de masas y espectroscopia infrarroja se confirma que sí se sintetizó un oligómero, el cual tiene un peso molecular de 786 m/z que corresponde a dos moléculas de 4,6-DMDBT una de 4-MDBT y otra de DBT, aunque no se puede determinar la secuencia por medio de estos dos análisis se sí se puede confirmar la síntesis de dicho oligómero.

La concentración resultante de la reacción 21 es 6639 ppm globales por lo que fue necesario efectuar la reacción 22 en donde no se pusieron 10 veces más de FeCl_3 porque la cantidad sería muy alta y eso significa un gasto considerable, por lo dicho se usaron únicamente 2 veces más de FeCl_3 para reducir la concentración más y posteriormente realizar una desulfuración profunda; los resultados obtenidos de la reacción 22 se muestran en la tabla 5.11.

Tabla 5.11. Resultados de la reacción de polimerización 22.

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)	Residuo FeCl_3 (g)
DBT	1.922	20.80		
4-MDBT	1.153	31.76		
4,6-DMDBT	0.572	43.69	0.1871	0.4622
Total	3.647	28.94		



Como se muestra en la tabla 5.11 la reacción 22 tuvo un porcentaje de eliminación global de 28.94% que se distribuyó de la siguiente manera, 20.8% para DBT, 31.76 % para el 4-MDBT y 43.69% para el compuesto con peso molecular más alto el 4,6-DMDBT, continuando con la misma tendencia que se había mostrado en la reacción 21, teniendo el siguiente orden de reactividad: 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT, siendo exactamente lo contrario a la reactividad que se muestra en HDS para estos mismo compuestos, el producto que se obtuvo por esta reacción fue de 0.1871 g mientras que la cantidad de residuo de FeCl_3 recuperado fue de 0.4622 g representando el 44.88% de la cantidad inicial de FeCl_3 que se usó para ésta reacción, el producto resultante fue llevado a sus respectivas pruebas de caracterización, las cuales se muestran en el anexo 8.4.

En el espectro infrarrojo que corresponde al producto de la reacción 22 se observa que existen una serie de bandas que corresponden a los compuestos de dibenzotiofeno y sus derivados tales como: la banda en 3391 y 3053 cm^{-1} que equivalen a las vibraciones del enlace C-H pero que forman con un compuesto aromático, en 1625, 1571 y 1449 cm^{-1} se muestran las bandas que hacen referencia a los enlaces C=C pero que están dentro de una molécula aromática mientras que la banda de 861 y 588 cm^{-1} representan las vibraciones del enlace C-S que se encuentra en la molécula de tiofeno y finalmente se muestran las bandas en 2923 y 2853 cm^{-1} y la primer banda con mayor intensidad que la segunda reflejan la existencia de los grupos metilos.

Para encontrar el peso molecular y una posible estructura se debe analizar el espectro de masas el cual presenta un ion molecular de 590 m/z y de acuerdo con la masa molecular de los monómeros DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT se puede aseverar la formación de un oligómero que contiene una molécula de cada compuesto utilizado en la reacción, sin embargo no se puede determinar la orientación de cada compuesto por ninguna de estas dos técnicas, en el espectro de masas se pueden observar las fragmentaciones que el producto sufrió y entre ellas destacan las que corresponden a los pesos moleculares de los dímeros de cada uno de los compuestos, para el 4,6-DMDBT en 422 m/z, para 4-MDBT en 394 m/z y finalmente para el DBT en 366 m/z; entonces se puede deducir con gran certitud que el producto de la reacción 22 sí es un oligómero y que además tiene un peso molecular de 590 m/z, donde dicho peso corresponde a la unión de una molécula de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.



Como resultado de la reacción 22 se obtuvo una concentración de 4718 ppm global aunque es muy alta todavía se decidió proceder a realizar la reacción 23 pero se agregaron 9 veces más de FeCl_3 con respecto a la cantidad de los compuestos azufrados para efectuar una eliminación profunda de dichos compuestos y de igual manera se aumentó el tiempo de reacción a 3 días, los resultados obtenidos se presentan en la tabla a continuación.

Tabla 5.12. Resultados de la reacción de polimerización 23

Compuestos azufrados	Concentración (mg/mL)	Eliminación %	Producto Obtenido (g)	Residuo FeCl_3 (g)
23 DBT	< 0.01	> 99		
4-MDBT	< 0.01	> 99		
4,6-DMDBT	< 0.01	> 99	0.6231	1.6222
Total	< 0.01	> 99		

En la tabla 5.12 se manifiesta el porcentaje de eliminación de la reacción 23 que es mayor a 99, arrojando como concentración total al finalizar la reacción menor a 15 ppm de los compuestos azufrados y la concentración mencionada ya es permitida por la norma mexicana², con respecto a la cantidad de de producto obtenido resultó ser de 0.6231 g, suficiente para llevar tanto a espectrometría de masas como a espectroscopia infrarroja, la cantidad de residuo de FeCl_3 recuperado al final de la reacción fue de 1.6222 g que representa un 57.93% de la cantidad inicial usada para la reacción 23; los espectros resultantes se encuentran en el anexo 8.4.

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas que representan a los compuestos azufrados que se han utilizados, tales como: las bandas en 3350 y 3056 cm^{-1} que son características de los enlaces de C-H que están en el anillo aromático, en 1626 , 1571 y 1450 cm^{-1} representan los enlaces de C=C que se encuentran dentro del anillo aromático mientras que en 861 , 588 y 553 cm^{-1} están las bandas que reflejan la existencia de los enlaces de C-S los cuales son característicos de la molécula de tiofeno, la banda en 809 cm^{-1} nos indica la existencia de enlaces C-H pero que tienen dos H de vecinos y las últimas bandas importantes que se presentan son en



2921 y 2852 cm^{-1} donde la primera banda es más intensa que la segunda expresa claramente la existencia de los grupos $-\text{CH}_3$; las bandas que se hacen presentes hacen buena referencia de la descripción de las moléculas dibenzotiofenicas.

Para saber el peso molecular del producto es necesario analizar el espectro de masas y de esta forma averiguar también la longitud de la cadena, en el espectro se muestra un ion molecular de 590 m/z que concuerda a la perfección con la suma de los tres monómeros 184 m/z de DBT, 198 m/z de 4-MDBT y 212 m/z de 4,6-DMDBT, igualmente el espectro muestra las fragmentaciones que corresponden a las masas moleculares de los dímeros de los compuestos de 4,6-DMDBT, 4-MDBT y DBT además de sus respectivos monómeros; en conjunto con estas dos técnicas de caracterización se obtiene que efectivamente el oligómero resultante de la reacción 23 sí fue sintetizado y que contiene un peso molecular de 590 m/z que significa tres moléculas, una de DBT otra de 4-MDBT y la última de 4,6-DMDBT, no se puede saber cuál es el orden entre las diferentes moléculas dibenzotiofenicas y por eso no se puede presentar una estructura potencial.

Durante las reacciones 21, 22 y 23 se redujo una concentración de 11744 ppm de compuestos azufrados de los cuales fueron 44.2% de DBT, 33.6% de 4-MDBT y 22.2% de 4,6-DMDBT, se usaron en total 7.474 g de FeCl_3 que equivale a 4.1 veces la cantidad de los compuestos órganoazufrados pero de los cuales se recuperó 2.919 g representando un 25.6% de la cantidad inicial de FeCl_3 , en donde se utilizaron 5 días de reacción para reducir la concentración de los compuestos con azufre hasta menos de 15 ppm, cabe señalar que se sintetizó una cantidad total de 1.4877 g de polímero de los cuales 0.678 g fueron de la reacción 21, 0.187 g de la reacción 22 y 0.623 g de la reacción 23 asimismo se efectuaron las reacciones a una temperatura no mayor a los 32 °C.



6.

CONCLUSIONES

Los procesos actuales para la desulfuración más utilizados son HDS y ODS, reducen significativamente la concentración de azufre presente en el diesel, pero presentan algunos problemas como son un alto consumo energético para lograr una concentración deseada en el caso de la HDS y una contaminación del diesel con disolventes y agentes oxidantes en el caso de la ODS; el proceso utilizado en éste proyecto es una nueva opción para la eliminación de los compuestos azufrados que se encuentran presentes en el diesel, el cual presenta interesantes resultados por sus bajas condiciones de operación, además de que la contaminación al diesel simulado es casi nula.

El FeCl_3 presenta un mayor porcentaje de eliminación de los compuestos azufrados que están presentes en el hexadecano en comparación con MM impregnado con FeCl_3 y el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ por lo cual se utilizó para las reacciones de polimerización.

La cantidad de FeCl_3 es el factor principal que modifica el porcentaje de eliminación, entre más FeCl_3 se use al inicio de las reacciones mayor será el porcentaje de eliminación que se obtenga al final de las reacciones; para las reacciones por etapas la proporción de FeCl_3 será mayor durante la siguiente reacción para tener una mayor reducción de los compuestos azufrados.

Con respecto a la síntesis se observa que el FeCl_3 también afecta a la longitud de la cadena, es necesario tener un exceso de FeCl_3 para incrementar la longitud de la cadena del oligómero, pasando de dímeros a trímeros cuando se incrementó la cantidad inicial de reactivo; cabe mencionar que el oligómero sintetizado presenta una impureza casi nula de FeCl_3 por el procedimiento de lavado al cual fue sometido.



La proporción total de FeCl_3 usado durante las reacciones por etapas se debe incrementar de acuerdo a la concentración inicial de los compuestos azufrados con la finalidad de tener una concentración final de compuestos órganoazufrados menor; la reactividad con FeCl_3 de los compuestos utilizados disminuye como sigue: $\text{DBT} < 4\text{-MDBT} < 4,6\text{-DMDBT}$.

El proyecto presenta dos problemáticas de severa importancia, la primera es el tiempo de reacción en la fase de eliminación profunda, la segunda es la cantidad de FeCl_3 que se necesita en dicha reacción para que logre reducir la cantidad de azufre hasta los límites permitidos por las normas mexicanas.



7.

REFERENCIAS

¹ García M. E., Ramírez H. U., Meulenert A. R., García F. O., Alcalá J., Arellano J., Espinoza M. L. y De la Torre O., **2006**. *Influencia de los contaminantes SO₂ y NO₂ en la formación de lluvia ácida en la zona metropolitana de Guadalajara, Jalisco, México*. e-Genesis, 4, contribución 7.

² Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 los niveles máximos permisibles en peso de azufre en el combustible líquido denominado gasóleo industrial que se consume por fuentes fijas en la Zona Metropolitana del Valle de México.

³ Gutiérrez T. O., **2009**. *Efecto del soporte en las características y actividad del catalizados (Ni)Mo/ZrO₂-SBA-15 en HDS profunda*. Distrito Federal: Tesis de doctorado. UNAM. Facultad de Química.

⁴ Torres N. G., **2009**. *Activación de enlaces C-S con metales del grupo 10 y su aplicación a sistemas catalítico homogéneos de HDS*. Distrito Federal: Tesis de doctorado. UNAM. Facultad de Química.

⁵ Instituto Mexicano del Petróleo, tipos de petróleo (en línea). Consultado el 8 de octubre de 2011. Disponible en <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>.

⁶ Sánchez D. R., **2002**. *Organometallic modeling of the hydrodesulfuration and hydrodenitrogenation reactions*. Holanda: Kluwer Academic Publishers.

⁷ Reséndiz C. J., **2005**. *Nuevos catalizadores de HDS con base HPMo y HPW soportados en SBA-15*. Distrito Federal: Tesis de licenciatura. UNAM. Facultad de Química.

⁸ Song C., **2003**. *An overview of new aproches to deep desulfuration for ultra clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catalysis Today, 86, pp. 211-263.



- ⁹ Soriano Z. A., **2010**. *Efecto de la presencia de compuestos nitrogenados y aromáticos en el comportamiento de catalizadores de HDS profunda*. Distrito Federal: Tesis de maestría. UNAM. Facultad de Química.
- ¹⁰ Shafi R., Hutchings G. J., **2000**. *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview*. *Catalysis Today*, 59, pp. 423-442.
- ¹¹ Sakanishi K., Nagamatsu T., Mochida I., Whitehurst D., **2000**. *Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 155, pp. 101-109.
- ¹² Martínez C. H., **2009**. *Síntesis de catalizadores V_2O_5/Al_2O_3 a partir de metavanadatos para ODS*. Distrito Federal: Tesis de licenciatura. UNAM. UNICAT.
- ¹³ Ramos V. S., **2009**. *Síntesis y caracterización de catalizadores de Vanadio soportados en alúmina recubierta de magnesia, para ODS*. Distrito Federal: Tesis de licenciatura. UNAM. UNICAT.
- ¹⁴ Otsuki S., Takeshi N., Weihua Q., Atsushi I. y Toshiaki K., **2001**. *Oxidative desulfuration of middle distillate-oxidation of dibenzothiophene using tert-butyl hypochlorite*. *Sekiyu Gakkaishi*, 44(1), pp. 18-24.
- ¹⁵ Te M., Craig F. y Zbigniew R., **2001**. *Oxidation reactivities of dibenzothiophene in polyoxometalate/ H_2O_2 and acid formic/ H_2O_2 systems*. *Applied Catalysis A: General*, 219, pp. 267-280.
- ¹⁶ Becerra H. J., Gómez B. H., Navarro A. J. y Cedeño C. L., **2006**. *Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos*. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 4(3), pp. 301-310.
- ¹⁷ Wang D., Qian E. W., Amano H. M., Okata K., Ishihara A. y Kabe T., **2003**. *Oxidative desulfuration of fuel oil. Parte I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hidroperoxide*. *Applied Catalysis A: General*, 252, pp. 91-99.
- ¹⁸ Gómez B. H. y Cedeño C. L., **2005**. *Solvent effects during oxidation-extraction desulfuration process of aromatic sulfur compounds from fuels*. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3, A28.
- ¹⁹ Mijangos L. F., **2011**. *Síntesis y actividad de catalizadores de V_2O_5/ZrO_2 para ODS*. Distrito Federal: Tesis de maestría, UNAM. UNICAT.



- ²⁰ Monticello D. J., **1988**. *Molecular mechanisms of biocatalytic desulfuration of fossil fuels*. Nature Biotechnology, 14, pp. 1705-1709.
- ²¹ Castorena G., Suárez C., Valdez I., Amador G., Fernández L., and Le Borge S., **2002**. *Sulfure-selective disulfuration of dibenzothiophene and diesel oil by newly isolated Rhodococcus sp.* FEMS Microbiology Letters, 215(1), pp. 157-161.
- ²² Furuya T., Kirimura K., Kino K. and Usami S., **2001**. *Thermophilic biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives by Mycobacterium phlei WU-F1*. FEMS Microbiology Letters. 204, pp. 129-133.
- ²³ Avila O. A., **2007**. *Polímeros del 2-vinildibenzotiofeno y copolímeros en bloque con estireno vía polimerización viviente, y polimerización del dibenzotiofeno por plasma. síntesis y caracterización*. Distrito Federal: Tesis de doctorado. UAM-I. División de ciencias básicas e ingeniería.
- ²⁴ Young R. J., Lovell P. A., **1981**. *Introduction to polymers*. Londres: Chapman and Hall, pp. 1-15.
- ²⁵ Rudin A., **1998**. *The elements of polymer Science & Engineering*. 2^a ed. San Diego: Academic Press, pp.1-25.
- ²⁶ Odian. G. G., **1991**. *Principles of Polymerization*. 3^a ed. New York: Wiley Interscience, p. 452.
- ²⁷ Tapia S. J., **2008**. *Síntesis y caracterización de nuevos politiofenos que contienen unidades de azobenceno y tioésteres corona*. Distrito Federal: Tesis de maestría. UNAM. Instituto en Investigación de los Materiales.
- ²⁸ Aguilar O. E., **2010**. *Síntesis y caracterización de nuevos politiofenos que contienen unidades de porfirina*. Distrito Federal: Tesis de maestría. UNAM. Instituto en Investigación de los Materiales.
- ²⁹ Almeida C. S., **2008**. *Síntesis y caracterización de nuevos politiofenos funcionalizados con éteres corona*. Distrito Federal: Tesis de maestría. UNAM. Instituto en Investigación de los Materiales.
- ³⁰ McCullough R., **1988**. *The chemistry of conducting polythiophenes*. Advanced Materials, 10, pp. 93-116.
- ³¹ Diricio S. J., **2008**. *Síntesis y caracterización de nuevos copolímeros de tiofeno que contienen que contienen azobenceno con aplicaciones optoelectrónicas*. Distrito Federal: Tesis de maestría. UNAM. Instituto en Investigación de los Materiales.
- ³² Tourillon G., **1986**. *Handbook of conducting polymers*. 2^a ed. New York: Marcel Dekker Inc. vol. 1, pp. 293-350.



- ³³ Yamamoto T., Sanechika K. and Yamamoto A., **1980**. *J. Polym. Sci., Poly, Lett.* 18,9
- ³⁴ Dudek L. P. and Lin. J. W. P., **1980**. *J. Polym. Sci.* 18, 2869
- ³⁵ Wudl F., Heeger A.J., Morales F., Chung T.C. and Kobayashi M., **1984**. *Synth. Met.* ,8,77
- ³⁶ Sugimoto R., Yoshino K. and Hayashi S., **1984**. *J. Appl. Phys.* 23,L899
- ³⁷ Elsenbaumer R. L., Oboodi J. R. and Jen K. Y., **1985**. *Synth. Met.* 53, 79.
- ³⁸ Elsenbaumer R. L., Oboodi J. R. and Jen K. Y., **1986**. *Synth. Met.* 15, 169.
- ³⁹ Elsenbaumer R. L. and Miller G. G., **1986**. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1346.
- ⁴⁰ Sugimoto R., Takeda S., Gu H. B. and Yusino K. **1986**. *Chem. Express.* 1, 635.
- ⁴¹ Patnaik P., **2004**. *Dean's analytical chemistry handbook*, 2nd edition. New York: Mc Graw-Hill.
- ⁴² Rubinson K. y Rubinson J., **2001**. *Análisis instrumental*. Madrid: Prentice Hall. Cap. 10 y 12.
- ⁴³ Snyder L., Kirkland J., Dolan J., **2010**. *Introduction to modern liquid chromatography*, 3rd edition. New Jersey: Wiley.
- ⁴⁴ Baquero M., **2004**. *Mecanismos y aplicaciones de la cromatografía líquida de alto desempeño*. Costa Rica: Universidad de Costa Rica. pp. 10-34.
- ⁴⁵ Rubio A. M., Ayona A. M., Poisot M., Ramírez G. G., **2009**. *Biofuel Obtained from Transesrification by Combined Catalysis*; *Energy & Fuels*, 23, pp. 2840-28042.
- ⁴⁶ Cedeño C. L., Hernández E., Pedraza F. y Murrieta F., **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, pp. 564-569.
- ⁴⁷ Pineda V. M., **2011**. *Síntesis de polímeros orgánicos conductores por medio de la técnica de sugimoto*. Distrito Federal: Tesis de licenciatura, UNAM, Instituto de Química.
- ⁴⁸ Richard E. D., **1992**. *Principios de química*. 3^a ed. Barcelona: Reverté. pp. 696-698.



8.

ANEXOS

Los resultados de las pruebas de cromatografía tanto las áreas obtenidas como la curva de calibración, los cálculos necesarios que se realizaron durante el proyecto para la obtención de concentraciones y conversiones de unidades, al igual que los espectros de espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas se agruparon en éste capítulo para que se pudieran ser entendibles de una manera más sencilla.

8.1 Elaboración de la curva de calibración para DBT

Para elaborar la curva de calibración se utilizó como disolvente hexadecano el cual fue utilizado como diesel sintético durante el proyecto, se realizó un análisis cromatográfico por triplicado a diferentes concentraciones conocidas para evaluar el área que equivalen, donde las concentraciones seleccionadas para la calibración deben ser representativas de las que se usaron durante todo el proyecto; las concentraciones usadas y sus respectivas áreas se muestran en la tabla 8.1.

Tabla 8.1. Concentración inicial y su respectiva área.

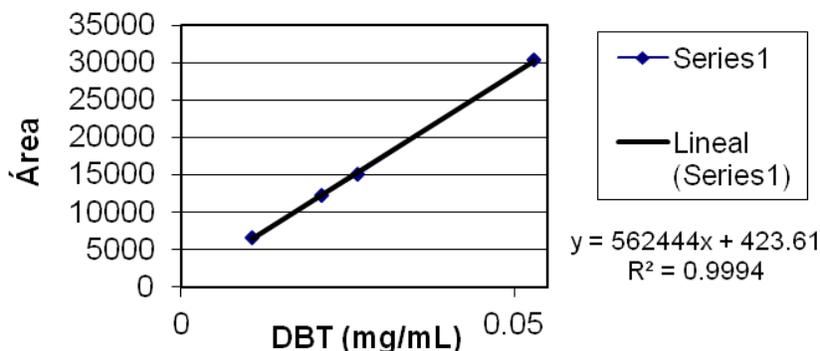
DBT (mg/mL)	Área ₁	Área ₂	Área ₃	Promedio
0.0530	30362.1	30278.3	30463.6	30368.0
0.0265	15036.4	15049.0	15087.8	15057.7
0.0212	12185.8	12214.5	12241.4	12213.9
0.0106	6677.1	6632.5	6655.7	6654.8

Una vez establecidas las concentraciones y sus respectivas áreas, es necesario hacer una gráfica para determinar la ecuación que relacione la linealmente las dos variables y poder calcular la concentración al final de las reacciones sin problema alguno, la gráfica que se obtiene se muestra el gráfica siguiente.



Gráfica 8.1. Curva de calibración de DBT.

Curva de calibración DBT



Al mostrar un coeficiente de correlación muy cercano a 1, la ecuación obtenida es adecuada para su utilización con las siguientes reacciones; la ecuación obtenida es:

$\text{Área} = 562444 * \text{Concentración}[\text{mg/mL}] + 423.61$ y despejando la concentración:

$$\text{Concentración}[\text{mg/mL}] = \frac{\text{Área} - 423.61}{562444}$$

8.2 Áreas de los resultados de las pruebas de cromatografía.

Durante todas las reacciones que se tomaron muestras para su análisis de cromatografía se obtuvieron sus áreas correspondientes que posteriormente fueron convertidas a concentración por la ecuación calculada por medio de la curva de calibración; durante la mayoría de las reacciones se llevó a cabo una dilución de 10 a 1 para que la concentración estuviera dentro de los límites que se establecieron durante la curva de calibración, sin embargo las muestras de las reacciones 16, 18, 20 y 23 no se realizó ninguna dilución porque la concentración resultante ya era demasiado baja.

Los resultados de cromatografía de las muestras de las reacciones junto con su concentración son mostradas en la tabla que se muestra a continuación.



Tabla 8.2. Resultados de las pruebas de cromatografía y sus respectivas concentraciones.

Compuestos azufrados	Área ₁	Área ₂	Área ₃	Promedio	Concentración	(mg/mL)	
1	DBT	11998	11961.1	11575.9	11845	0.02031	0.203
	4-MDBT	11476.4	11365.8	10632.9	11158.4	0.01909	0.191
	4,6-DMDBT	11524.3	11180.1	10081.8	10928.7	0.01868	0.187
2	DBT	13808.6	13867.8	13931.5	13869.3	0.02391	0.239
	4-MDBT	10016.3	10065	10141.5	10074.3	0.01716	0.172
	4,6-DMDBT	10310	10340.4	10645.6	10432.0	0.01779	0.178
3	DBT	11335	11378.2	11412.9	11375.4	0.01947	0.195
	4-MDBT	9941.7	9990.4	10087	10006.4	0.01704	0.170
	4,6-DMDBT	9228.7	9265	9460	9317.9	0.01581	0.158
4	DBT	12434.4	12333.7	12313.1	12360.4	0.02122	0.212
	4-MDBT	9347.4	9384.4	9368.1	9366.6	0.01590	0.159
	4,6-DMDBT	10159.8	10241.8	10273.3	10225.0	0.01743	0.174
5	DBT	10973.4	11345.1	10671.1	10996.5	0.01880	0.188
	4-MDBT	9538.6	9747.6	9408.4	9564.9	0.01625	0.163
	4,6-DMDBT	9724.2	9869.2	9829.4	9807.6	0.01668	0.167
6	DBT	11231.9	11298.1	10809.6	11113.2	0.01901	0.190
	4-MDBT	10003.8	10271.1	9400.7	9891.9	0.01683	0.168
	4,6-DMDBT	10824.6	11346	9897.1	10689.2	0.01825	0.183
7	DBT	23527.1	23774.6	23695.3	23665.7	0.04132	0.413
	4-MDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
	4,6-DMDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
8	DBT	22269.1	22340.8	22332	22314.0	0.03892	0.389
	4-MDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
	4,6-DMDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
9	DBT	13476.5	13250.8	12977.3	13234.9	0.02278	0.228
	4-MDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
	4,6-DMDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
10	DBT	9144.3	9237.2	9124.4	9168.6	0.01555	0.155
	4-MDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
	4,6-DMDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
11	DBT	22949.6	22821.7	22821.5	22864.3	0.03990	0.399
	4-MDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
	4,6-DMDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
12	DBT	18518.9	18042.7	18062.0	18207.9	0.03162	0.316
	4-MDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
	4,6-DMDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000



Compuestos azufrados		Área ₁	Área ₂	Área ₃	Promedio	Concentración	(mg/mL)
13	DBT	14938.9	14767.9	14516.9	14741.2	0.02546	0.255
	4-MDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
	4,6-DMDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
14	DBT	2872.9	2820.5	2835.5	2842.9	0.00430	0.043
	4-MDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
	4,6-DMDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
15	DBT	85586.3	84658.9	83956.7	84734.0	0.14990	1.499
	4-MDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
	4,6-DMDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
16 ^a	DBT	98.2	743.4	-----	420.8	0.00000	0.000
	4-MDBT	53.9	816.3	-----	435.1	0.00002	0.000
	4,6-DMDBT	121.3	1173.1	-----	647.2	0.00040	0.000
17	DBT	4855.2	5356.5	4933.1	5048.3	0.00822	0.082
	4-MDBT	81303.5	85000.6	78747.6	81683.9	0.14448	1.445
	4,6-DMDBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
18 ^a	DBT	104.5	-----	-----	104.5	-0.00057	0.000
	4-MDBT	150.2	-----	-----	150.2	-0.00049	0.000
	4,6-DMDBT	168.8	-----	-----	168.8	-0.00045	0.000
19	DBT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00000	0.000
	4-MDBT	1756.9	1705.9	1808.4	1757.1	0.00237	0.024
	4,6-DMDBT	90603.2	90042.7	92337.9	90994.6	0.16103	1.610
20 ^a	DBT	127.5	120.7	-----	124.1	-0.00053	0.000
	4-MDBT	176.8	168.7	-----	172.8	-0.00045	0.000
	4,6-DMDBT	271.8	268.41	-----	270.1	-0.00027	0.000
21	DBT	135995	137850	-----	136922.5	0.24269	2.427
	4-MDBT	95902	94905	-----	95403.5	0.16887	1.689
	4,6-DMDBT	57018.2	58118	-----	57568.1	0.10160	1.016
22	DBT	108546.0	108519.0	-----	108532.5	0.19221	1.922
	4-MDBT	65277.9	65224.4	-----	65251.2	0.11526	1.153
	4,6-DMDBT	32602.8	32598.3	-----	32600.6	0.05721	0.572
23 ^a	DBT	2134.9	-----	-----	2134.9	0.00304	0.003
	4-MDBT	688.1	-----	-----	688.1	0.00047	0.000
	4,6-DMDBT	1298.9	-----	-----	1298.9	0.00156	0.002

^a No se realizó ningún proceso de dilución.

La concentración se calculó de la siguiente forma, utilizando como ejemplo la reacción 7:

$$\text{Concentración} = \frac{23665.7 - 423.61}{562444} = 0.04132$$

Al tomar el efecto de la dilución: $[\text{mg/mL}] = 0.04132 * 10 = 0.413 \text{ mg/mL}$



8.3 Cálculos

Los cálculos realizados para el dominio de las concentraciones iniciales y finales se efectuaron la misma manera, por lo cual sólo se ejemplificará la reacción 21.

Para calcular la concentración en mg/mL se realizó lo siguiente:

$$\frac{\text{Peso compuestos azufrados [g]}}{\text{Volumen de hexadecano [mL]}} * \frac{1}{\rho_{\text{Hexadecano [g/mL]}}} * \frac{1000 \text{ g}_{\text{Hexadecano}}}{1 \text{ Kg}_{\text{Hexadecano}}} * \frac{1000 \text{ mg}_{\text{Compuestos Auzrados}}}{1 \text{ g}_{\text{Compuestos Auzrados}}}$$
$$= \frac{\text{mg}_{\text{Compuestos Auzrados}}}{\text{Kg}_{\text{Hexadecano}}} = \text{partes por millón (ppm)}$$

Tomando los valores de la reacción 21:

$$\frac{1.8156 \text{ g}_{\text{CA}}}{200 \text{ mL}_{\text{Hex}}} * \frac{1 \text{ mL}_{\text{Hex}}}{0.773 \text{ g}_{\text{Hex}}} * \frac{1000 \text{ g}_{\text{Hex}}}{1 \text{ Kg}_{\text{Hex}}} * \frac{1000 \text{ mg}_{\text{CA}}}{1 \text{ g}_{\text{CA}}} == 11744 \frac{\text{mg}_{\text{CA}}}{\text{Kg}_{\text{Hex}}} = 11744 \text{ ppm}$$

Para el porcentaje de eliminación se usó:

$$\% \text{ Eliminación} = 100 * \left(1 - \frac{\text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}} \right)$$

Al evaluar con los datos de la reacción 21:

$$\% \text{ Eliminación} = 100 * \left(1 - \frac{6639}{11744} \right) = 43.47\%$$

En el caso de las reacciones por etapas es necesario calcular la cantidad de compuestos azufrados que corresponden a la reacción siguiente, es decir, con la concentración final de la reacción 21 se calculó la cantidad de compuestos azufrados iniciales y su correspondiente cantidad de FeCl₃ de la reacción 22, el cálculo efectuado es de la siguiente forma:

$$\text{Concentración final}_{\text{Reacción 21}} \left[\frac{\text{mg}_{\text{Compuestos Auzrados}}}{\text{mL}_{\text{Hexadecano}}} \right]$$
$$* \text{Volumen}_{\text{Reacción 22}} [\text{mL}_{\text{Hexadecano}}] * \frac{\text{g}_{\text{Compuestos Auzrados}}}{1000 \text{ mg}_{\text{Compuestos Auzrados}}}$$
$$= \text{Peso compuestos Auzrados}_{\text{Reacción 22}} [\text{g}_{\text{Compuestos Auzrados}}]$$



Al usar los valores de las reacciones 21 y 22 se obtiene el siguiente resultado:

$$5.132 \frac{mg_{CA}}{mL_{Hex}} * 100mL_{Hex} * \frac{g_{CA}}{1000 mg_{CA}} = 0.5132g_{CA}$$

Para evaluar la relación total entre compuestos azufrados y $FeCl_3$ se usó la cantidad inicial de compuestos azufrados, en el caso de las reacciones consecutivas la cantidad inicial se refiere a la cantidad de compuestos azufrados inicial que se usó durante la primer reacción y para el $FeCl_3$ se sumó toda la cantidad que se utilizó durante todas las reacciones; el cálculo se realizó de la siguiente manera:

$$Relación = \frac{\sum Cantidad\ que\ FeCl_3}{Cantidad\ inicial\ de\ Compuestos\ Azufrados}$$

Para las reacciones consecutivas 21, 22 y 23 la relación fue la siguiente:

$$Relación = \frac{3.644 + 1.0297 + 2.8}{1.8156} = 4.1$$

8.4 Espectros

Los espectros de infrarrojo y masas que resultaron de las muestras enviadas a analizar se presentan a continuación en donde se encuentran separadas de acuerdo al número de reacción efectuada.

El orden de la presentación de los espectros es ascendente con respecto al número de reacción que le corresponde, teniendo primero el espectro de infrarrojo y posteriormente el espectro de masas.

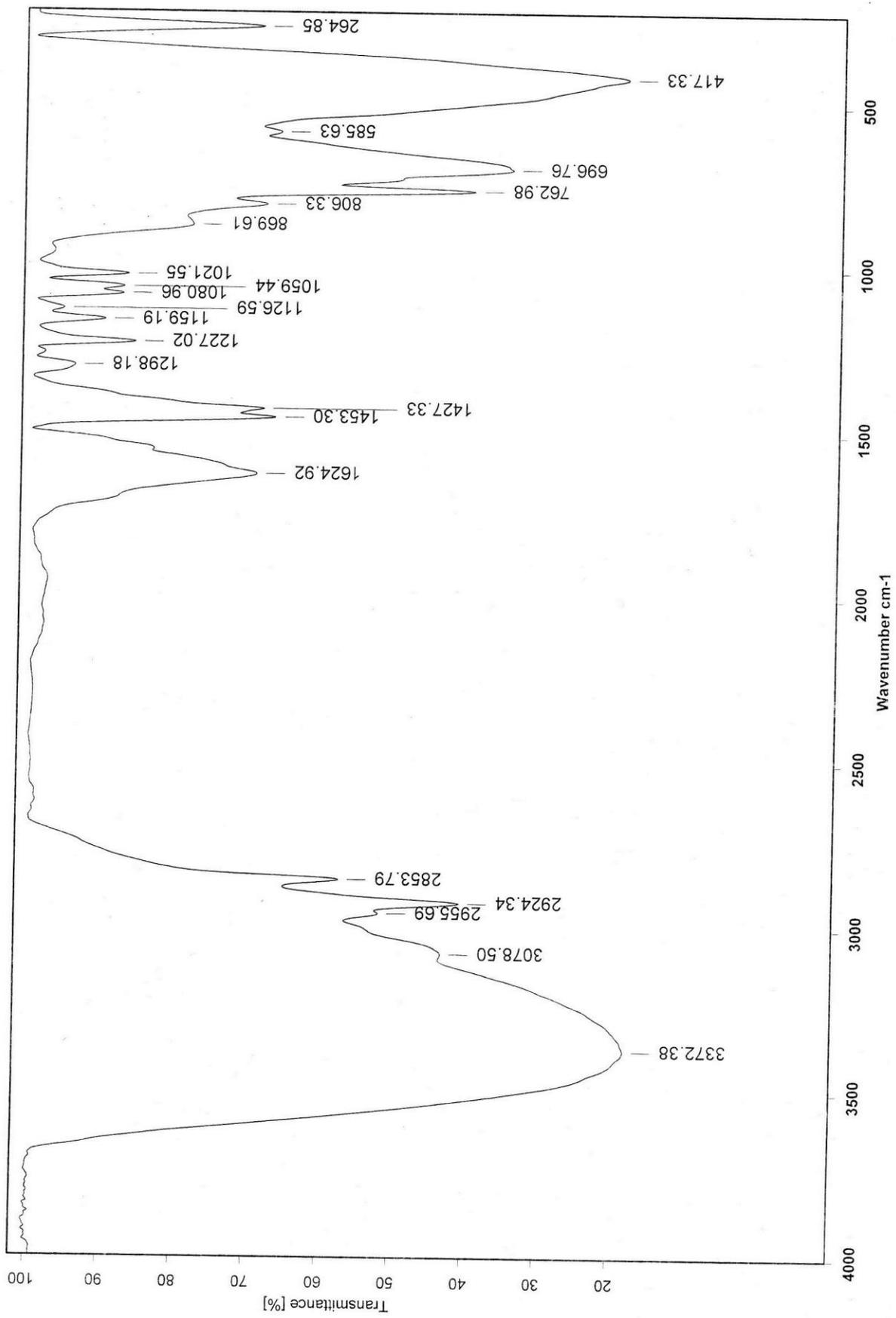


Figura 8.1. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la reacción 15.

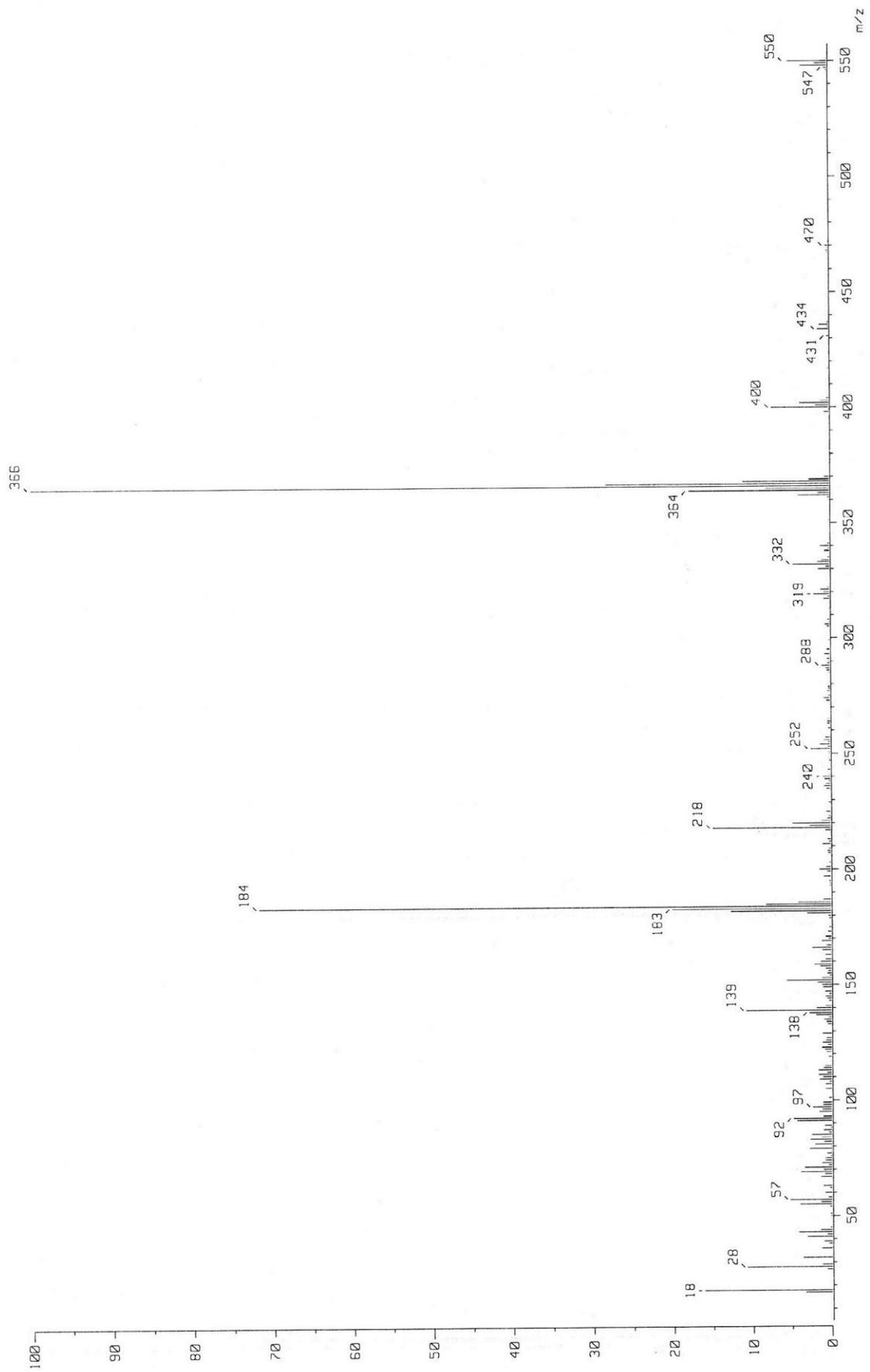


Figura 8.2. Espectro de masas del producto obtenido de la reacción 15.

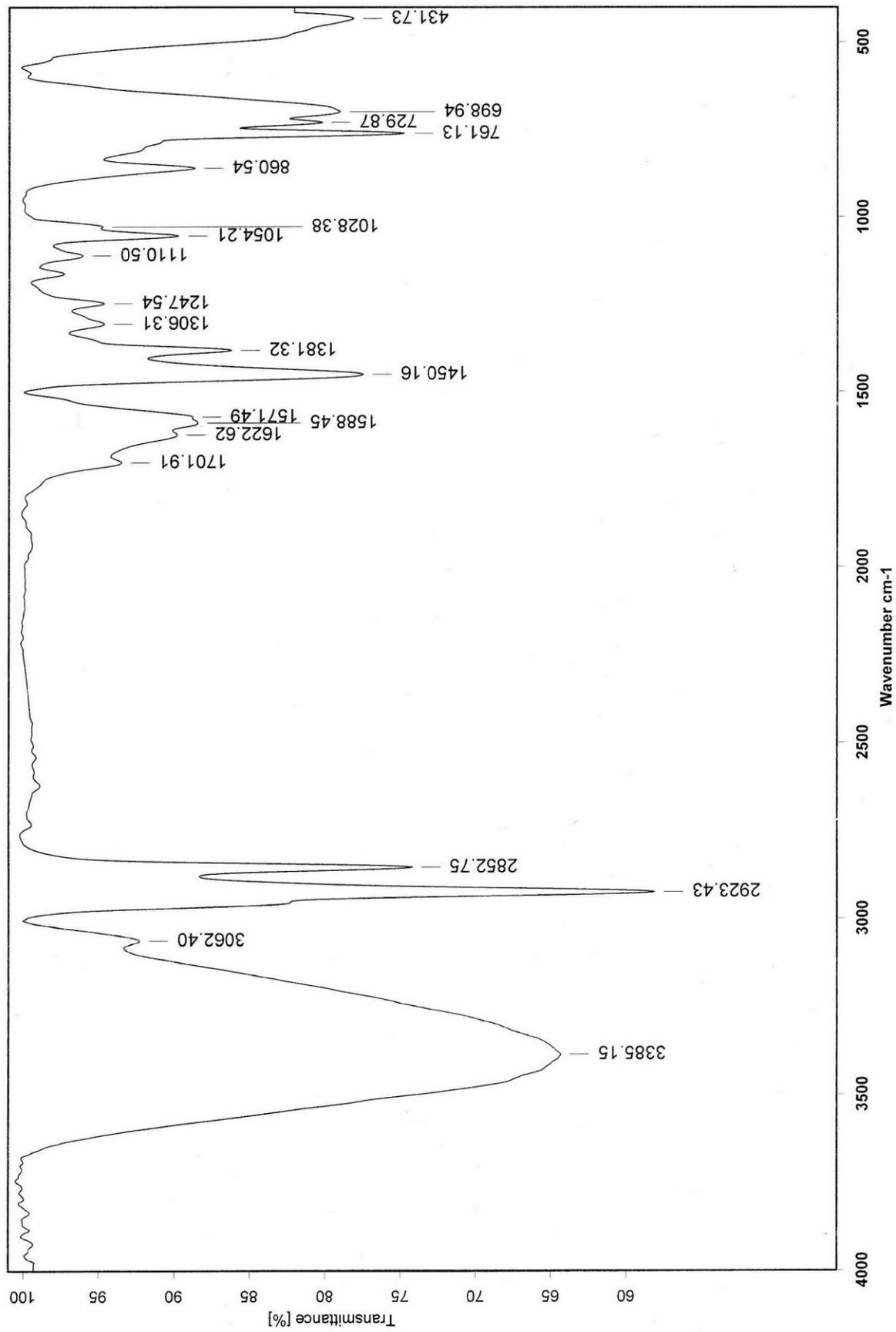


Figura 8.3. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la reacción 17.

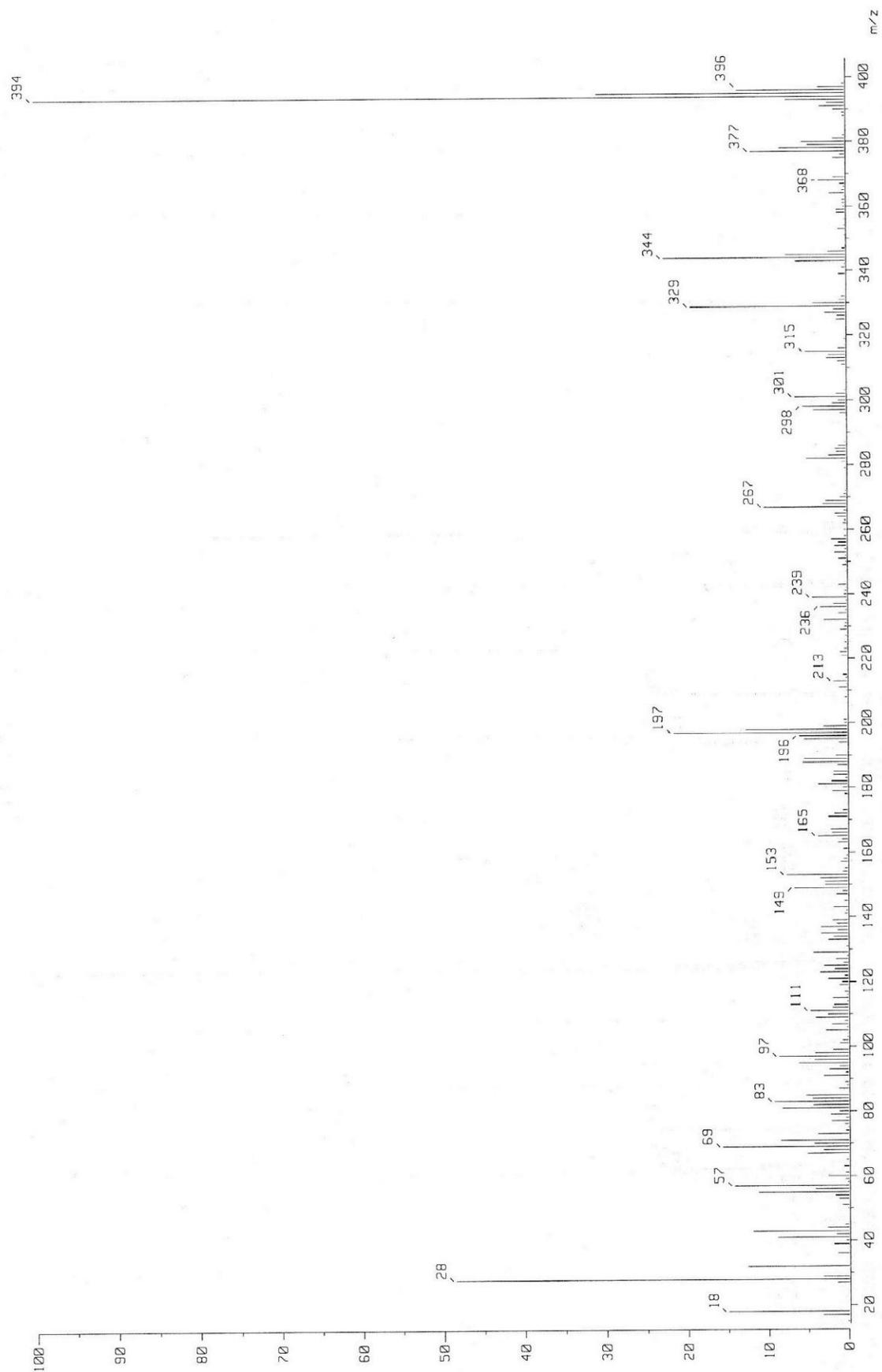


Figura 8.4. Espectro de masas del producto obtenido de la reacción 17.

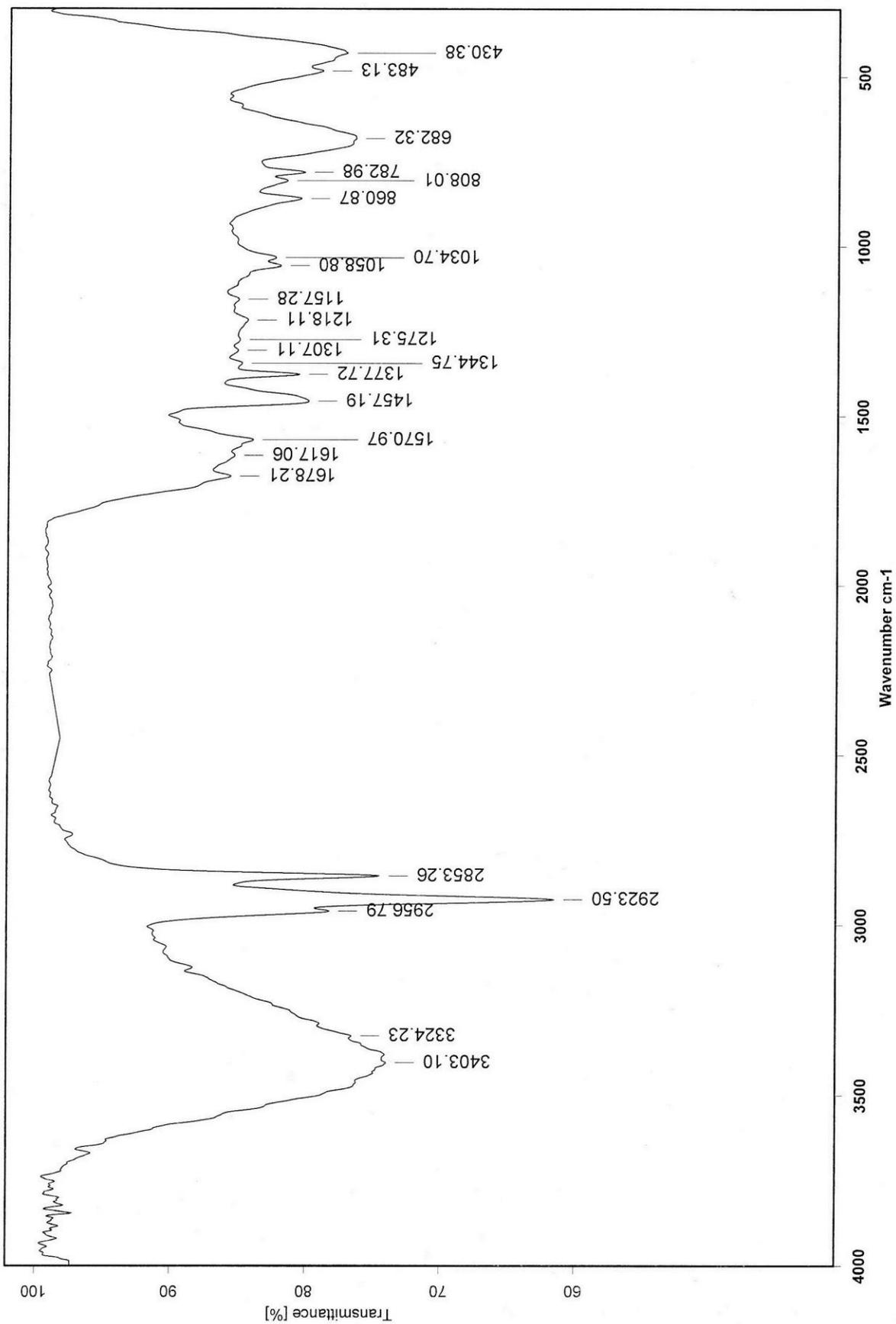


Figura 8.5. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la reacción 18.

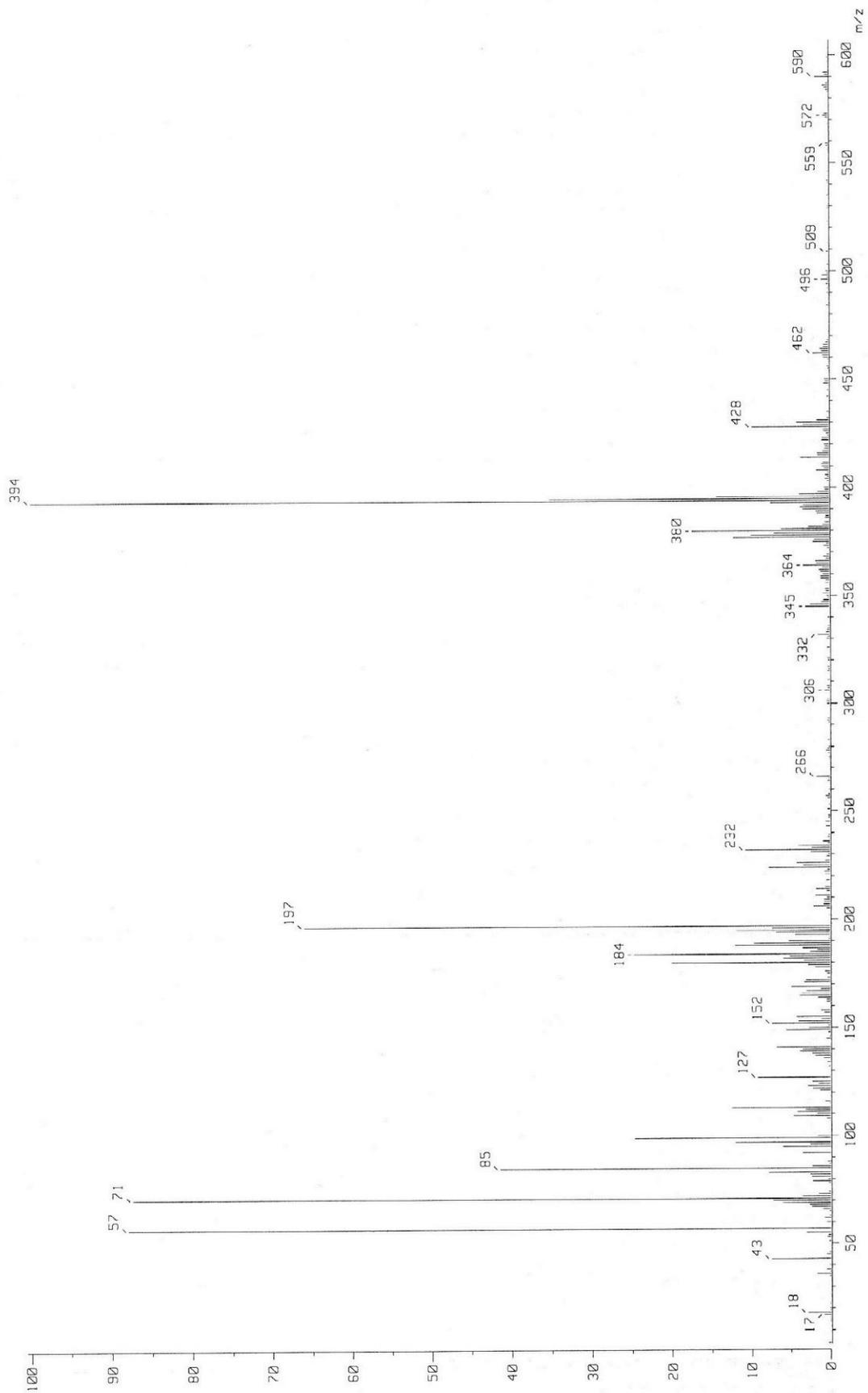


Figura 8.6. Espectro de masas del producto obtenido de la reacción 18.

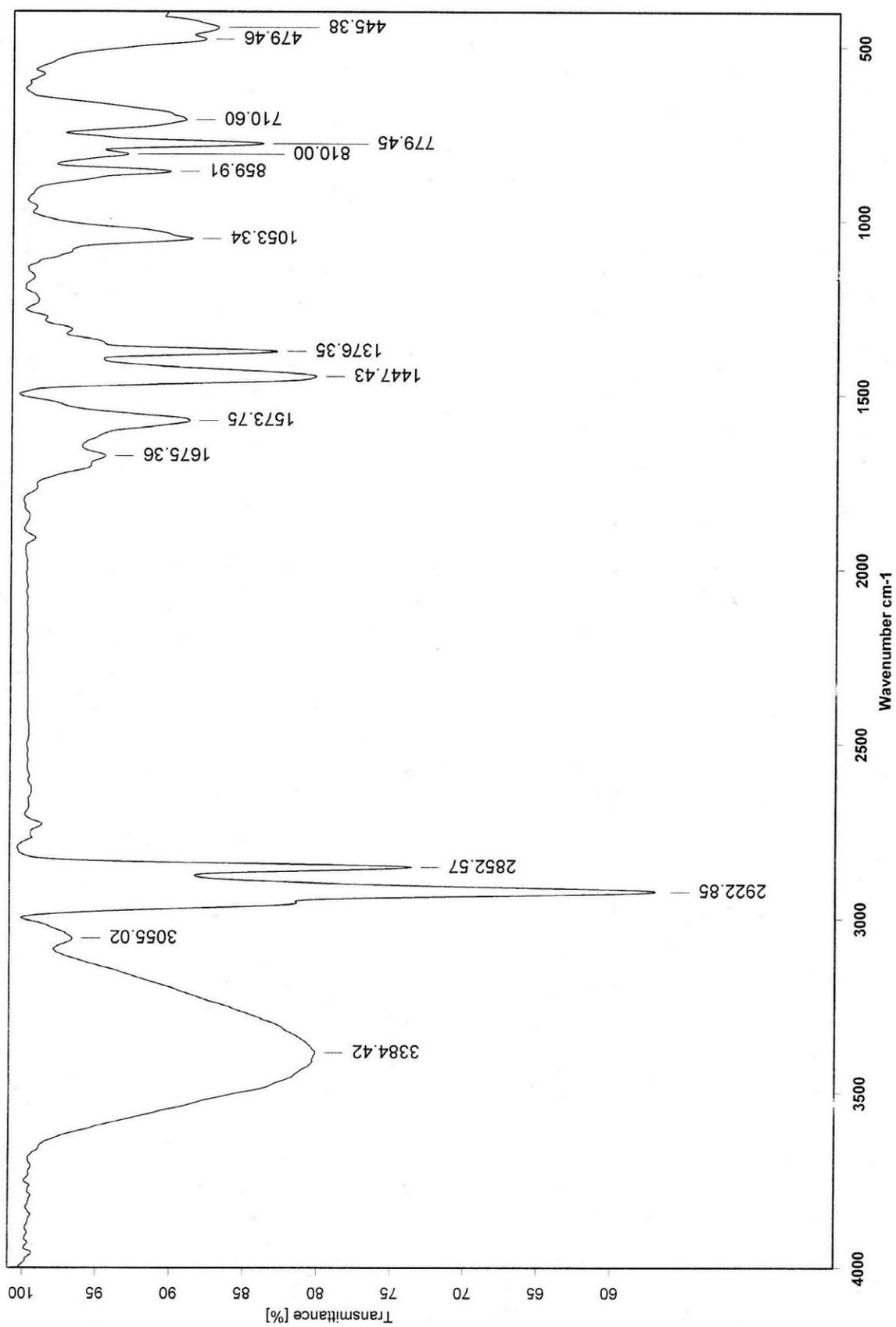


Figura 8.7. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la reacción 19.

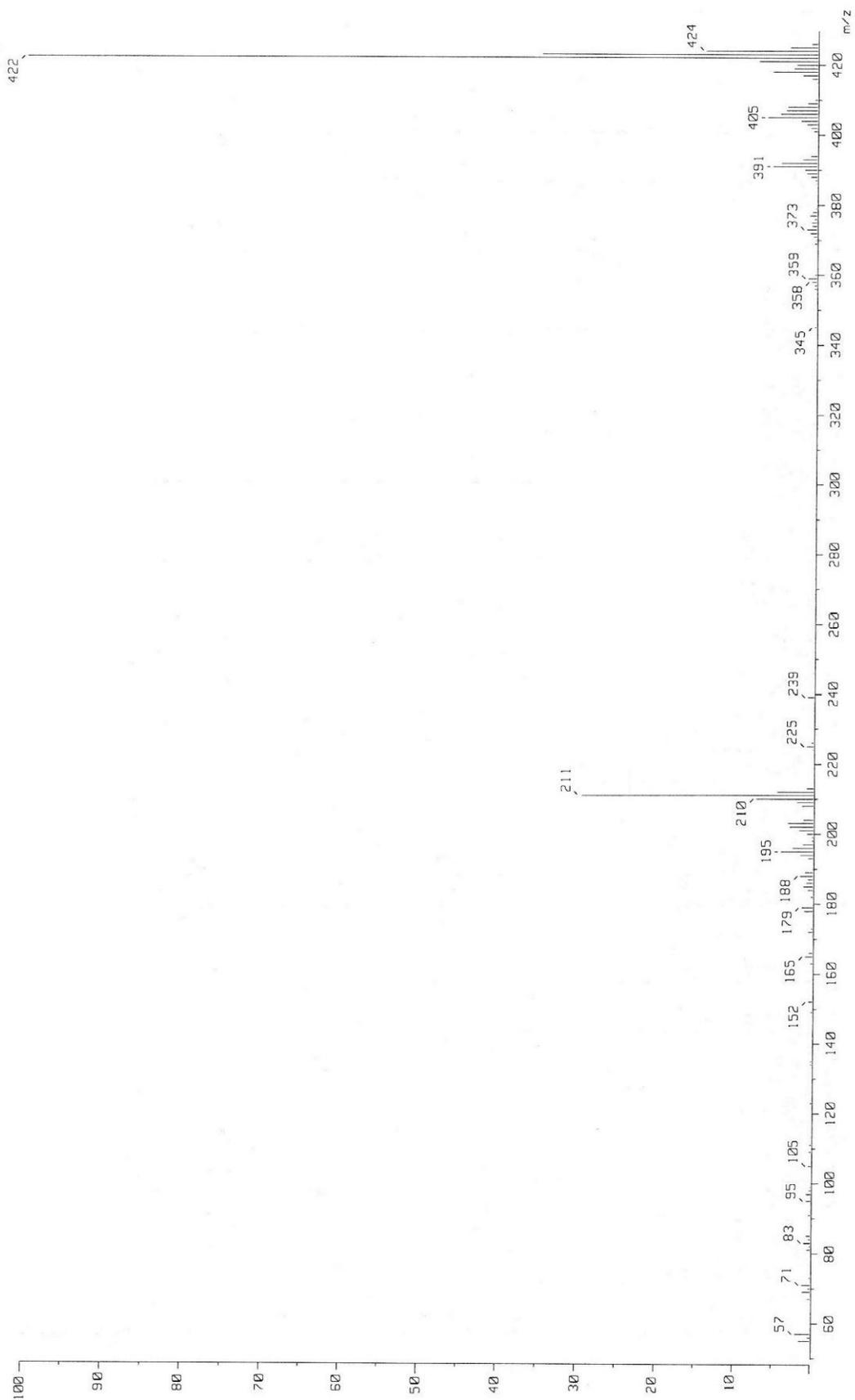


Figura 8.8. Espectro de masas del producto obtenido de la reacción 19.

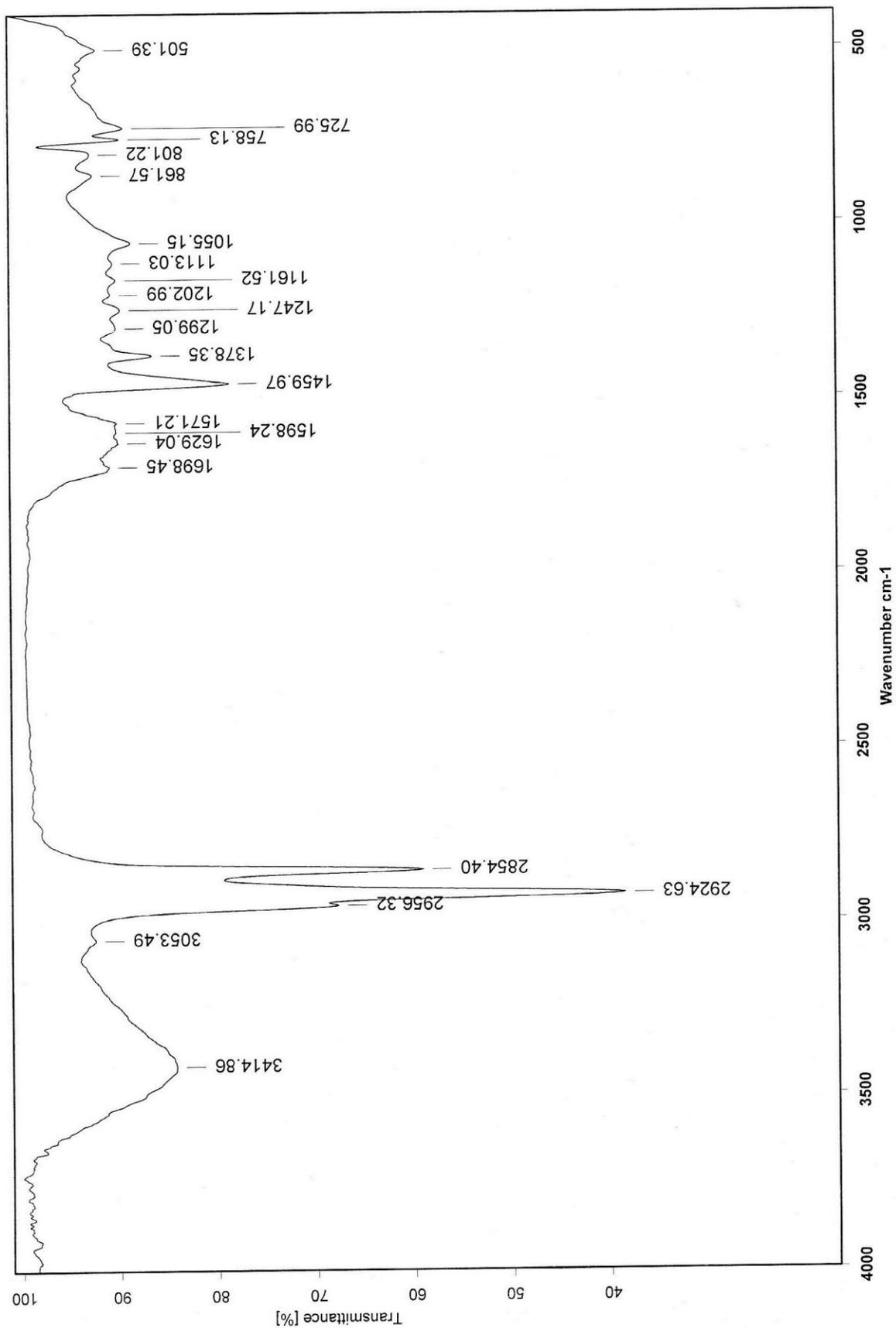


Figura 8.9. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la reacción 20.

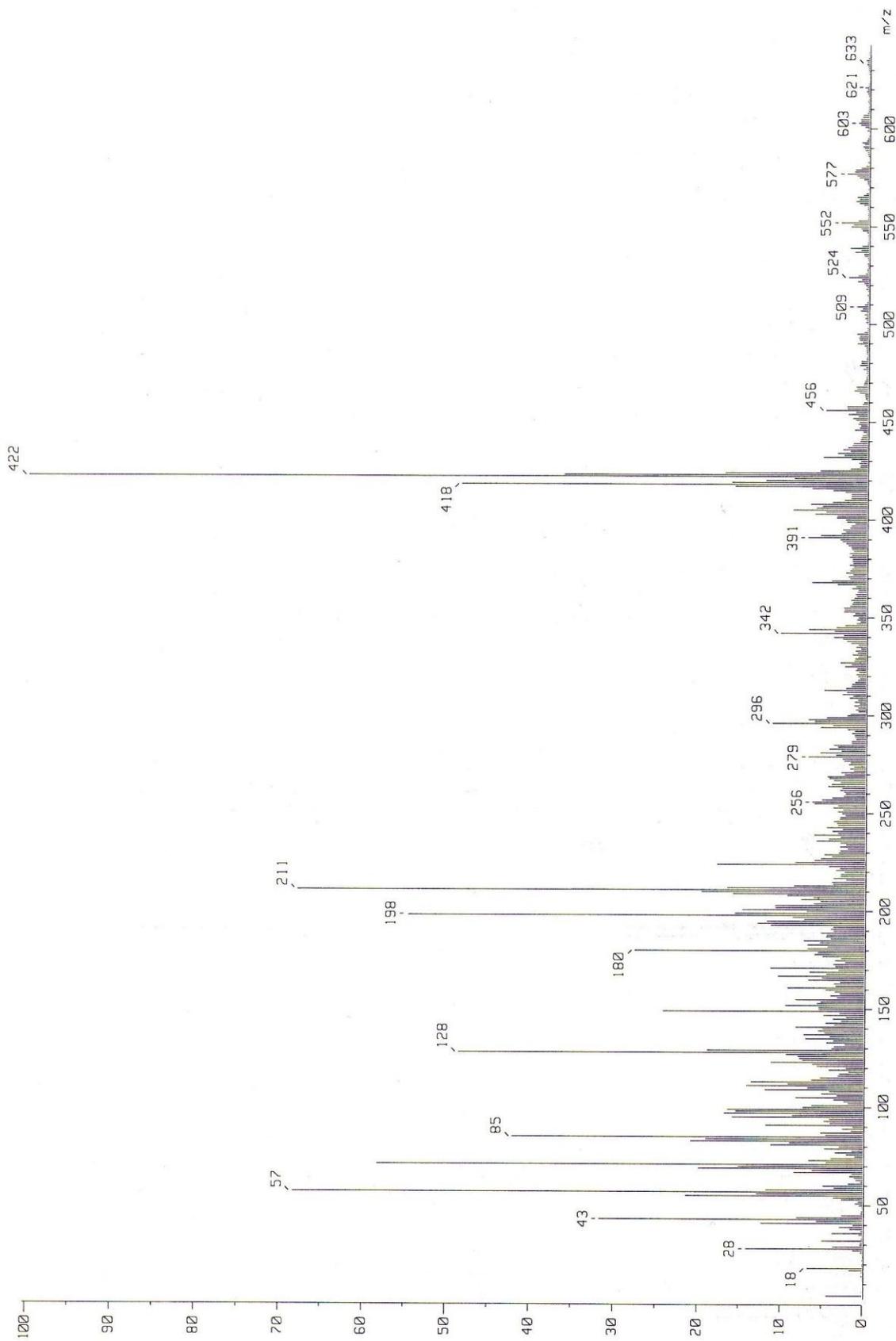


Figura 8.10. Espectro de masas del producto obtenido de la reacción 20.

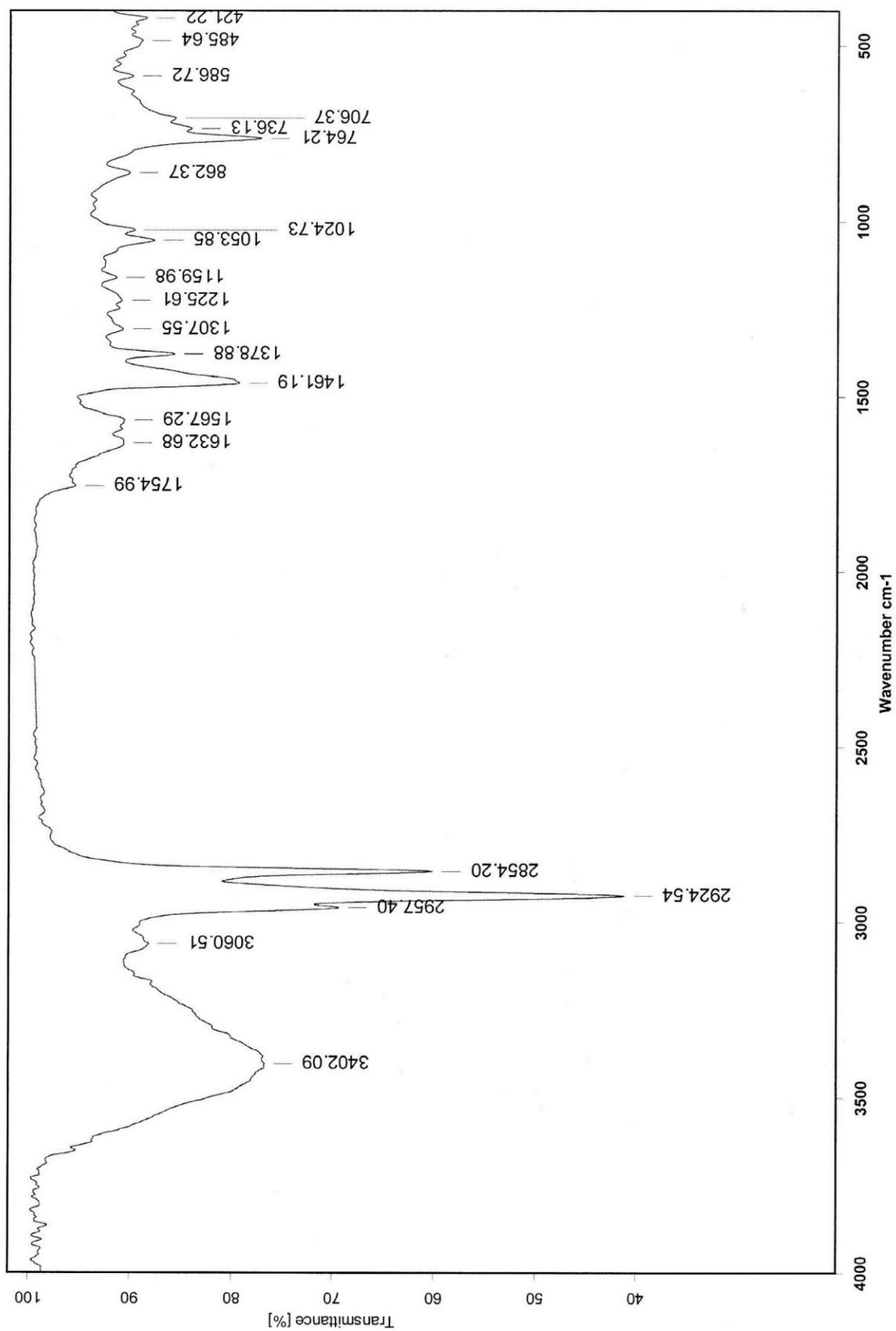


Figura 8.11. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la reacción 21.

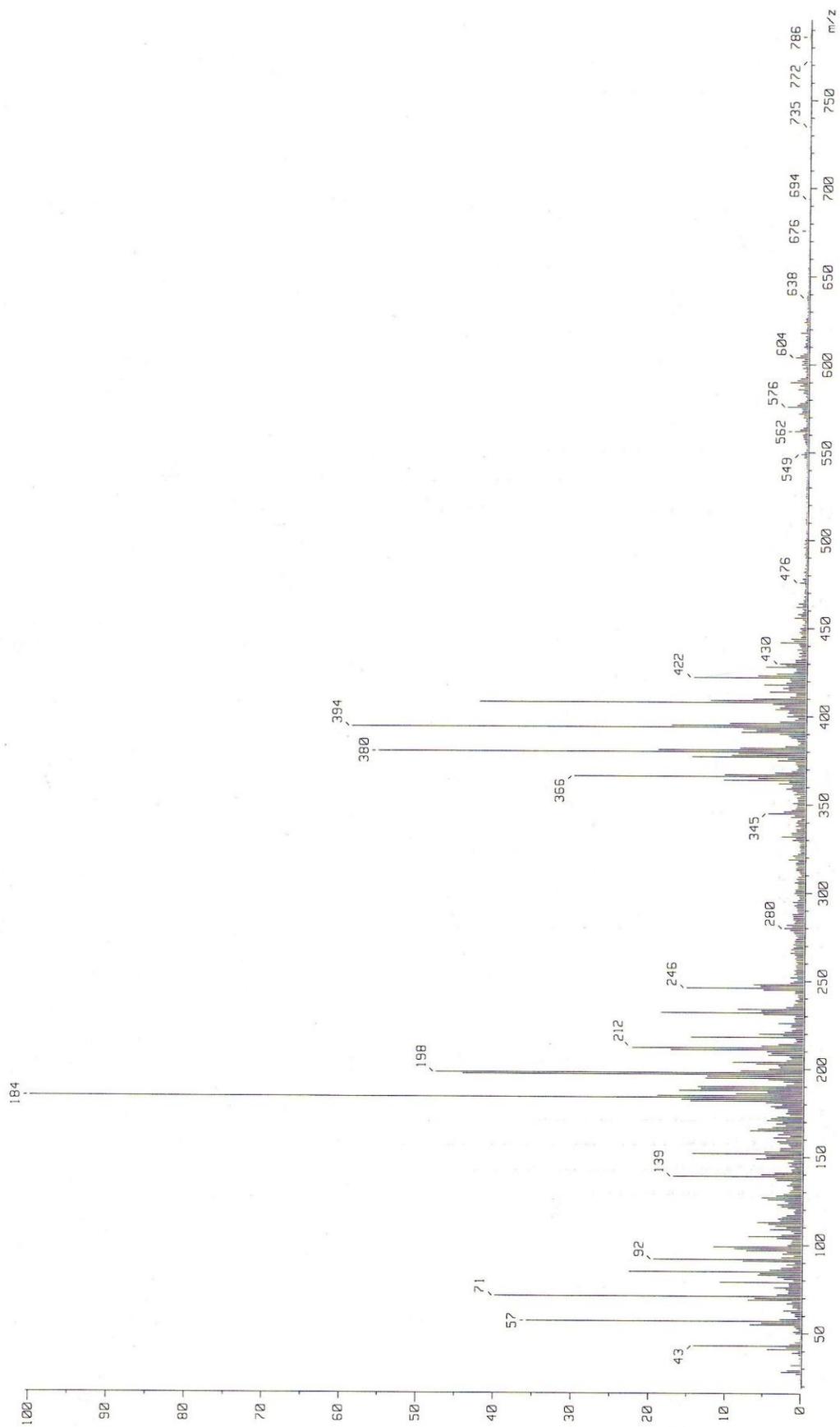


Figura 8.12. Espectro de masas del producto obtenido de la reacción 21.

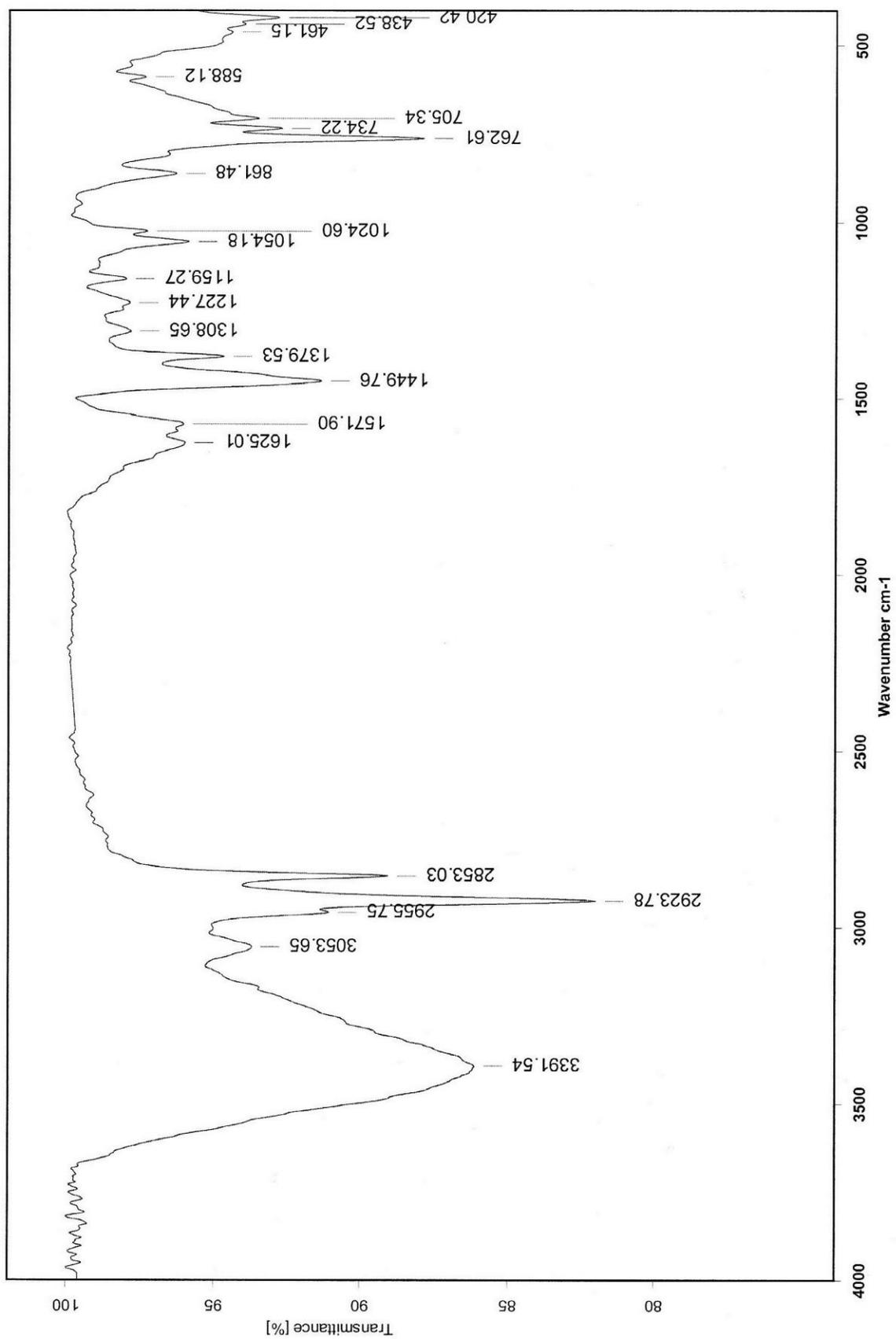


Figura 8.13. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la reacción 22.

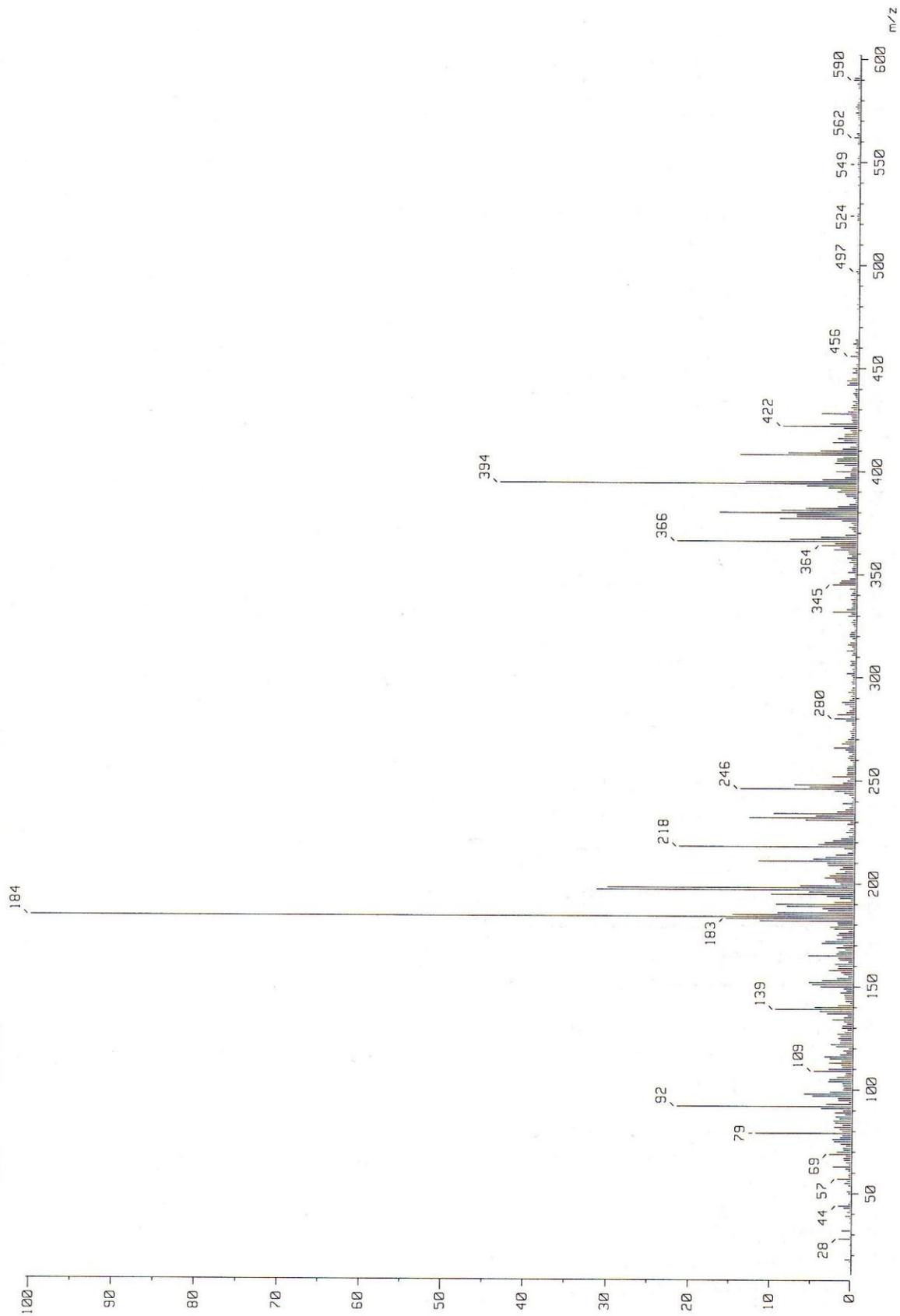


Figura 8.14. Espectro de masas del producto obtenido de la reacción 22.

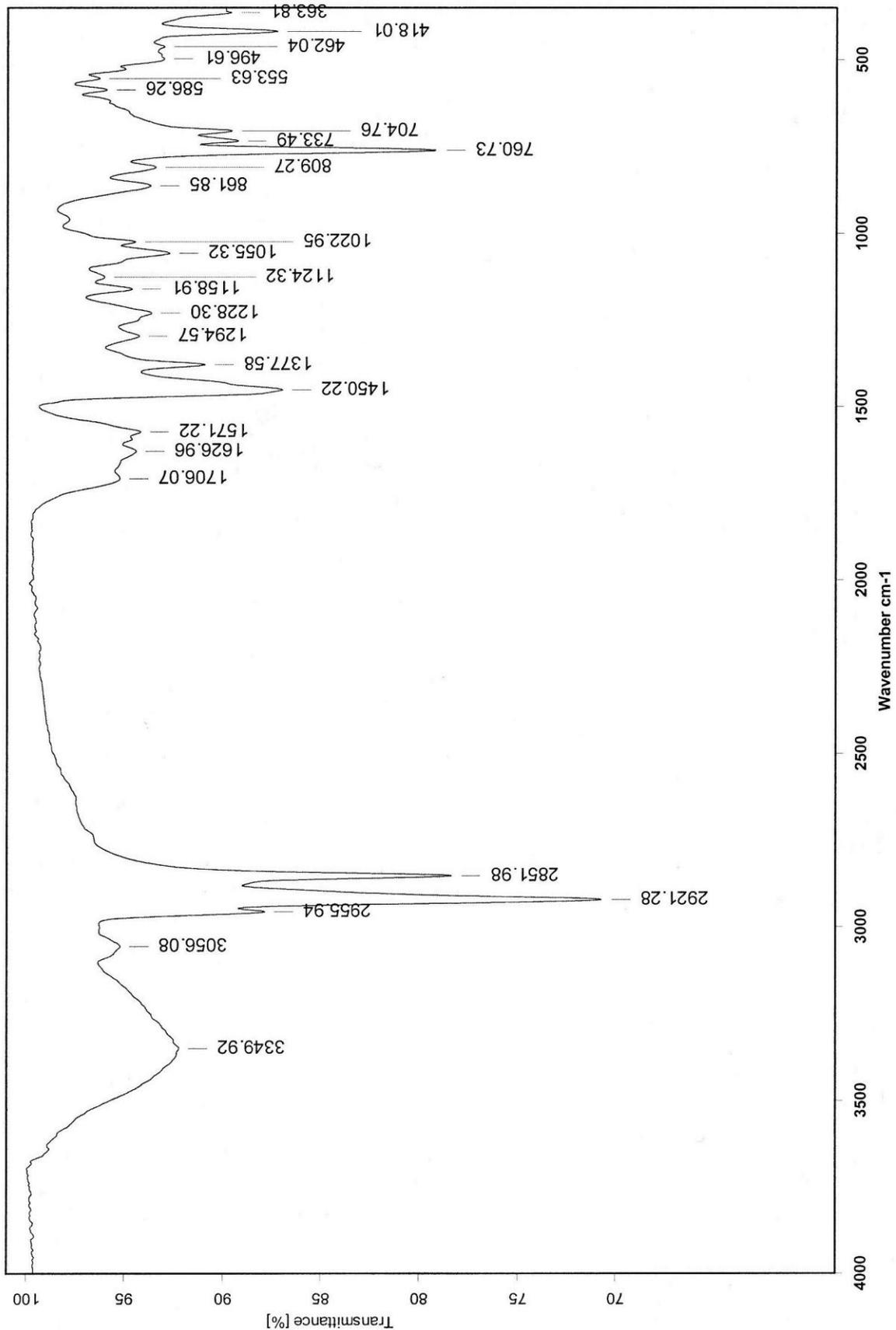


Figura 8.15. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la reacción 23.

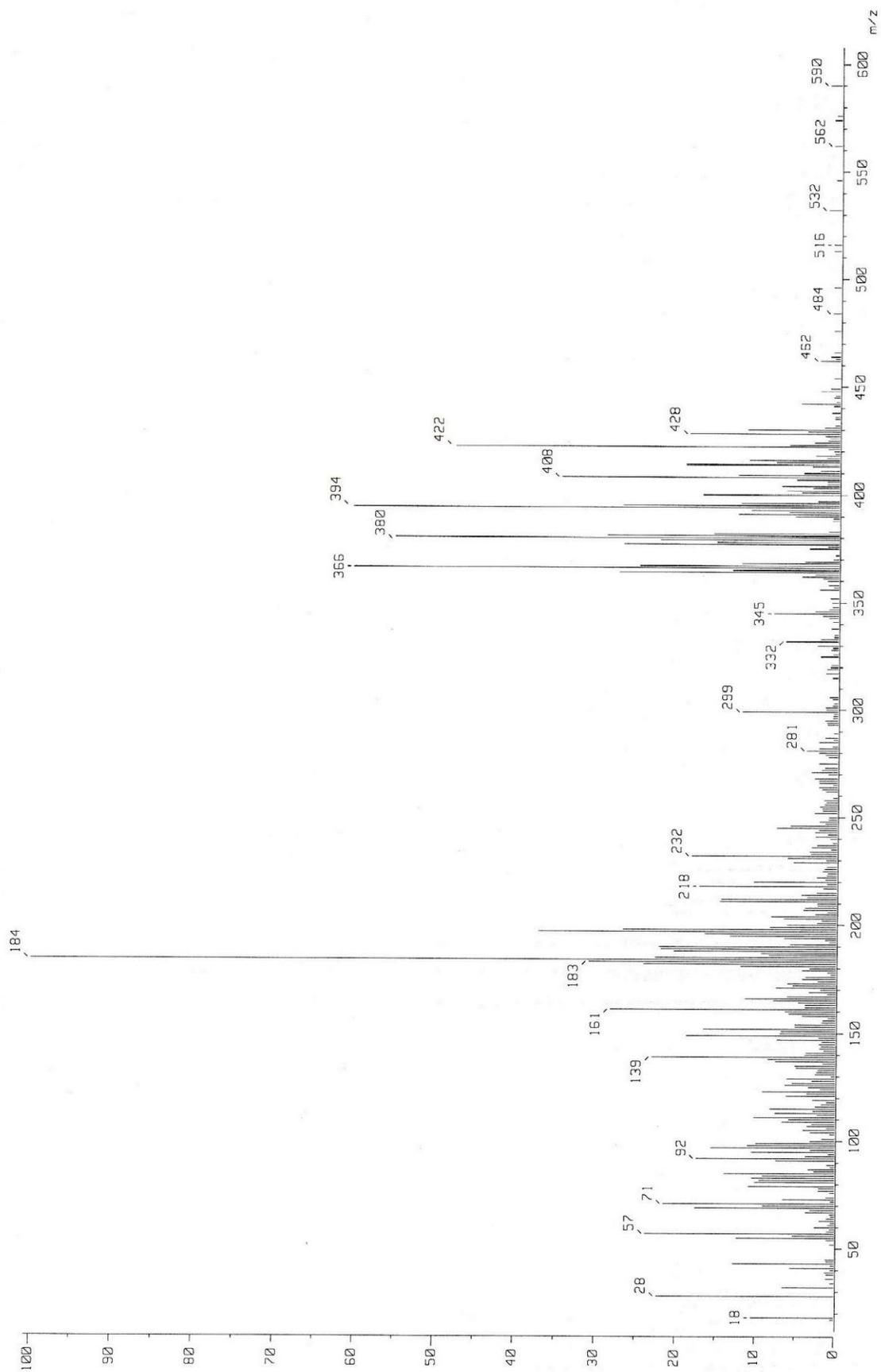


Figura 8.16. Espectro de masas del producto obtenido de la reacción 23.