



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DIBENZOTIOFENOS EN UN  
PROCESO CONTINUO DE ODS CON CATALIZADORES DE MO

*TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE*  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA  
EDGAR ZAVALA SORIANO

MÉXICO, D.F.

AÑO 2013





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: GUZMÁN DE LAS CASAS CARLOS**

**VOCAL: Profesor: CEDEÑO CAERO LUIS**

**SECRETARIO: Profesor: CUEVAS GARCÍA ROGELIO**

**1er. SUPLENTE: Profesor: CASTILLO VILLALÓN PERLA YOLANDA**

**2° SUPLENTE: Profesor: KLIMOVA BERESTNEVA TATIANA E.**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:  
UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS “*UNICAT*”  
CONJUNTO E  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**ASESOR DEL TEMA:**

**SUSTENTANTE (S):**

---

**DR. LUIS CEDEÑO CAERO**

---

**ZAVALA SORIANO EDGAR**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia y amigos, que incondicionalmente siempre estuvieron conmigo en las buenas y en las malas.

A todos los maestros con los que he tenido el placer de aprender algo de ellos.

Al Dr. Luis Cedeño por sus orientaciones y su infinita paciencia.

Quisiera expresar mi agradecimiento al proyecto DGAPA IN116611 por el financiamiento para la realización de la investigación.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme formarme como un profesional y por la oportunidad de ser parte de ella.

Finalmente agradezco a la vida por darme salud, buenos amigos y una familia única.

***El triunfo del verdadero hombre surge de las cenizas del error. (Pablo Neruda)***

## Abreviaturas utilizadas

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| Å                             | Angstrom   |
| cm                            | Centímetros  |
| BT                            | Benzotiofeno   |
| DBT                           | Dibenzotiofeno   |
| DBTs                          | El dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno.  |
| DRX                           | Difracción de rayos X  |
| g                             | Gramo  |
| h                             | Hora   |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Peróxido de hidrógeno  |
| HDS                           | hidrodesulfuración   |
| MeCN                          | Acetonitrilo   |
| mL                            | Mililitro  |
| Mo                            | Molibdeno  |
| Mo12H                         | Catalizador de óxido de molibdeno al 12% en peso de fase activa, preparado por el método de impregnación húmeda. |
| Mo12S                         | Catalizador de óxido de molibdeno al 12% en peso de fase activa, preparado por el método de impregnación seca.   |
| Mo5H                          | Catalizador de óxido de molibdeno al 5% en peso de fase activa, preparado por el método de impregnación húmeda.  |
| °C                            | Celsius  |
| ODS                           | Desulfuración oxidativa  |
| r.p.m                         | Revoluciones por minuto  |
| SEM-EDX                       | Microscopia electrónica de barrido   |
| TBHP                          | Ter-butil hidroperóxido  |
| TCD                           | Detector de conductividad térmica  |
| TPR                           | Reducción a temperatura programada   |
| 4,6-MDBT                      | 4,6-dimetil dibenzotiofeno   |
| 4-MDBT                        | 4-metil dibenzotiofeno   |



---

# ÍNDICE

---

|   |           |
|---|-----------|
| Resumen.....  | 1         |
| <b>CAPITULO I</b>   |           |
| Introducción.....   | 3         |
| <b>CAPITULO II</b>  |           |
| <b>ANTECEDENTES.....</b>  | <b>7</b>  |
| 2.1.- <i>Desulfuración Oxidativa (ODS).....</i>   | <i>7</i>  |
| 2.2.- <i>Reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos en ODS.....</i>                        | <i>10</i> |
| 2.2.1.- <i>Mecanismo.....</i>   | <i>11</i> |
| 2.3.- <i>Peróxido de hidrógeno.....</i>   | <i>12</i> |
| 2.3.1.- <i>Descomposición térmica y catalítica del peróxido de hidrógeno.....</i>               | <i>13</i> |
| 2.4.- <i>Clasificación de reactores de laboratorio.....</i>                                     | <i>13</i> |
| 2.4.1.- <i>Operación en estado estacionario.....</i>  | <i>14</i> |
| 2.4.2.- <i>Reactores de lecho fijo con flujo pistón.....</i>                                    | <i>15</i> |
| 2.4.3.- <i>Operación en estado no estacionario.....</i>   | <i>15</i> |
| 2.4.4.- <i>Reactores de lecho fijo (dos fases).....</i>   | <i>16</i> |
| 2.5.- <i>Objetivo General.....</i>  | <i>17</i> |
| 2.5.1.- <i>Objetivos específicos.....</i>   | <i>17</i> |
| <b>CAPITULO III</b>   |           |
| <b>DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>   | <b>18</b> |
| 3.1.- <i>Preparación de catalizadores.....</i>  | <i>18</i> |
| 3.2.- <i>Pruebas de actividad de la reacción de ODS en un reactor Intermitente (lotes).....</i> | <i>19</i> |
| 3.2.1.- <i>Sistema de dos fases S-L (catalizador-disolvente de extracción).....</i>             | <i>20</i> |
| 3.2.2.- <i>Sistema de tres fases S-L-L (catalizador-decano-disolvente de extracción).....</i>   | <i>21</i> |
| 3.3.- <i>Pruebas de actividad de la reacción de ODS en un reactor Continuo.....</i>             | <i>22</i> |
| 3.3.1.- <i>Sistema a dos fases S-L mezcla modelo diesel (DBT/MeCN).....</i>                     | <i>23</i> |
| 3.3.2.- <i>Sistema a tres fases S-L-L mezcla modelo diesel (DBTs/decano).....</i>               | <i>23</i> |



## CAPITULO IV

|   |    |
|---|----|
| <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....   | 26 |
| 4.1.-Resultados de la caracterización de los catalizadores .....  | 26 |
| 4.1.1.-Reducción a temperatura programada (TPR).....  | 26 |
| 4.1.2.- SEM / EDX.....  | 30 |
| 4.1.3.- Difracción de rayos x (DRX).....  | 32 |
| 4.2.- Resultados de la actividad catalítica.....  | 32 |
| 4.3.- Resultados de la actividad catalítica en el reactor Intermitente.....   | 34 |
| 4.3.1.- Efecto del agente oxidante en la reacción ODS.....  | 34 |
| 4.3.2.- Selección del mejor catalizador.....  | 35 |
| 4.4.- Resultados de la actividad catalítica en el reactor empacado.....   | 36 |
| 4.4.1.- Selección del mejor catalizador para el reactor empacado.....   | 37 |
| 4.4.2.-Catalizador en polvo.....  | 39 |
| 4.4.3.-Catalizador regenerado.....  | 41 |
| 4.4.4.-Pruebas de actividad en el reactor empacado, en un sistema de tres<br>fases.....                               | 44 |
| 4.5.- Descomposición del agente oxidante.....   | 46 |
| <b>CONCLUSIONES</b> .....   | 49 |
| <b>REFERENCIAS</b> .....  | 51 |
| <b>ANEXO</b>  |    |
| A.1.- Pruebas de ODS en el reactor empacado: flujos, espacio velocidad (WHSV)<br>y resultados de las yodometrías..... | 51 |
| A.2.- Técnicas de valoración.....   | 58 |
| A.2.1.- Permanganometría.....   | 58 |
| A.2.2.-Yodometría.....  | 59 |
| A.3.-Características de los reactivos.....  | 61 |
| A.4.-Cromatografía de gases.....  | 66 |



---

# RESUMEN

---

El objetivo fundamental de este trabajo, fue el estudio de la reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos presentes en una mezcla modelo diesel, en un proceso continuo con catalizadores de molibdeno y en presencia de un agente oxidante, para la eliminación de los compuestos dibenzotiofénicos mediante su oxidación en sus respectivas sulfonas

Se sintetizaron catalizadores con una fase activa de óxido de Mo con cargas del 5 y 12% en peso. El catalizador con carga del 12% se preparó por dos diferentes técnicas: impregnación húmeda y seca. Los catalizadores se caracterizaron por técnicas de Microscopia electrónica de barrido, Reducción a temperatura programada y Difracción de rayos x en polvo.

Se usaron dos mezclas modelo diesel: la primera mezcla estaba compuesta por el disolvente de extracción MeCN que tenía disueltos los compuestos organoazufrados: dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno. La segunda mezcla de diesel modelo estaba compuesta por decano que tenía disuelto los mismos compuestos organoazufrados, que estos compuestos son los más refractarios para la reacción de HDS.

La actividad catalítica se evaluó en un reactor intermitente, al reaccionar los compuestos organoazufrados presentes en las mezclas modelo diesel en presencia de un agente oxidante ( $H_2O_2$  ó ter-Butil hidroperóxido): en dos fases (MeCN / catalizador) y en tres fases (decano / MeCN / catalizador). Las pruebas del reactor continuo se llevaron a cabo en dos y tres fases, el catalizador se utilizó en semiesferas y en polvo. Las condiciones de reacción fueron 60 °C y presión atmosférica. La identificación de los compuestos organoazufrados y el de sus respectivas sulfonas, se llevó a cabo por medio de cromatografía de gases. El





seguimiento del consumo de oxidante se realizó por medio de una técnica de valoración redox (yodometría o permanganometría).

Con los resultados obtenidos del reactor intermitente se pudo apreciar que el oxidante que tuvo una mayor producción de sulfonas fue, el peróxido de hidrógeno, además de que el catalizador más activo fue el Mo12H para las reacciones en dos y tres fases en el reactor intermitente.

Los resultados obtenidos en el reactor tubular mostraron que el catalizador más activo en producción de sulfonas, fue el Mo12S para las reacciones de dos y tres fases, además se logró que en la mayoría de los experimentos se operaran en régimen permanente.



# CAPITULO I

---

## INTRODUCCIÓN

---

El nuevo reto para las refinerías en todo el mundo es la obtención de combustibles para transporte ultra bajos en compuestos organoazufrados, para reducir las emisiones de  $\text{SO}_2$  en busca de mejorar la calidad del aire. La tendencia mundial en cuanto a las restricciones en el contenido de azufre de los combustibles va en aumento, en especial en los países desarrollados, por lo que los métodos convencionales de desulfuración (Hidrodeshulfuración) se ven superados por los límites impuestos en el contenido de azufre en los combustibles para transporte. Con el fin de obtener combustibles ultra bajos de azufre, es necesario buscar alternativas que replacen ó complementen el proceso de hidrodeshulfuración.

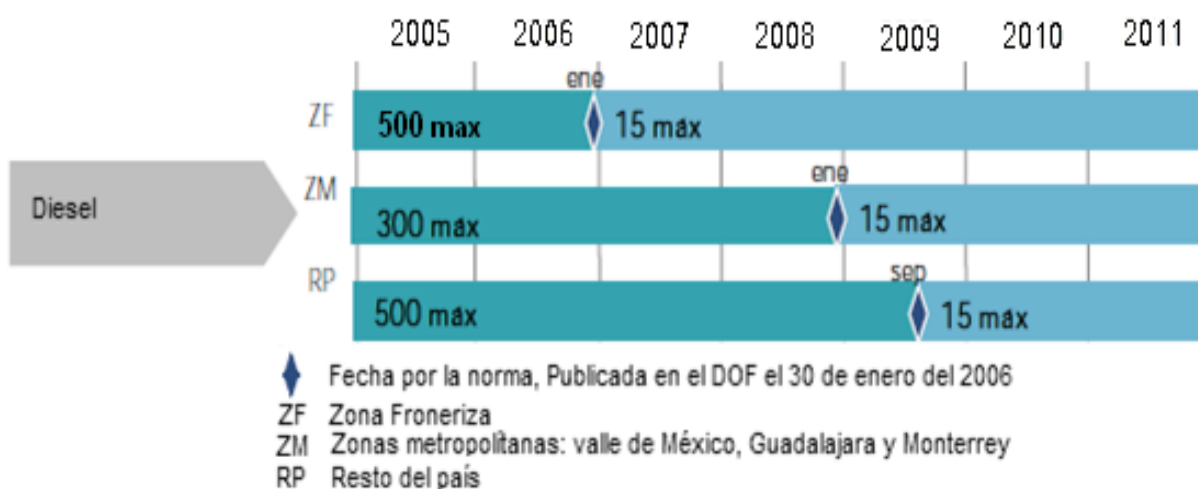
En las últimas décadas ha tomado una gran importancia la regulación de las emisiones de dióxido de azufre proveniente de refinerías y vehículos de transporte. Esto ha derivado en restricciones ambientales más severas con respecto a la calidad de los combustibles para transporte. Teniendo en cuenta que la eliminación del azufre en los combustibles de transporte sólo se puede lograr en las refinerías.

El  $\text{SO}_2$  es generado por combustión de hidrocarburos azufrados presentes en el combustible, siendo estos compuestos de la familia del tiofeno y mercaptanos. El  $\text{SO}_2$  es un gas tóxico, incoloro y altamente irritante. Su oxidación produce  $\text{SO}_3$ , el cuál es precursor del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La presencia de óxidos de azufre en la atmósfera es una de las principales causas de la lluvia ácida.



Con la necesidad de alcanzar las regulaciones ambientales se han tenido que crear nuevos equipos, catalizadores y buscar nuevas tecnologías con el fin de la obtención de combustibles limpios. Toda esta inversión es necesaria si se considera que alrededor de un 73% de la producción de las refinerías en México está destinado a la gasolina y diesel y 80% en resto del mundo.

En México la norma oficial NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, ESPECIFICACIONES DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL, es la que determina el contenido máximo permitido de azufre en los combustibles fósiles de transporte. La figura 1 muestra la normatividad aplicada en México, respecto al contenido de azufre en diesel.



**Figura 1:** Especificaciones de contenido promedio/máximo de azufre (ppm) en diesel en México.

La United Nations Environment Program (UNEP) indica que México adoptó 15 ppm de azufre en diesel a nivel nacional como fecha objetivo 2009. Sin embargo PEMEX no cumplió con el objetivo fijado en el tiempo. El combustible con 15 ppm sólo está disponible en la franja de la frontera de Estados Unidos y en las 3 mayores zonas metropolitanas (ciudad de México, Monterrey y Guadalajara) y en el resto del país a 500 ppm de azufre con planes de alcanzar las 50 ppm en el 2015.



El Hidrotratamiento es el nombre genérico a una serie de procesos utilizados en las refinerías y petroquímicas para limpiar las fracciones de petróleo de diferentes tipos de contaminantes: azufre, nitrógeno, oxígeno y metales. Además el hidrotratamiento convierte olefinas y aromáticos en compuestos saturados.

El proceso para la eliminación del azufre es llamado hidrodesulfuración (HDS), el cual consiste en las reacciones químicas de los compuestos azufrados con el hidrógeno y el catalizador. Ellos producen  $H_2S$  el cual debe ser retirado del proceso, ya que es un inhibidor de las reacciones de desulfurización.

Los compuestos organoazufrados que permanecen en el diesel con menos de 500 ppm de azufre, son el dibenzotiofenos y los dibenzotiofenos sustituidos en las posiciones 4 y 6. Su orden de reactividad en HDS es:  $DBT > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$  (Song. 2003). Para reducir el contenido de azufre a 15 ppm, mediante la HDS convencional, se tendría que aumentar la temperatura y presión del proceso además de requerir catalizadores más activos e hidrógeno con mayor pureza.

Varios procesos se han estudiado con el fin de eliminar el azufre de los combustibles. Entre estas opciones se encuentra la ODS, se considera un proceso posterior a la HDS para obtener una desulfuración profunda. La ODS tiene una gran ventaja sobre la HDS, los compuestos organoazufrados que son más difíciles de eliminar por HDS son los más reactivos en la ODS.

El proceso de ODS consiste básicamente en convertir por oxidación los compuestos organoazufrados del tipo tiofénicos y dibenzotiofénicos a sus correspondientes sulfonas por medio de un agente oxidante. Las sulfonas son moléculas con propiedades químicas y físicas diferentes a las moléculas del combustible, por lo que es fácil removerlas del combustible por operaciones de separación tales como: destilación, extracción por disolventes, adsorción y descomposición.



## INTRODUCCIÓN



La ODS tiene varias ventajas sobre la HDS profunda, como condiciones no severas de operación (presión atmosférica y temperatura menor de 80°C), alta selectividad y ausencia de hidrógeno en el proceso.

La mayoría de los procesos de la ODS que usan como oxidante el  $H_2O_2$  están limitados a los reactores intermitentes, por lo que aplicar esta tecnología directamente en las refinerías sería costoso y se necesitaría un gran espacio para poder desulfurar la cantidad de combustible que se procesa en las refinerías. Utilizar un reactor que opere de manera continua, podría permitir el procesar grandes cantidades de combustible bajo en azufre, de una manera más económica.



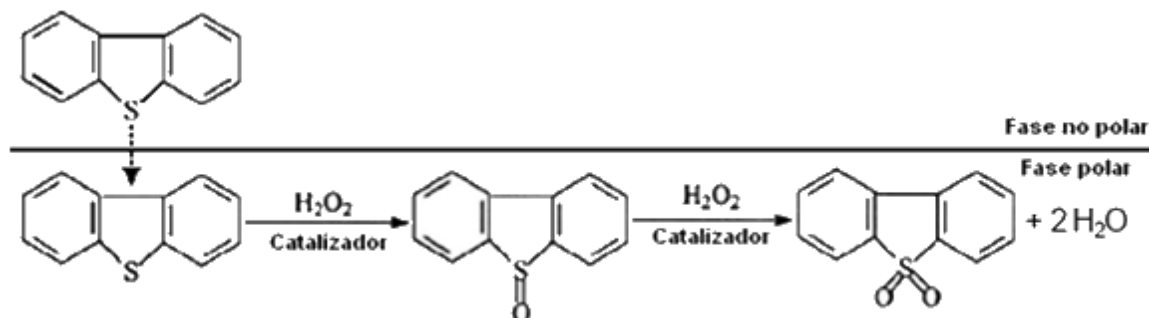
# CAPITULO II

## ANTECEDENTES

*Dentro de este capítulo se plantean los antecedentes que justifican este trabajo. En esta sección se incluye una revisión más profunda acerca de la desulfuración oxidativa y su mecanismo de reacción. Además de una pequeña introducción a los reactores de laboratorio. Finalmente se presentan los objetivos de esta tesis.*

### 2.1.- Desulfuración Oxidativa (ODS).

La ODS básicamente consiste en dos pasos: la oxidación de los compuestos de azufre y la posterior eliminación de los compuestos de azufre ya oxidados. En la etapa de la oxidación, el azufre divalente de los compuestos dibenzotiofénicos reacciona mediante una adición electrofílica de los átomos de oxígeno para obtener su respectivo sulfóxido, para luego volver a sufrir otra adición electrofílica para obtener la sulfona con el azufre hexavalente. La figura 2.1 muestra el esquema de reacción simplificada de la ODS.



**Figura 2.1:** Reacción de oxidación del DBT por Peróxido de Hidrógeno (Ismagilov (2011)).



Los principios del proceso de desulfuración oxidativa son los siguientes: el azufre y el oxígeno tienen una electronegatividad similar, pero la del oxígeno es ligeramente superior, el enlace azufre y carbono casi no tienen polaridad, los sulfuros orgánicos y sus correspondientes compuestos orgánicos tienen naturaleza muy similar, los sulfuros orgánicos e hidrocarburos casi no tienen ninguna diferencia de solubilidad en un disolvente polar. Por el contrario, la solubilidad de los compuestos orgánicos que contienen oxígeno en disolventes polares, es mayor que sus compuestos orgánicos correspondientes. Como resultado, cuando los átomos de oxígeno se enlazan a los átomos de azufre de los compuestos de tiofeno, habrá un aumento significativo de la solubilidad del azufre en disolventes polares. Además, en comparación con los átomos de oxígeno, los átomos de azufre tienen orbitales *d*, lo que hace que el azufre orgánico puede ser fácilmente oxidado a sulfóxido y sulfona. El enlace de los átomos de oxígeno a los átomos de azufre de los compuestos orgánicos de azufre puede aumentar el dipolo, aumentando así su solubilidad en disolventes polares.

La oxidación de los compuestos organoazufrados se puede llevar a cabo por diversos caminos, como la utilización de diferentes agentes oxidantes por ejemplo: peróxido de hidrógeno, *ter*butil hidroperóxido, oxígeno, ozono, perácidos, peróxidos orgánicos, etc. Siendo el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> el que más ha destacado en los últimos años, esto debido a que el único subproducto de la reacción de oxidación es el agua, además que es barato y es fácil de conseguir. Sin embargo debido a la insolubilidad del peróxido de hidrógeno con los hidrocarburos, hace que sólo se lleve a cabo la oxidación en la interface (acuosa-hidrocarburo-catalizador). Usando un solvente orgánico para extraer los compuestos organoazufrados a una fase polar, es uno de los caminos para superar los problemas de la solubilidad de peróxido de hidrógeno.

En los estudios realizados por Hulea y col. (2001) sobre ODS en sistemas de dos fases sólido-líquido (S-L) (catalizador(S), fase homogénea de solvente orgánico y substrato de peróxido de hidrógeno (L)) y sistemas de tres fases sólido-líquido-



líquido (S-L-L) (catalizador(S), fase orgánica (L), fase polar (L)), en presencia de diferentes solventes como: acetonitrilo, metanol y etanol, mostró que los diferentes disolventes tienen efectos importantes sobre el resultado de la reacción, es decir, sobre los rendimientos, los subproductos, en la cinética de reacción y en la formación de subproductos. Aun que estos efectos dependen de los catalizadores y de la naturaleza de los sustratos.

Gómez y col. (2006) estudiaron el proceso de la ODS de compuestos dibenzotiofénicos, en presencia de un disolvente de extracción y con un catalizador sólido, el cual se llevó a cabo en dos pasos básicamente; primero se extraen los compuestos de azufre a la fase más polar y posteriormente se oxidan a sus correspondientes sulfonas, conforme al siguiente esquema de reacción consecutivo.

(CS) = compuestos órgano azufrados



La extracción de los compuestos azufrados se da en los primeros 10 minutos como lo reportan Gómez y col. (2006), por lo que se considera que el paso determinante es la oxidación y no la extracción.

En un intento de simplificar el proceso de la ODS, al usar una fase líquida con un catalizador sólido, utilizando un reactor continuo Wang y col. (2003) estudiaron el keroseno en presencia de catalizadores de óxido de Molibdeno soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , utilizando terbutil hidroperóxido como agente oxidante por ser soluble en el combustible, obteniendo que la reactividad de los compuestos órganoazufrados decrece en el siguiente orden  $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT} > \text{BT}$ . La actividad de la oxidación de cada compuesto de órganoazufrado aumenta al aumentar la relación molar de O/S.

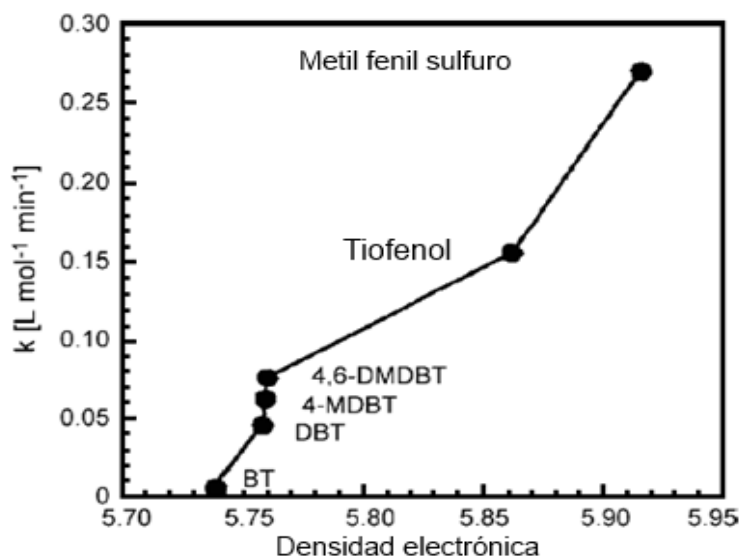




## 2.2.- Reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos en ODS.

Se ha estudiado detalladamente el mecanismo de reacción de oxidación de diferentes compuestos azufrados de diferentes estructuras (BT, DBT y 4,6-DMDBT), utilizando peróxidos como oxidante. Mostrando que la aromaticidad de estas moléculas y la posición de los sustituyentes alquilo tiene un efecto sustancial sobre la cinética de reacción.

La reactividad de los compuestos aromáticos de azufre, se ha encontrado que depende de la posición de los grupos alquilo sobre el DBT. El primer paso de la reacción depende de atacar al complejo peroxo por el átomo de azufre. Por lo tanto, la mayor densidad de electrones, como resultado de la donación de grupos de electrones, desempeñará un papel significativo en la tasa de la reacción de oxidación. Además, la posición de la cadena y de la longitud de la cadena también tiene algún efecto sobre la densidad de electrones de los DBTs. La figura 2.2 muestran la relación entre la constante aparente en la oxidación del modelo de los compuestos de azufre a sus sulfonas correspondientes y la densidad electrónica sobre el átomo de azufre de varios compuestos de azufre.



**Figura 2.2:** Correlación entre la densidad electrónica del átomo de azufre de diferentes compuestos y la constante de reacción (k) para la oxidación del átomo de azufre por el sistema ácido formico-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eika (2008)).



La reactividad de los compuestos azufrados con TBHP y catalizador de  $\text{MoO}_3$  decrecen en este orden: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, independientemente del WHSV y de la temperatura. Se encontró que estos compuestos de azufre tienen valores similares de energía de activación ( $32 \pm 2 \text{ KJmol}^{-1}$ ), esto sugiere que el mecanismo de oxidación es el mismo para ellos (Ismagilov y col. 2011).

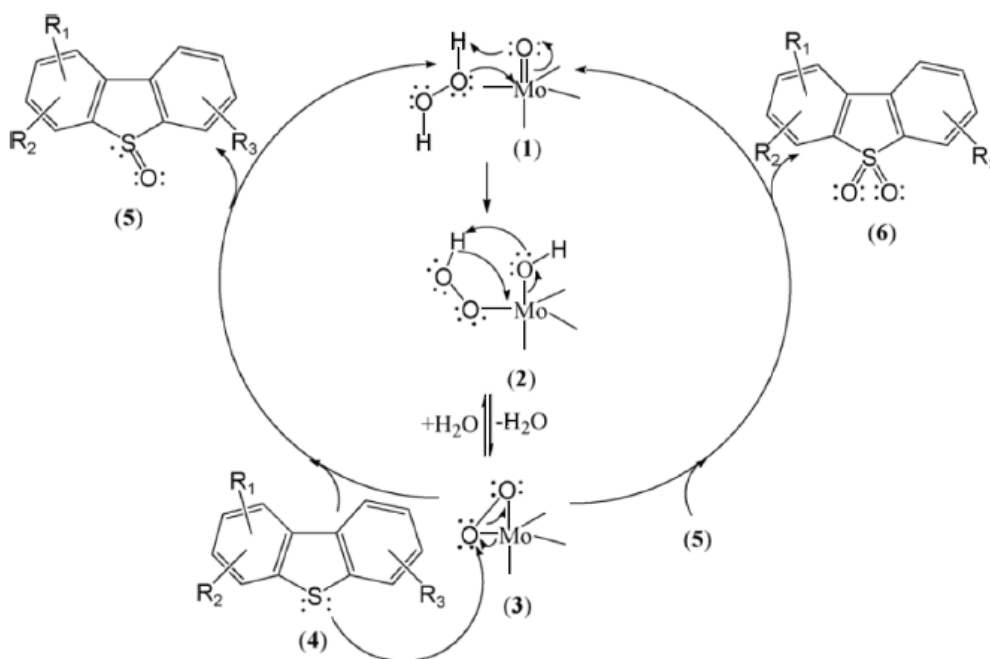
### **2.2.1.- Mecanismo**

El mecanismo de reacción para la ODS usando peróxido de hidrógeno en presencia de catalizadores de óxidos de Mo, W y V. consiste en oxidar los compuestos dibenzotiofénicos por el peróxido de hidrógeno para obtener sulfóxidos y luego sulfonas. En la oxidación de los compuestos de azufre la transferencia del átomo de oxígeno al átomo de azufre, se supone que procede a través de la formación de un complejo de peróxido polarizado y un metal o un peróxido metálico intermediario. El peróxido intermediario se forma por un ataque nucleofílico del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el metal del grupo VI. Los electrones se retiran del radical peroxilo y el carácter electrofílico del oxígeno, del peroxilo aumenta. El compuesto que contiene el azufre se oxida por un ataque nucleofílico del complejo peroxo activo, para formar el sulfóxido y regenerar la especie del metal. A continuación, el sulfóxido sufre una oxidación más por el complejo-peroxo- metal con la formación de la sulfona.

En los estudios realizados por García-Gutiérrez y col. (2008) presentaron el mecanismo de la reacción de ODS con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (en la figura 2.3 se observa el esquema propuesto). La etapa clave de mecanismo propuesto, es la formación del grupo hidroperoxo-molibdato (intermediario (2)). Este último se puede formar por ataque nucleofílico del peróxido de hidrógeno sobre los enlaces de los ligantes-oxo de las especies heptaédrica y octaédrica de molibdeno sobre la superficie de alúmina (1). La especie hidroperoxo-molibdeno (2) experimenta una pérdida irreversible de una molécula de agua para producir la especie monoperoxo (3). Como resultado, el grupo peroxo está activado electrofílicamente por la coordinación de la alta valencia del átomo de molibdeno. De la misma



manera, es posible formar las especies diperoxo. Ambas especies mono- y diperoxo, respectivamente están en equilibrio con las especies heptaédricas y octaédricas de molibdato soportados en alúmina. La oxidación de DBT se racionaliza como un mecanismo que procede por el ataque nucleofílico del átomo de azufre de los compuestos organoazufrados (4) en un grupo peroxo de las especies mono- o diperoxo (3) para formar sulfóxido (5) y una especie regenerada polimolibdato o monoperoxo, respectivamente. Este ataque puede proceder en uno (o ambos) de los grupos peroxo presentes en la especie diperoxo molibdeno. Posteriormente, el sulfóxido (5) sufre una oxidación más, por el peróxido de oxígeno de la especie peroxo de molibdeno (3) para formar sulfona (6).



**Figura 2.3:** Esquema propuesto para la oxidación de compuestos organoazufrados por el sistema MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (García-Gutiérrez, 2008).

### 2.3.- Peróxido de hidrógeno.

Usualmente, en el proceso de la ODS el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es usado como agente oxidante porque es barato, no contamina, no es un corrosivo fuerte y es fácil de conseguir. Sin embargo el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un reactivo bastante lento en ausencia de catalizador. Varios autores como Chen (2006) y Jian (2011). Han descrito el uso de ácidos



orgánicos y de ácidos polioxometálicos y sus sales en solución acuosa como catalizadores, en la oxidación de compuestos orgánicos azufrados a sus correspondientes sulfonas por medio de un agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Por otra parte, se sabe que los catalizadores homogéneos son difíciles de separar de los productos de reacción, y esto limita su reciclaje. Así, la preparación de nuevos catalizadores soportados para la activación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  constituye una de las mejoras más deseables del proceso de ODS.

### **2.3.1.- descomposición térmica y catalítica del peróxido de hidrógeno.**

En la investigación de (*García-Gutiérrez y col. 2008*) sugieren que La descomposición térmica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{O}_2$  en agua es importante en temperaturas superiores a 323 K. La rapidez de descomposición aumenta, con la temperatura en alrededor de 2,3 veces por cada 10 K de aumento. En particular, *Meluzova y Knyazeva (1965)* estudiaron la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ellos encontraron que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se descompone en solución acuosa básica ( $\text{pH} > 5$ ) en el intervalo de 343-373 K, en cambio, a un pH de 12 el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se descompone alrededor de un 50%. Por otra parte, *Aubry y col. (1989)* informó que el  $\text{MoO}_4^{2-}$  reacciona catalíticamente con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solución acuosa básica para formar oxígeno molecular en rendimiento cuantitativo a través de una especie intermediaria el diperoxo-molibdeno ( $\text{MoO}_6^{2-}$ ). A pesar de que esta especie es muy estable por debajo de pH 7, se descompone fácilmente a un pH de 7-13, con un máximo aproximadamente pH 10.5, también se encontró que las mismas especies se descompone más rápido a temperaturas más altas, en torno a 333 K, para dar oxígeno molecular con un alto rendimiento.

### **2.4.- Clasificación de reactores de laboratorio.**

Una clasificación útil para los reactores se muestra en la figura 2.4, sugerido por *Anderson y col (1985)*. Las distinciones entre los reactores se basan en la dependencia de tiempo (estado estacionario vs estado no estacionario), nivel de conversión (integral vs diferencial) y patrón de flujo.



### 2.4.1.- Operación en estado estacionario.

La primera distinción en las operaciones de un reactor, es si la temperatura y las concentraciones en cualquier punto elegido en el reactor no cambian con el tiempo. Si es así, la operación se clasifica como en estado estacionario. Las operaciones en estado estacionario se llevan a cabo en reactores continuos.

Los reactores continuos comúnmente se distinguen por la naturaleza de su patrón de flujo y el manejo del catalizador. La cantidad de catalizador dentro de un reactor continuo es constante con el tiempo. Además, el catalizador puede ser móvil o inmóvil en el reactor. Todos ellos muestran un patrón de flujo que se extiende entre los extremos ideales de flujo de tapón y mezcla perfecta.

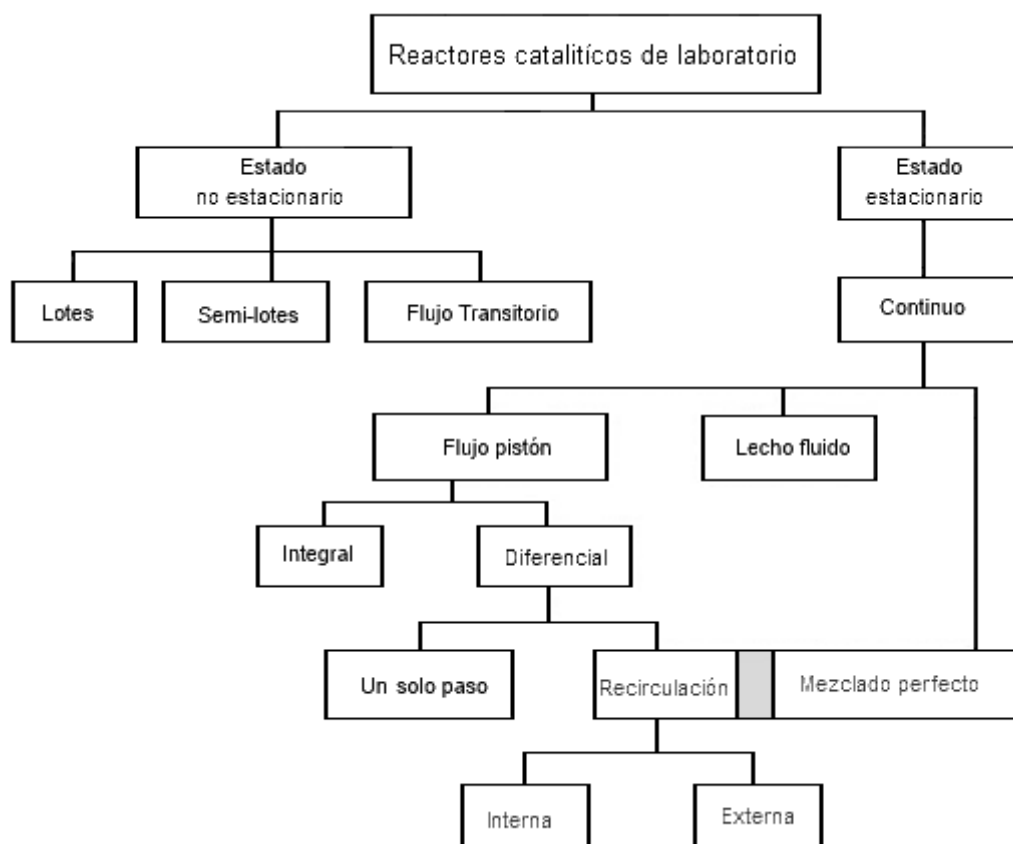


Figura 2.4: Clasificación de reactores de laboratorio.



### **2.4.2.- Reactores tubulares de lecho fijo.**

Esté reactor es un tubo lleno con un catalizador sólido. Cuando los reactivos fluyen a través del reactor en flujo turbulento, el fluido se mueve como tapón o pistón. Esté reactor es comúnmente llamado reactor de flujo pistón (PFR). La condición de flujo turbulento en general, garantiza la ausencia de gradientes de temperatura, velocidad y concentración en dirección radial. El PFR está bien mezclado radialmente y el mezclado axialmente es cero. Una distinción comúnmente hecha entre estos reactores se basa en la magnitud de la conversión por paso sobre el catalizador.

Un reactor generalmente se denomina diferencial cuando la conversión de reactante a través de la cama del catalizador es menos de 5% por paso. En esta condición la rapidez se convierte aproximadamente en linealmente proporcional a la variación en la conversión. Así que la rapidez de reacción puede calcularse directamente a partir del cambio del incremento en la conversión. Si la conversión por paso supera el 5%, el reactor se denomina integral y la rapidez de reacción se obtiene por un análisis más complejo de los datos experimentales. Un típico reactor de lecho fijo de laboratorio es así llamado micro reactor para las operaciones de un sólo paso. Un micro reactor puede ser operado en forma diferencial o integral.

### **2.4.3.- Operación en estado no estacionario.**

Contrariamente a los reactores de régimen permanente, las condiciones en sistemas de estado no estacionario varían con el tiempo. Si es así, el reactor se clasifican como en estado no estacionario. Esta clase reactores discontinuos incluye, reactores semicontinuos y reactores transitorios.

En los reactores discontinuos, el catalizador y todas las especies químicas se cargaron en un recipiente y se lleva a reaccionar como una función de tiempo real, en condiciones específicas de temperatura y presión. El progreso de la reacción se puede medir analizando periódicamente el contenido del recipiente.



#### **2.4.4-. Reactores de lecho fijo (dos fases).**

Los reactores de lecho fijo de laboratorio se pueden utilizar para el sistema de dos fases (gas-sólido o sistemas líquido-sólidos) y para tres fases (gas-líquido-sólido). Operación a flujo pistón. A fin de garantizar un patrón de flujo tapón las siguientes condiciones deben ser cumplidas:

- El diámetro del reactor ( $D$ ) debe ser al menos 10 veces el diámetro de la partícula del catalizador ( $dp$ ) ( $D / dp > 10$ ).
- Para los sistemas gases-sólidos la longitud del lecho del catalizador ( $L$ ) debe ser por lo menos 50 veces el diámetro de partícula ( $L / dp > 50$ ).
- Para sistemas líquido-sólidos, un bajo caudal es común en los reactores de laboratorio, la longitud de la cama del catalizador debería ser de varios cientos de diámetros de la partícula.

El flujo de fluidos a través de un lecho empacado generalmente resulta en un gradiente decreciente de la presión total. Esta puede producir un cambio axial de la presión parcial del reactivo.

El reactor isotérmico. Los gradientes de temperatura dentro del reactor pueden ser eliminados en gran medida mediante el uso de una operación diferencial. En este caso, una pequeña cantidad de catalizador es utilizado con el fin de alcanzar el nivel de conversión baja. Este método de operación permite suponer que a través de una capa fina de cama de catalizador, tanto de la temperatura, la presión y las concentraciones son constantes. En este sentido el reactor diferencial es el reactor más simple de pequeños gradientes. Los principales problemas con este tipo de operación es el análisis de la composición del producto. Por su la naturaleza, el reactor diferencial da un pequeño incremento de conversión, que puede ser difícil de medir para una compleja mezcla multicomponente.

En la práctica, muy a menudo se utilizan las operaciones integrales. La principal dificultad con los reactores integrales es lograr una temperatura uniforme a lo largo



del lecho catalítico. Este problema es particularmente importante con reacciones severamente exotérmicas (o endotérmicas).

Ausencia de gradientes en la interfase (externos). En los sistemas de gas-sólido los gradientes de temperatura entre el gas y la superficie sólida son bastante comunes. La extensión de estos gradientes se puede reducir adecuadamente con la reducción del diámetro de partícula y / o mediante el aumento de la velocidad de flujo. Por el contrario, los gradientes de temperatura son rara vez un factor que controle los sistemas líquido-sólidos.

Los gradientes de concentración en la interfase son muy comunes tanto para los sistemas gas-sólido y líquido-sólido. Como en el caso de los gradientes de temperatura, gradientes de concentración se puede reducir mediante el aumento de la tasa de flujo de los reactivos.

### ***2.5.- Objetivo General.***

El principal objetivo del presente trabajo, es desarrollar un proceso catalítico continuo en la reacción de desulfuración oxidativa para eliminar los compuestos organoazufrados presentes en el diesel.

#### ***2.5.1.- Objetivos específicos.***

- Sintetizar catalizadores de trióxido de molibdeno soportados en alúmina por medio del método de impregnación húmeda y seca.
- Evaluar la actividad de los catalizadores de molibdeno en reactores Intermitente y continuo.
- Evaluar la vida útil del catalizador de trióxido de molibdeno en un reactor empacado.





# CAPITULO III

---

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

*En este capítulo se hace una descripción de la parte experimental desarrollada, la cual se muestra en tres secciones: preparación de catalizadores, pruebas de actividad de la reacción de ODS en un reactor Intermitente y pruebas de actividad de la reacción de ODS en un reactor continuo.*

### **3.1.- Preparación de catalizadores**

Se prepararon catalizadores de óxido de Mo soportados en  $\gamma$ -alúmina por la técnica de impregnación húmeda y seca, empleando heptamolibdato de amonio tetrahidratado (Sigma-Aldrich 99%) como precursor de Mo. Los catalizadores se prepararon con dos cargas diferentes de Mo, al 5% y 12% en peso.

Se disolvió la sal de molibdeno en agua y esta disolución se puso en contacto con el precursor del soporte (bohemita\*) y se dejó madurar durante 24 h para favorecer la dispersión de la fase acuosa con el precursor metálico sobre el precursor del soporte. La única diferencia entre las técnicas de impregnación húmeda y seca, es la cantidad de agua usada en la preparación de la solución con el precursor metálico. Para la técnica de impregnación húmeda se utilizaron 10 mL de agua y para la impregnación seca sólo se usaron 3 mL.

\* La bohemita es un oxi-hidróxido de aluminio ( $\text{AlOOH}$ ), que en la naturaleza se encuentra como constituyente principal de la mayoría de los depósitos de bauxita (gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , diásporo ( $\text{AlOOH}$ ) y bohemita ( $\text{AlOOH}$ )).



Después se introdujo la muestra a una estufa a 100 °C por 24 h para que el disolvente (Agua) se evaporara. El proceso de calcinación para la formación del soporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y la activación del catalizador, se llevó a cabo en una mufla, con una rampa de calentamiento de 5 °F por minuto hasta alcanzar una temperatura de 900 °F por 6 h. Se utilizó la bohemita como precursor del soporte, con la finalidad de que al formarse al mismo tiempo la  $\gamma$ -alúmina y el MoO<sub>3</sub> tuvieran una mejor interacción entre sí. Se prepararon tres catalizadores, dos por la técnica de impregnación húmeda con cargas de fase activa de Mo del 5 y 12% y uno por impregnación seca con una carga de Mo del 12%. Los catalizadores preparados por impregnación húmeda se les denominaron Mo5H (5%) y Mo12H (12%). Al catalizador preparado por impregnación seca se le llamó Mo12S (12%).

### ***3.2.- Pruebas de actividad de la reacción de ODS en un reactor Intermitente (lotes).***

Con la finalidad de evaluar la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores sintetizados, se realizaron pruebas de desulfuración oxidativa de dos mezclas modelo diesel, constituida por compuestos organoazufrados más refractarios a la HDS. El diesel modelo fue preparado para dos diferentes esquemas de reacción: el primero consistía, en un sistema de dos fases (S-L) y el segundo en sistema de tres fases (S-L-L).

Para el primer sistema, el diesel se preparó disolviendo en un matraz aforado de un litro, 1 g de DBT (Sigma-Aldrich, 98%), 1 g de 4-MDBT (Sigma-Aldrich, 96%) y 1 g de 4,6-DMDBT (Sigma-Aldrich, 97%) en un litro de MeCN (J.T. Baker). En este sistema se simula que se han extraído todos los compuestos organoazufrados y estos están presentes en la fase disolvente (MeCN) donde se lleva a cabo la reacción de oxidación.

Para el segundo sistema, el diesel se preparó disolviendo en un matraz aforado de medio litro, 0.5 g de DBT (Sigma-Aldrich, 98%), 0.5 g de 4-MDBT (Sigma-Aldrich, 96%) y 0.5 g de 4,6-DMDBT (Sigma-Aldrich, 97%) en decano (Sigma-Aldrich). En



este sistema se lleva a cabo primero la extracción de los compuestos organoazufrados presentes en la fase decano a la fase disolvente de extracción, la reacción de oxidación se da en la fase disolvente de extracción en presencia de un catalizador de Mo.

### **3.2.1.- Sistema de dos fases S-L (catalizador-disolvente de extracción)**

Para realizar las pruebas de actividad de dos fases, se empleó un reactor Intermitente de vidrio, provisto de los siguientes elementos: un agitador magnético, una chaqueta que mantiene el sistema en condiciones isotérmicas, dos puertos de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores que se pudieran generar y mantener la presión constante. En la figura 3.2 se observa el reactor Intermitente de vidrio durante una reacción de ODS en dos fases.

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo a temperatura constante de 60 °C y presión atmosférica, con 0.1 g de catalizador, 0.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (21%) o 0.65 mL de TBHP (70%) y se agregaron adiciones sucesivas de oxidante en los tiempos 0, 15, 30, 60 y 90 min de reacción. Se usaron 50 mL de diesel modelo para una relación O/S=6. El experimento se mantuvo en agitación de 750 r.p.m por un periodo de 2 h, se tomaron 0.5 mL de muestra, en los tiempos 0, 15, 30, 60, 90 y 120 min. El seguimiento del oxidante se llevó a cabo por yodometrías en caso de utilizar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o permanganometrías si se utilizó TBHP (ver anexo A.2.1 y A.2.2).



**Figura 3.2:** Reactor Batch



### 3.2.2.-Sistema de tres fases S-L-L (catalizador-decano-disolvente de extracción)

Para realizar las pruebas de actividad de tres fases, se empleó el mismo equipo utilizado para las pruebas de dos fases. Las pruebas de actividad se llevaron a cabo a temperatura constante 60 °C y presión atmosférica, con 0.1 g de catalizador, 0.4 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (21%) y se agregaron adiciones sucesivas de oxidante en los tiempos 0, 15, 30, 60 y 90 min de reacción. Se usaron 30 mL de diesel modelo para una relación O/S=6. El experimento se mantuvo en agitación de 750 r.p.m por un periodo de 2 h, se tomaron 0.5 mL de muestra, en los tiempos 0, 15, 30, 60, 90 y 120 min. Se siguió la concentración del oxidante por medio de yodometrías. En la tabla 3.1 se muestran todas las pruebas realizadas en el reactor Intermitente.

El avance de la reacción de oxidación de los compuestos organoazufrados se determinó por medio del análisis cromatográfico de todos los componentes, empleando un cromatógrafo HP5890 series II equipado con un sistema de inyección automática de muestras HP7673, una columna PONA de 50 m y detector de ionización de flama. Los reactivos y productos de la reacción se identificaron en base en sus tiempos de retención mostrados en el cromatograma.

| Prueba | catalizador | oxidante                      | O/S | adiciones de oxidante | fases |
|--------|-------------|-------------------------------|-----|-----------------------|-------|
| 75     | Mo5H        | TBHP                          | 6   | 1                     | 2     |
| 79     | Mo12H       | TBHP                          | 6   | 4                     | 2     |
| 80     | Mo12H       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 6.5 | 4                     | 2     |
| 83     | Mo5H        | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 6.5 | 2                     | 2     |
| 74-a   | Mo12S       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 6   | 2                     | 2     |
| 11     | Mo12H       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 5   | 4                     | 3     |
| 12     | Mo5H        | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 7   | 4                     | 3     |
| 72-a   | Mo12S       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 6   | 3                     | 3     |

**Tabla 3.1.** Condiciones de operación de las pruebas realizadas en el reactor Intermitente.



### **3.3.- Pruebas de actividad de la reacción de ODS en un reactor continuo.**

Con la información recabada de las pruebas de actividad del reactor Intermitente, se eligió el agente oxidante que ofreció una mayor actividad para la reacción de ODS, que fue el  $H_2O_2$ . Las pruebas de actividad en el reactor empacado se dividen en dos secciones: régimen permanente en dos fases (S-L) y en régimen permanente en tres fases (S-L-L).

Se prepararon dos diesel modelo para las pruebas de actividad en el reactor empacado, en el sistema de dos fases. La primera mezcla modelo diesel consistió en disolver en un matraz aforado un 1 g de DBT en un litro de MeCN (destilado). Este diesel sintético se preparó con la idea de economizar los DBTs alquil-substituidos debido a que su precio de estos, es más elevado que el de DBT. En la figura 3.3 se observa el reactor tubular empacado durante una prueba de actividad en dos fases.

La segunda mezcla modelo diesel, se preparó disolviendo en un matraz aforado de un litro, 1 g de DBT 1 g de 4-MDBT y 1g de 4,6-DMDBT en un litro de MeCN. Con la información obtenida de las pruebas de actividad del reactor continuo con el diesel sintético que contenía sólo DBT, se decidió preparar este diesel sintético con la finalidad de ver como se comportaba la reactividad de los DBTs alquil-substituidos.

Para las pruebas de actividad en el reactor empacado, en el sistema de tres fases se preparó un diesel sintético, disolviendo en un matraz aforado medio



**Figura 3.3:** Reactor empacado.



litro, 0.5 g de DBT, 0.5 g 4-MDBT y 0.5 g de 4,6-DMDBT en medio litro de decano. Se preparó este diesel modelo con la finalidad de estudiar un sistema de extracción y oxidación en serie.

### **3.3.1.- Sistema a dos fases S-L mezcla modelo diesel (DBT/MeCN)**

Para realizar las pruebas de actividad de dos fases, se empleó un reactor tubular de vidrio 29 cm de largo y un diámetro 0.6 cm, provisto de los siguientes elementos: una chaqueta que mantiene el sistema en condiciones isotérmicas, un termopar, una bomba Cole ParmerMasterflex 7553-70, 1.20 cm de manguera de Tygon marca MasterFlex y dos vasos de precipitados de 200 mL.

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo a temperatura constante 60 °C y presión atmosférica, con 1 g de catalizador. Las pruebas que se realizaron en el reactor empacado, sus condiciones de operación no fueron constantes en todas las pruebas, por lo que en la tabla 3.2 se reportan las condiciones de operación de las pruebas hechas en el reactor continuo.

### **3.3.2.- Sistema a tres fases S-L-L mezcla modelo diesel (DBTs/decano)**

Para realizar las pruebas de actividad de dos fases, se empleó un reactor tubular de vidrio 29 cm de largo y un diámetro 0.6 cm empacado con esferas de plástico, provisto de los siguientes elementos: una chaqueta que mantiene el sistema en condiciones isotérmicas, un termopar situado en la salida del reactor, dos bombas Cole ParmerMasterflex 7553-70, dos mangueras de 1.20 cm de Tygon marca Masterflex, un conector en Y de plástico, un vaso de precipitados de 300 mL y dos matraces Erlenmeyer de 200 mL. Las pruebas de actividad se llevaron a cabo a temperatura constante 60 °C y presión atmosférica, con 1 g de catalizador. Las pruebas que se realizaron en el reactor empacado, las condiciones de operación no fueron constantes en todas las pruebas. En la tabla 3.4 se observan las condiciones de operación de las pruebas realizadas en el reactor empacado.



En la figura 3.5 se muestra el sistema continuo con todos sus componentes durante un a prueba de actividad de tres fases.

| Prueba | catalizador                            | O/S | Estado estacionario | Duración de la prueba | Mezcla reactiva              | Fases |
|--------|--|-----|---------------------|-----------------------|------------------------------|-------|
| 13     | Mo12H<br>Semi-esferas                  | 8   | No                  | 4 h                   | 1 g DBT/MeCN<br>Destilado    | 2     |
| 14     | Mo12H<br>Semi-esferas                  | 8   | No                  | 6 h                   | 1 g DBT/MeCN<br>Destilado    | 2     |
| 16     | Mo5H<br>Semi-esferas                   | 8   | No                  | 6.5h                  | 1 g DBT/MeCN<br>Destilado    | 2     |
| 18     | Mo5H<br>Semi-esferas                   | 8   | No                  | 4 h                   | 1 g DBT/MeCN<br>Destilado    | 2     |
| 21     | Mo12S<br>Semi-esferas                  | 6   | No                  | 5 h                   | 1 g DBT/MeCN<br>Destilado    | 2     |
| 22     | Mo12S<br>Semi-esferas                  | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBT/MeCN<br>Destilado    | 2     |
| 24     | Mo12S Polvo                            | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBT/MeCN<br>Destilado    | 2     |
| 25     | Mo12S Polvo                            | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBT/MeCN<br>Destilado    | 2     |
| 28     | Mo12S Polvo                            | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBT/MeCN<br>Destilado    | 2     |
| 32     | Mo12S Polvo                            | 6   | No                  | 6 h                   | 1 g DBT/MeCN puro            | 2     |
| 35     | Mo12S<br>Polvo regenerado              | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBT/MeCN puro            | 2     |
| 36     | Mo12S<br>Polvo regenerado              | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBT/MeCN puro            | 2     |
| 38     | Mo12S<br>Polvo regenerado              | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBT/MeCN puro            | 2     |
| 39     | Mo12S<br>Polvo regenerado              | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBT/MeCN puro            | 2     |
| 42     | Mo12S<br>Polvo regenerado              | 6   | No                  | 7 h                   | 1 g DBTs /MeCN<br>Destilado  | 3     |
| 45     | Mo12S<br>Polvo regenerado              | 6   | No                  | 7 h                   | 1 g DBTs / MeCN<br>Destilado | 3     |
| 48     | Mo12S<br>Polvo regenerado              | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBTs / Decano            | 3     |
| 56     | Mo12S<br>Polvo regenerado              | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBTs / Decano            | 3     |
| 59     | Mo12S<br>Polvo regenerado              | 6   | No                  | 6 h                   | 1 g DBTs / Decano            | 3     |
| 65     | Mo12S<br>Polvo regenerado<br>dos veces | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBTs / Decano            | 3     |
| 75-a   | Mo12S Polvo                            | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBTs / Decano            | 3     |
| 77-a   | Mo12S Polvo                            | 6   | Si                  | 6 h                   | 1 g DBTs / Decano            | 3     |

**Tabla 3.2.** Condiciones de operación de las pruebas realizadas en el reactor empacado.





- A. Reactor empacado
- B. Medidor de Temperatura
- C. Alimentación del reactor
- D. Bomba con resistencia eléctrica
- E. Salida del reactor
- F. Bombas peristálticas
- G. Controladores de flujo de las bombas
- H. Conector Y
- I. Manguera de Tygon

**Figura 3.5:** Componentes del sistema continuo.





# CAPITULO IV

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

*En el presente capítulo se muestran los resultados y discusión de la caracterización de los catalizadores y de la evaluación catalítica de las pruebas realizadas.*

### **4.1.-Resultados de la caracterización de los catalizadores**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de cada una de las técnicas empleadas en la caracterización de los catalizadores sintetizados. Las técnicas utilizadas fueron: reducción a temperatura programada (TPR), micro análisis por SEM/EDX y difracción de rayos X (DRX).

Se prepararon catalizadores con carga de Mo al 5% (Mo5H) y 12% (Mo12H) en peso, por el método de impregnación húmeda y 12%(Mo12S) por el método de impregnación seca.

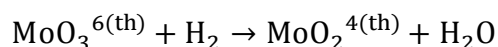
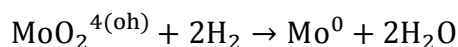
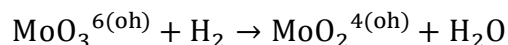
#### **4.1.1.-Reducción a temperatura programada (TPR)**

La reducción a temperatura programada se realizó, con el propósito de evaluar el estado de oxidación del molibdeno depositado, su grado de reducción y su posible interacción de la fase activa con el soporte.

El equipo donde se realizaron los TPR, es un equipo que se construyó en el UNICAT. Este equipo consta de un tubo de vidrio en forma de U, un equipo de TCD y un equipo de calentamiento. Se hace pasar una mezcla  $H_2/Ar$  (70%) a un flujo de  $28.7 \text{ cm}^3/\text{min}$  y a presión atmosférica.



Al efectuarse el TPR, se hace pasar por el reactor la mezcla de H<sub>2</sub>/Ar y se inicia un calentamiento a una rapidez de 10 °C/ min hasta llegar a 900 °C. Para este caso la cantidad de fase activa MoO<sub>3</sub> soportado sobre la alúmina se reducirá por medio de las siguientes reacciones.



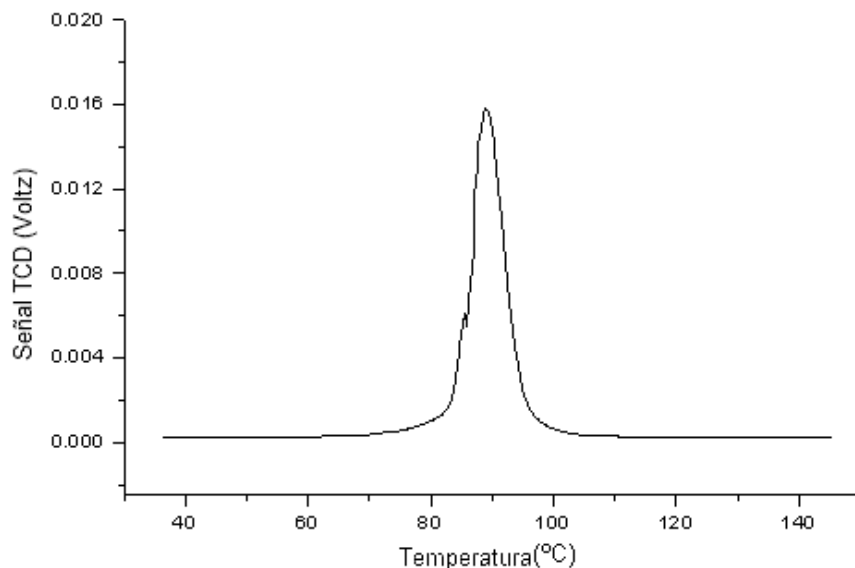
Antes de comenzar el calentamiento, el detector de conductividad térmica (TCD) registra el valor correspondiente a la conductividad térmica, de la mezcla inicial del H<sub>2</sub>/Ar, conforme el sistema eleva la temperatura, el software del equipo registra los valores de temperatura y conductividad de la mezcla H<sub>2</sub>/Ar. El sistema muestra una gráfica de señal de conductividad vs T (°C), mejor conocida como termograma.

Conociendo el área bajo la curva del termograma del catalizador y comparando esta área con el área bajo la curva de un termograma de un reactivo analítico (AgO), se puede calcular la cantidad de fase activa presente en el catalizador. En la figura 4.1 se muestra el TPR del reactivo analítico de óxido de plata.

La cantidad de molibdeno presente en el catalizador se calcula por medio de un factor que podemos calcular por medio de un termograma hecho para el reactivo analítico, se garantiza que su pureza es alta y por lo tanto todo lo que se reduce es el reactivo en cuestión.

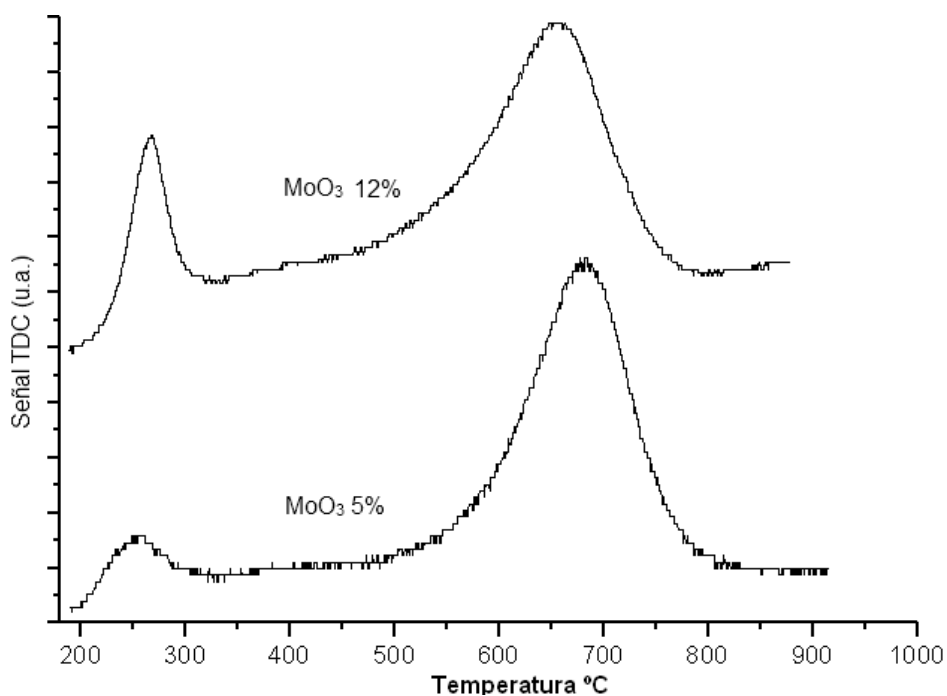
Se compara el gasto de H<sub>2</sub> para llevar a cabo la reducción, tomando en cuenta que el oxígeno que se reduce es proporcional al hidrógeno que se consume. Al hacer el TPR del AgO se obtuvo el siguiente factor

$$f = 1.473 \frac{\text{mmolH}_2}{^\circ\text{CV}}$$



**Figura 4.1:** Termograma del AgO

Se realizaron TPR a los catalizadores Mo5H y Mo12H, en la figura 4.2 se puede observar los termogramas de estos catalizadores. No se le realizó TPR al catalizador Mo12S, ya que al tener la misma carga de fase metálica que el catalizador Mo12H, los termogramas serían muy similares, por lo que se consideró que no era necesario hacerlo.



**Figura 4.2:** Termogramas de los catalizadores Mo5H y Mo12H



Un TPR típico de Mo/alúmina muestra la presencia de tres zonas correspondientes a las diferentes especies reducibles del molibdeno. La primera zona de reducción (200-300°C), está asociada a la primera etapa de reducción del molibdeno octaédrico ( $\text{Mo}_{\text{oh}}$ ),  $\text{Mo}_{\text{oh}}^{6+} \rightarrow \text{Mo}_{\text{oh}}^{4+}$ . La segunda zona de reducción (300-550°C) está asociada a la reducción del molibdeno octaédrico del típico polimérico y al  $\text{MoO}_3$  segregado. La tercera zona (550-900°C) se producen dos reducciones, las cuales se traslapan, la primera es atribuible a la reducción de especies del molibdeno octaédrico,  $\text{Mo}_{\text{oh}}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$  y la segunda a la reducción de especies de molibdeno tetraédricas ( $\text{Mo}_{\text{th}}$ ),  $\text{Mo}_{\text{th}}^{6+} \rightarrow \text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$ .

Dada la temperatura tan elevada a la que se reducen las especies de la tercera zona, se puede presumir que las especies tetraédrica del molibdeno presentan una mayor interacción con el soporte.

Utilizando el factor  $f = 1.473 \frac{\text{mmolH}_2}{^\circ\text{CV}}$  y las relaciones estequiométricas se calculo los contenidos del Mo en los catalizadores, los cuales se muestran en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1:** Resultados de los análisis de los catalizadores Mo5H y Mo12H.

| catalizador | % peso de Mo |
|-------------|--------------|
| Mo5H        | 5.88         |
| Mo12H       | 12.63        |



#### 4.1.2.- SEM / EDX

Esta técnica nos permite obtener información sobre tamaño de las partículas, así como su análisis elemental. Los catalizadores Mo5H y Mo12H fueron caracterizados por SEM-EDX. Se les realizaron micrografías, las cuales muestran la distribución de las especies en el catalizador, así como un análisis elemental que indica el porcentaje de las especies en el catalizador y un patrón de dispersión de EDX. En los mapeos realizados a los catalizadores figuras 4.3 y 4.4 se puede apreciar por los puntos azules, el molibdeno depositado que se encuentra bien disperso, ya que no muestran aglomeración en la superficie del catalizador, lo que implica que la superficie es homogénea.

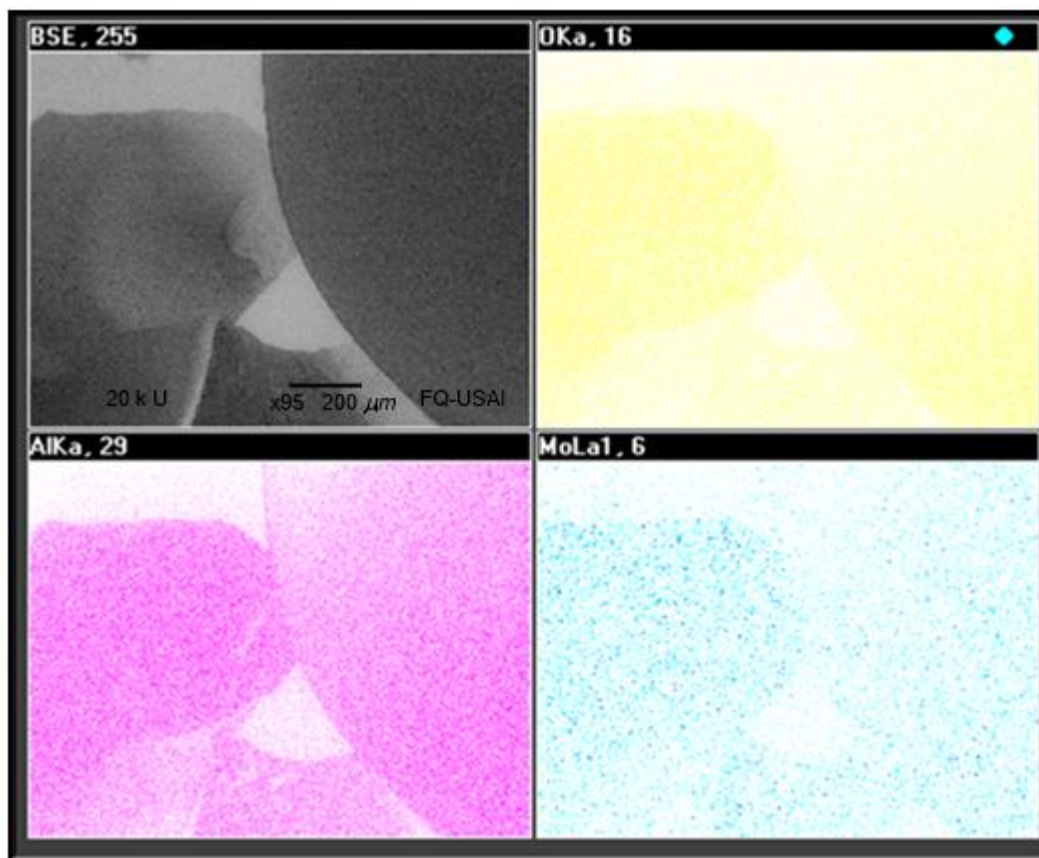
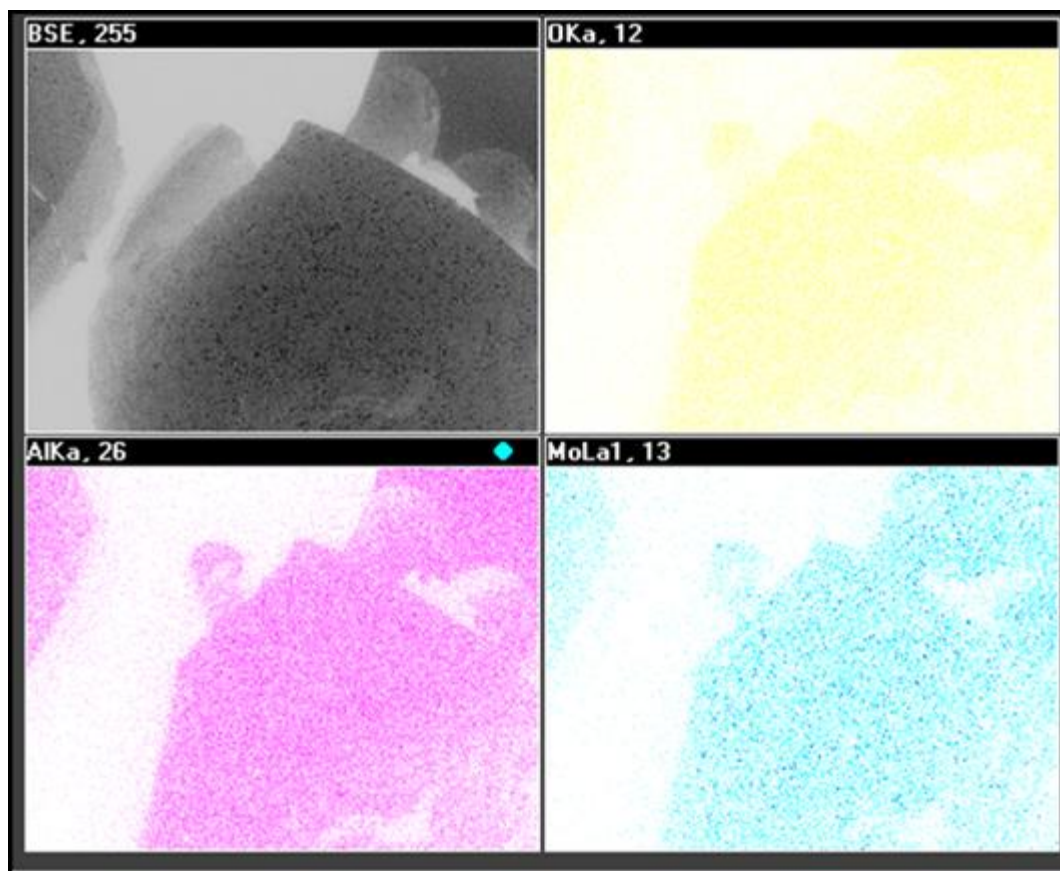


Figura 4.3: micrografía del catalizador Mo5H.



**Figura 4.4:** micrografía del catalizador Mo12H.

La tabla 4.2 muestra los resultados del contenido de molibdeno, oxígeno y aluminio presente en la superficie del catalizador en por ciento en peso para cada catalizador. El contenido de molibdeno presente en la superficie del catalizador Mo12H, es considerablemente más alto que la carga con lo que se preparó, esto se podría explicar, debido que al formarse al mismo tiempo la  $\gamma$ -alúmina y el trióxido de molibdeno, la superficie del catalizador fuera más rica en molibdeno, y al aplicarle la técnica de análisis mediante microscopia electrónica de barrido, esta técnica sólo mapea en la superficie del catalizador, y esta al ser rica en Mo, esto explicaría la diferencia del contenido de Molibdeno obtenido por SEM / EDX y el contenido con el que se preparó.

**Tabla 4.2:** Resultados del análisis elemental de los catalizadores.

| Catalizador | O     | Al    | Mo    |
|-------------|-------|-------|-------|
| Mo5H        | 49.54 | 46.08 | 4.38  |
| Mo12H       | 45.78 | 35.04 | 19.18 |

#### **4.1.3.- Difracción de rayos x (DRX)**

En la caracterización de los catalizadores, los rayos x se utilizan principalmente para la identificación de fases cristalográficas existentes en un material dado. Para lograr la identificación es necesario que la fase se encuentre en fase cristalina y que, además los cristales presenten un tamaño mayor a 40 Å, que corresponde al límite de detección de la técnica.

Con la finalidad de identificar si el material depositado en el soporte tiene alguna estructura cristalina, se empleó la técnica de difracción de rayos X en polvo (DRX) para el catalizador Mo12H, sólo se empleó esta técnica en este catalizador, debido a que es el que tenía la mayor carga de molibdeno depositado en el soporte. En el espectro del DRX del Mo12H sólo se pudo observar los picos de reflexión representativos de la  $\gamma$ -alúmina. La intensidad de los picos representativos de la Molibdeno eran muy pequeños, esto implica que una pequeña cantidad de Mo esta en forma cristalina y el resto podría estar como cristales con un tamaño menor a 40 Å bien disperso o como material amorfo.

#### **4.2.- Resultados de la actividad catalítica.**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de actividad catalítica para cada uno de los catalizadores preparados en los reactores Intermitente y continuo. Las condiciones bajo las que se realizaron estas pruebas se describieron con anterioridad en capítulo 3. El sistema bajo estudio, en las pruebas de tres fases resulta ser muy complejo debido a la presencia de 3 fases (diesel-disolvente-catalizador). La presencia de dos fases liquidas involucra dos procesos que pueden llevarse a cabo de manera simultánea o sucesiva en el



sistema: la oxidación y la extracción. Por lo que es necesario analizar ambas fases líquidas para observar el efecto en cada una de ellas en el proceso de ODS.

Antes de presentar los resultados, es necesario definir algunos términos:

**La remoción total**, porcentaje de compuestos dibenzotiofénicos que han desaparecido de la fase diesel con respecto a la concentración original y que no necesariamente se han transformado en su totalidad.

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

**La producción**, está definido como la relación entre el producto (sulfona) y su reactivo precursor (compuestos dibenzotiofénicos).

$$P = \frac{CDBTOS_{disolvente}^j}{CDBTs_{diesel}^0}$$

En donde:

$CDBTs_{diesel}^0$  = Concentración de los compuestos dibenzotiofénicos en la fase diesel al inicio de la reacción.

$CDBTs_{diesel}^j$  = Concentración de los compuestos dibenzotiofénicos en la fase diesel al tiempo j.

$CDBTOS_{disolvente}^j$  = Concentración de sulfonas en la fase disolvente al tiempo j.





### 4.3.- Resultados de la actividad catalítica en el reactor Intermittente.

#### 4.3.1.- Efecto del agente oxidante en la reacción ODS.

La primera serie de experimentos consistió en comparar que agente oxidante era el más adecuado para la reacción de ODS. Los experimentos comparados son el 75, 79, 80 y 83. En los experimentos 75 y 83 se utilizó el catalizador Mo5H. Para los experimentos 79 y 80 se utilizó el Mo12H. Se probaron dos agentes oxidantes: el terbutil hidroperóxido y el peróxido de hidrógeno. En la tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos de la actividad catalítica a las 2 horas de reacción para ambos catalizadores y agentes oxidantes.

**Tabla 4.3:** comparación de oxidantes en la reacción de ODS.

| Prueba | Catalizador | oxidantes                     | Producción %                     |                      |                         |
|--------|-------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------|
|        |             |                               | DBTO <sub>2</sub>                | 4-MDBTO <sub>2</sub> | 4,6-DMDBTO <sub>2</sub> |
| 79     | Mo12H       | TBHP                          | 4                                | 2.5                  | 1.8                     |
| 75     | Mo5H        | TBHP                          | No presento actividad catalítica |                      |                         |
| 80     | Mo12H       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 63.1                             | 48.3                 | 44.6                    |
| 83     | Mo5H        | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22.6                             | 10.7                 | 5.4                     |

De forma muy significativa se puede apreciar que el catalizador más activo por su producción de sulfonas, es el Mo12H, que con una producción de sulfonas del DBT del 63.1% este fue valor más alto obtenido en la producción de todos los DBTs.

El oxidante con que se obtuvo la mayor actividad fue el peróxido de hidrógeno con la mayor producción de sulfonas. El TBHP resultó con muy poca actividad para ambas series de catalizadores, por lo que se decidió ya no hacer pruebas utilizando el TBHP como agente oxidante. La mayor producción de sulfonas se dio en este orden DBTO<sub>2</sub>>4-MDBTO<sub>2</sub>>4,6-DMDBTO<sub>2</sub>.

**4.3.2.- Selección del mejor catalizador.**

Para seleccionar el mejor catalizador, se compararon seis pruebas, tres de las cuales consistieron en dos fases y las restantes en tres fases. En todas las pruebas se utilizó  $H_2O_2$ , los resultados se muestran en la tabla 4.4

**Tablas 4.4:** comparación de los catalizadores en los sistemas de dos y tres fases.

**A) Dos fases**

| Prueba      | Catalizador | Producción %      |                      |                         |
|-------------|-------------|-------------------|----------------------|-------------------------|
|             |             | DBTO <sub>2</sub> | 4-MDBTO <sub>2</sub> | 4,6-DMDBTO <sub>2</sub> |
| <b>83</b>   | Mo5H        | 22.6              | 10.7                 | 5.4                     |
| <b>80</b>   | Mo12H       | 63.1              | 48.3                 | 44.6                    |
| <b>74-a</b> | Mo12S       | 61.5              | 41.6                 | 31                      |

**B) Tres fases**

| Prueba      | Catalizador | Remoción total % |        |           | Producción %      |                      |                         |
|-------------|-------------|------------------|--------|-----------|-------------------|----------------------|-------------------------|
|             |             | DBT              | 4-MDBT | 4,6-DMDBT | DBTO <sub>2</sub> | 4-MDBTO <sub>2</sub> | 4,6-DMDBTO <sub>2</sub> |
| <b>12</b>   | Mo5H        | 50.9             | 40.2   | 23.2      | 3.8               | 2.5                  | 1.8                     |
| <b>11</b>   | Mo12H       | 72.4             | 61.8   | 44.1      | 18.2              | 12.8                 | 8.9                     |
| <b>72-a</b> | Mo12S       | 72.7             | 67.5   | 54.8      | 22.9              | 11.3                 | 5.7                     |

El catalizador que presentó mayor actividad catalítica para ambos sistemas fue el Mo12H. Este catalizador obtuvo los valores más altos en producción de sulfonas de los tres compuestos dibenzotiofénicos con la excepción del DBT en el sistema de tres fases. Comparando los dos catalizadores de Mo con un 12% en el sistema de dos fases, la producción del DBTO<sub>2</sub> fue muy similar para ambos catalizadores, sin embargo el catalizador Mo12H mostró una mayor producción de sulfonas de los DBTs sustituidos, siendo el 4,6-DMDBT el que presenta la mayor diferencia con respecto a la producción obtenida por el catalizador Mo12S.



En el sistema de tres fases la producción para ambos catalizadores fue muy similar apenas un 3% de diferencia entre ellos. La remoción total de los compuestos dibenzotiofénicos para los catalizadores de Mo con carga 12% fue ligeramente mayor para el catalizador Mo12S. El catalizador de Mo5H obtuvo las más baja remoción y producción, lo cual es consistente con las pruebas de dos fases ya que se obtuvo la menor producción de sulfonas de los tres catalizadores.

Se puede apreciar que a pesar de manejarse las mismas condiciones de operación la remoción es considerablemente más alta para la serie de catalizadores de Mo al 12% que la de 5%. Esto se puede explicar, debido a que durante la reacción con ambas fases presentes, dado que las moléculas de las sulfonas son más polares que su precursoras, estas se encuentran en el disolvente y como éstas participan en un esquema de reacción consecutivo, el equilibrio de la extracción se desplaza debido a la oxidación de los DBTs, favoreciendo la remoción total de los DBTs.

#### ***4.4.- Resultados de la actividad catalítica en el reactor empacado.***

Las primeras series de experimentos consistieron en comprobar, si los resultados obtenidos en el reactor intermitente, tenían la misma tendencia en producción de sulfonas en un reactor continuo, utilizando una mezcla modelo diesel que sólo contenía DBT como compuesto azufrado.

Las pruebas 13, 14, 16 y 18 se operaron a régimen discontinuo, esto se debió a que la concentración del agente oxidante no fue constante. El flujo en muchas pruebas no fue constante, esto se debió a que, el material del que está fabricado la manguera (Tygon), no es recomendable para acetonitrilo, ya que éste solvente afecta la elasticidad de la manguera, haciendo que se endurezca al entrar en contacto prolongada con ella, esto se traduce en que el flujo varíe a pesar de que el controlador de velocidad estuviera a una velocidad determinada. Esta es la razón del porqué, no se usó un mismo flujo en todas las pruebas, sin embargo la



mayoría de las pruebas si se pudo controlar el flujo y las pruebas se operaron a régimen permanente.

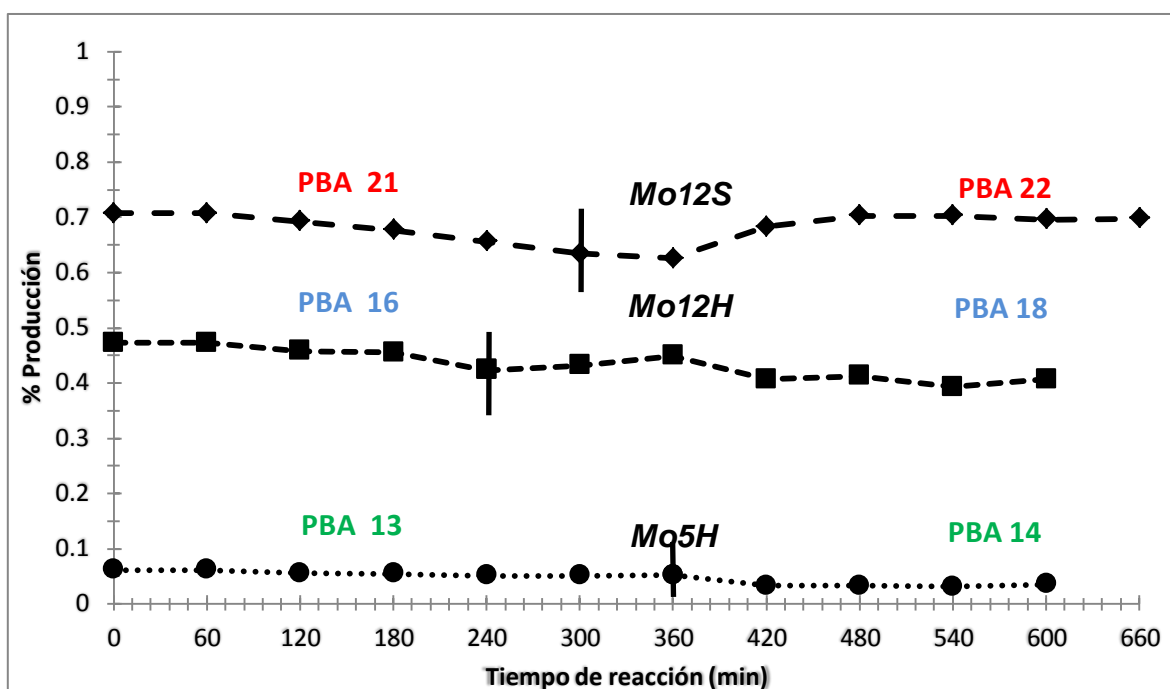
#### **4.4.1.- Selección del mejor catalizador para el reactor empacado.**

Para seleccionar el mejor catalizador para el reactor empacado, se hicieron pruebas de actividad catalítica con los catalizadores: Mo5H, Mo12H y Mo12S. Según los resultados obtenidos en el reactor Intermitente, el orden en cuanto la actividad catalítica, en producción de sulfonas de los catalizadores sería: Mo12H>Mo12S> Mo5H. Se esperaba que el orden de actividad para los catalizadores fuera el mismo en el reactor empacado, pero no fue así el catalizador más activo fue el Mo12S. El hecho que el catalizador Mo12S fuera más activo en el reactor empacado que el Mo12H, se le podría atribuir a que el catalizador Mo12S en el reactor Intermitente perdía mucha de su actividad por el agua presente, en el reactor empacado, al salir el agua constantemente el efecto inhibitor del agua fue menos importante para este catalizador y por eso se puede observar el aumento de actividad.

En la gráfica 4.5 se muestran la producción obtenida de las pruebas realizadas en el reactor empacado con los tres catalizadores. La producción obtenida por el catalizador Mo5H fue la más baja obtenida de los tres catalizadores con apenas un 5%, En la prueba 14 se presenta una caída de la actividad catalítica, atribuible al aumento del flujo de alimentación, ambas pruebas 13 y 14 no operaron régimen permanente. La producción obtenida por el catalizador Mo12H fue moderada, la producción se comportó de manera errática esto se puede atribuir al hecho de que no se alcanzó el estado estacionario, debido a que el flujo de alimentación no fue constante y la concentración de la alimentación vario con el tiempo. Las primeras cuatro pruebas en el reactor empacado, tanto el flujo y la concentración no fue constante. Ya que se intentaba implementar un proceso continuo utilizando un reactor empacado, en las primeras pruebas las condiciones de operación no fueron las más adecuadas. La alimentación no fue constante, debido a que se hacían adiciones sucesivas del agente oxidante con cada toma de muestra como



en el reactor Intermittente, por que se creía que la descomposición térmica del  $H_2O_2$ , era importante en la alimentación, ya que la alimentación y la chaqueta del reactor se les mantenían a 60 °C, para garantizar que la temperatura fuera constante en el reactor. Pero para mantener la temperatura constante dentro del reactor se observó, que no era necesario calentar la alimentación, por lo que las adiciones continuas del agente oxidante no eran necesarias, al no agregar más agente oxidante la concentración de la alimentación fue constante, a temperatura ambiente y en ausencia de metales de transición, el peróxido de hidrógeno es estable.



Gráfica 4.5. Producción de sulfonas. ( / ) Paro e inicio de la reacción.

La producción obtenida con el catalizador Mo12S, fue la más alta, con 70%. La prueba 21 no se operó continuamente, la caída de actividad es atribuible al aumento del flujo de alimentación. Para la prueba 22, hasta el tiempo 480 min se logró operar en régimen permanente.

Con estos resultados obtenidos, se decidió no utilizar los catalizadores Mo12H y Mo5H y sólo utilizar, el catalizador Mo12S, ya que éste catalizador mostró la mayor actividad catalítica en producción de sulfonas en el reactor empacado.

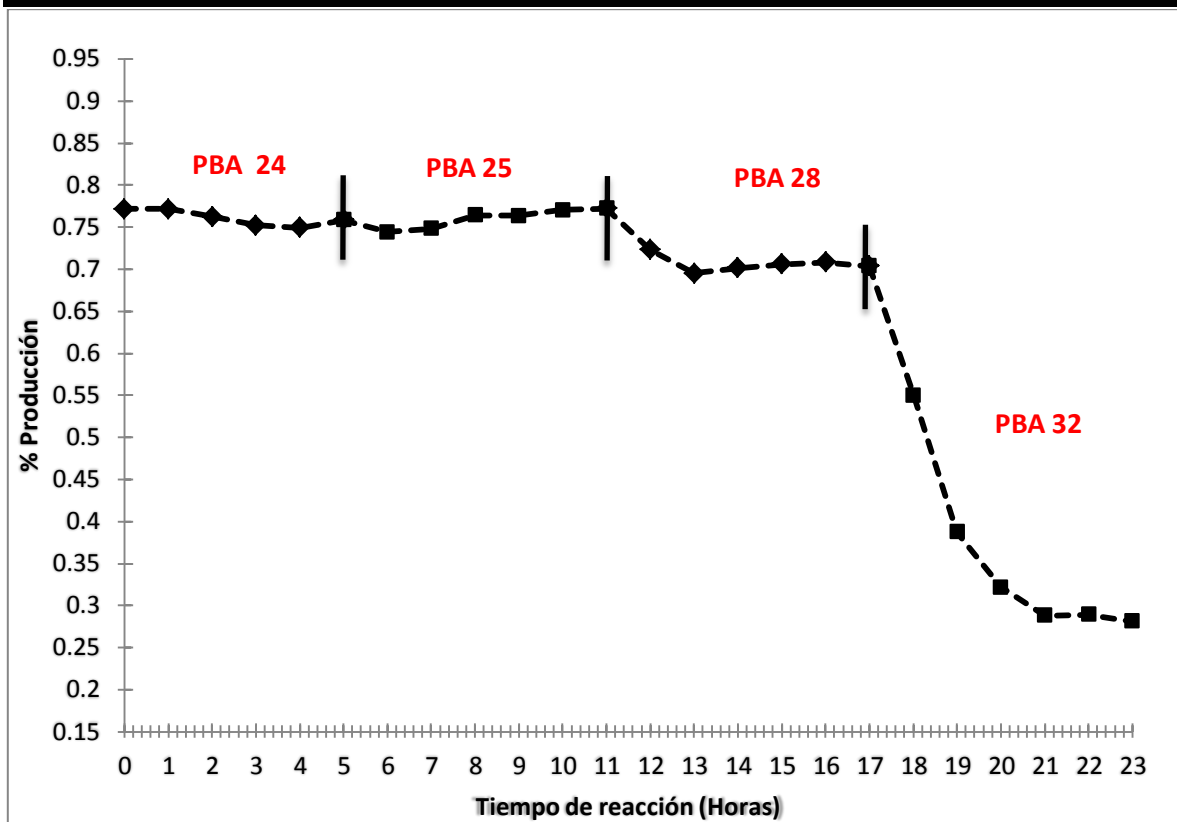


#### **4.4.2.-Catalizador en polvo.**

Para detectar si el reactor empacado presentaba problemas de difusión interna, se procedió a moler el catalizador semiesférico hasta que esté fuera polvo, este catalizador se cargó dentro del reactor. Este catalizador que se molió es el mismo que se usó en las pruebas 21 y 22, no se usó nuevo catalizador por dos razones: la primera es debido, a que era necesario conocer la vida útil del catalizador, ya que en un proceso continuo, no sería útil usar un catalizador que perdiera su actividad catalítica en muy poco tiempo. La segunda razón era el economizar el catalizador, ya que para cargar el reactor empacado, se usa 1g de catalizador, y si se utilizara catalizador nuevo en cada prueba, esto resultaría muy costoso.

La actividad mostrada en la prueba 24 en comparación con las pruebas 21 y 22, se observa que la producción de sulfonas es ligeramente mayor. Por lo que se puede concluir que la transferencia de masa está limitada por gradientes de difusión internos, aun que el aumento de actividad, no fue tan alto por, lo que estos problemas de transferencia de masa, no son tan severos, con apenas un 6% de diferencia entre la producción de sulfonas de las pruebas 21 y 22.

Las pruebas 25 y 24 se manejaron con flujos similares ver anexo A, sin embargo las pruebas a pesar de su gran producción de sulfonas no operaron a régimen permanente. La prueba 28 se manejó con flujo más alto para observar cómo afecta esto a la producción de sulfonas. Se observa una caída en la producción, asociada al aumento del flujo, pero la actividad obtenida es ligeramente más baja que la obtenida en las pruebas 21 y 22 que manejaron un flujo similar, a partir de las 2 horas de reacción la prueba se operó a régimen permanente. En la gráfica 4.6 se muestra la producción de sulfonas de las pruebas 24, 25, 28 y 32



**Gráfica 4.6.** Producción de sulfonas con el catalizador Mo12S. (j) Paro e inicio de la reacción.

La prueba 32 se manejó el mismo flujo que en la prueba 28 sin embargo es muy notorio que existe una baja de producción muy importante, ya que las condiciones de operación no se modificaron, se puede concluir que esta baja de actividad se debe a un envenenamiento del catalizador de Mo, sin embargo no se pudo determinar las causas de este envenenamiento.

Durante la prueba 32 al examinar los resultados de las yodometrías, se pudo observar la presencia del  $H_2O_2$  remanente en la corriente de salida, lo que implica que se descompuso todo el peróxido de hidrógeno, ya que no reacciono todo el DBT y la desaparición del  $H_2O_2$  debió ser causado, por descomposición catalítica. Se puede notar que en general la selectividad entre la reacción de ODS y la



descomposición catalítica la reacción de ODS esto implica que la cinética de la reacción de la ODS es mayor que de la descomposición catalítica.

Debido a la descomposición catalítica los resultados de las yodometrías no son muy indicativos acerca de la producción del DBTO<sub>2</sub> ya que sólo muestran el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanente en la corriente de salida, pero con estos resultados, no se puede saber qué fue lo que causó la desaparición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> si la reacción de ODS o la descomposición catalítica.

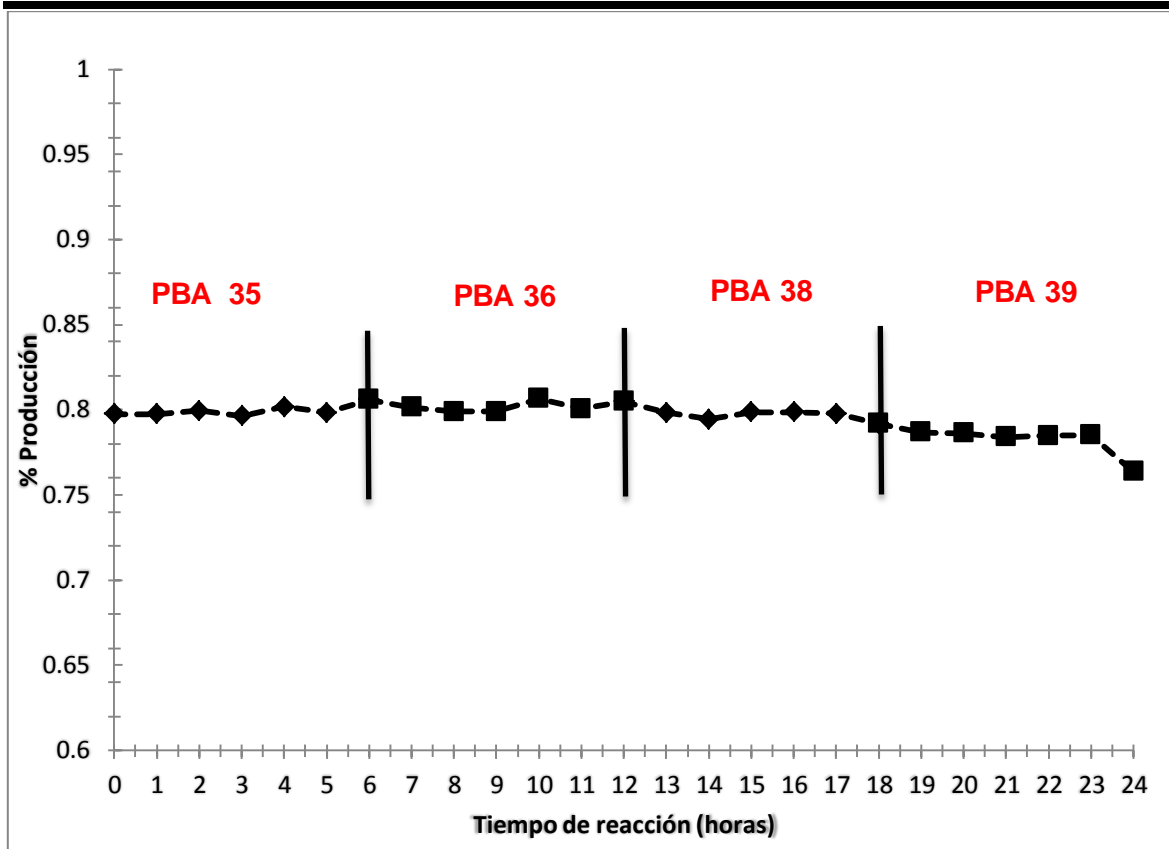
Después de 28 horas de reacción en el reactor empacado, el catalizador perdió mucha de su actividad catalítica y se buscó activar de nuevo el catalizador. Para lograr esto, el catalizador se introdujo en una estufa a una temperatura de 100 °C y se dejó alrededor de 5 días. Después de este tiempo en la estufa, se realizó una prueba de actividad en el reactor empacado para observar si la reactivación del catalizador fue exitosa.

#### **4.4.3.-Catalizador regenerado.**

El catalizador regenerado mostró un aumento en la actividad catalítica, teniendo un 80% de producción del DBTO<sub>2</sub>. Se manejaron diferentes flujos en las pruebas 35, 36, 38 y 39 (ver anexo A.1). Aumentando el flujo, en cada prueba, para observar como el flujo afectaba la producción (ver figura 4.7). En la prueba 39 con un flujo de 35 mL/h se observó una caída en la actividad catalítica, apenas del 2%. Las cuatro pruebas se operaron a régimen permanente, a pesar de manejar diferentes flujos, que van de los 19 mL/h a los 35 mL/h, con esta gran diferencia entre los tiempos de residencia de casi dos minutos, se esperaría que la producción disminuyera, al disminuir el tiempo de residencia, pero no fue el caso.

Con la obtención de estos resultados se decidió probar con una mezcla reactiva que tuviera los compuestos dibenzotiofénicos alquil substituidos, para observar que tan reactivos eran con el catalizador regenerado. Las producciones obtenidas de las pruebas hechas con el catalizador Mo12S regenerado, se muestran en la gráfica 4.7.





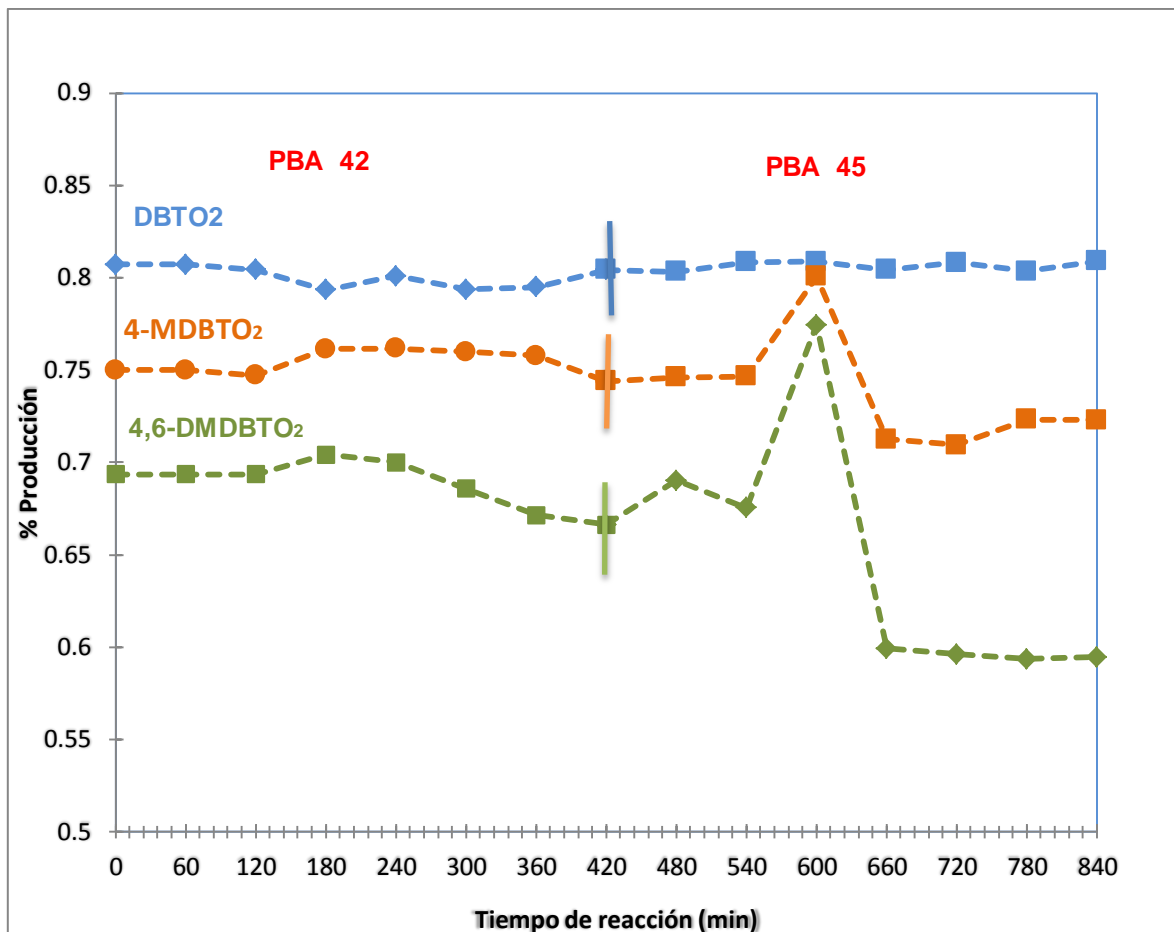
**Gráfica 4.7.** Producción de sulfonas con el catalizador Mo12S regenerado. (|) Paro e inicio de la reacción.

La producción obtenida con la nueva mezcla modelo diesel, se muestra en la gráfica 4.8. La prueba 42 no se llegó al régimen permanente, ya que el flujo fue intermitente, al parecer los cambios de flujo, afectaron de una manera importante la producción obtenida de los DBTs.

En la prueba 45 es muy notorio que al minuto 600 de la gráfica 4.8 hay un incremento en la producción de todas las especies de compuestos organoazufrados. Esto se debió a que la manguera de Tygon al estar en contacto con el acetonitrilo durante las pruebas, hizo que ésta se tapara y se redujera el flujo que pasaba por ella. Después de unos minutos de la toma de muestra la manguera se tapó por completo, por lo que a media prueba se tuvo que cambiar y usar una manguera nueva. Con la nueva manguera el flujo ya no fue el mismo, la



producción de los DBT sustituidos bajó, pero la del DBT no se vio afectada por el cambio de flujo.



**Gráfica 4.8.** Producción de sulfonas, con el catalizador Mo12S regenerado. (|) Paro e inicio de la reacción.

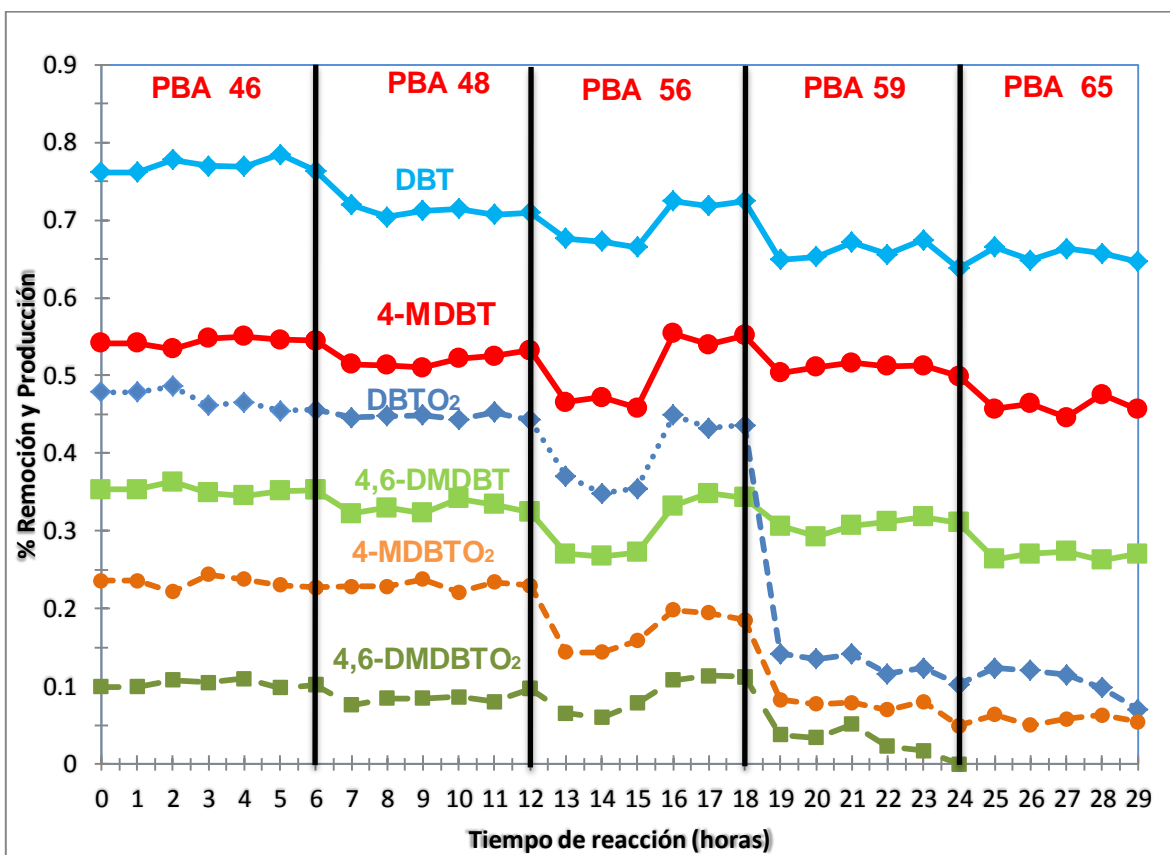
Con un flujo de 8.5 mL/h la producción del DBTO<sub>2</sub> y el 4-MDBTO<sub>2</sub> fue del 80%, la producción del 4,6-DMDBT 77% obteniendo una oxidación bastante importante de los compuestos organoazufrados. Con estos resultados se da fin a las pruebas donde del sistema que consideraba que los DBTs ya se habían extraído por disolvente de extracción en su totalidad



#### 4.4.4.-Pruebas de actividad en el reactor empacado, en un sistema de tres fases.

En esta fase del proyecto se buscó emular lo que sería un sistema más cercano a uno real, debido a que se usaría un sistema de extracción-reacción, usando una mezcla modelo diesel de decano con los DBTs disueltos en esta mezcla y un disolvente de extracción con el agente oxidante disuelto en él.

El sistema con las dos fases líquidas presentes y los DBTs presentes en las dos fases, hace que este sistema, se vuelva muy complejo, por lo que las gráficas con los resultados obtenidos de las pruebas solo mostrarán la remoción total y la producción de sulfonas. Los datos de la extracción los flujos se presentan en el anexo A1



Gráfica 4.9.-Producción y Remoción con el catalizador MoS12 en pruebas de tres fases.

(|) Paro e inicio de la reacción Remoción total —◆— y Producción - -◆-



Los resultados obtenidos, de remoción y producción de las pruebas, a tres fases se muestran en la gráfica 4.9, al observar los resultados obtenidos es claro que la remoción total de los compuestos organoazufrados es alta, considerando que el largo del reactor es 19 cm. Con un flujo de 37 mL/h la remoción obtenida es del 76% para el DBT este valor de remoción es mayor, que el obtenido en el reactor Intermitente con dos horas de agitación a 750 r.p.m.

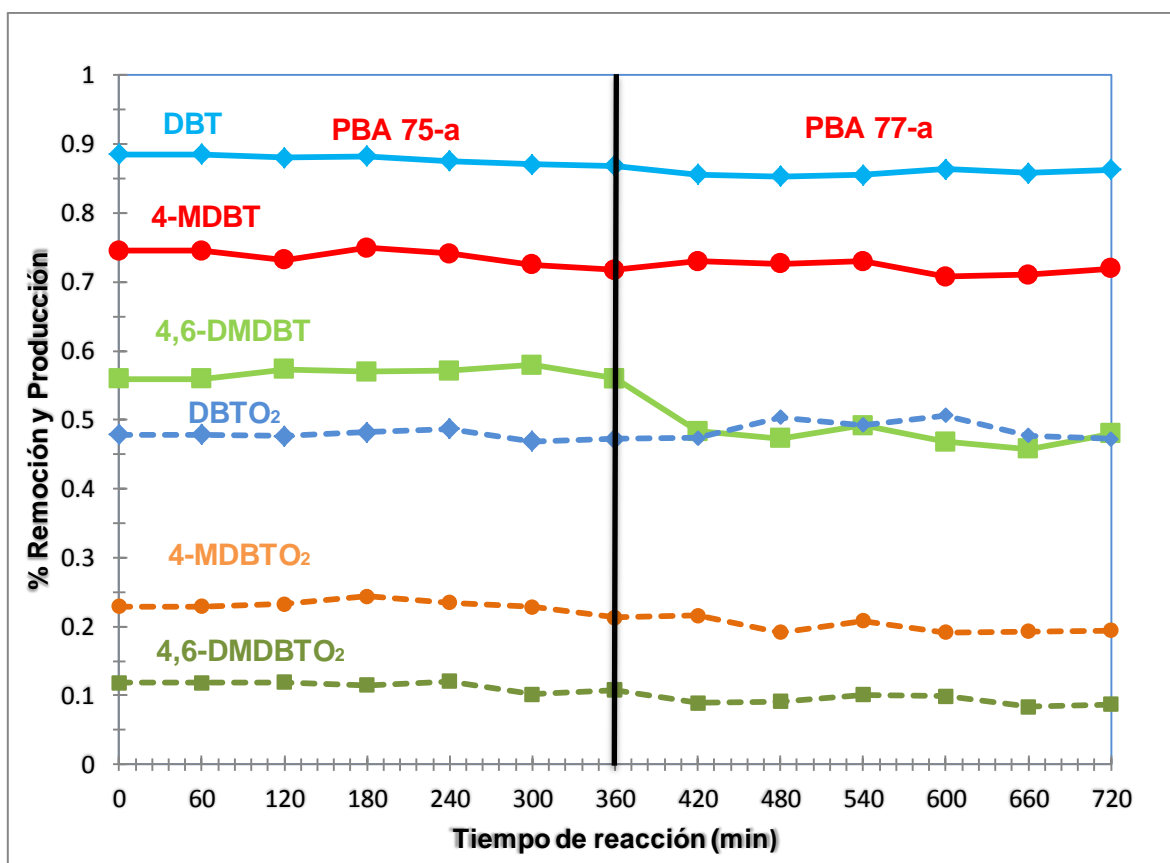
De todas las pruebas mostradas en la gráfica 4.9 el DBT fue el que tuvo la producción y remoción más alta, es claro que existe una relación al aumentar la producción de sulfonas también hay un aumento en la extracción de los DBTs en disolvente de extracción. Esto explica el porqué, de la tan baja extracción del 4,6-DMDBT, ya que este compuesto al ser menos reactivo de los DBTs la producción de sulfonas fue apenas del 10% por lo que al ser tan baja su producción también lo fue su remoción.

Es notorio, que a las 19 h de reacción hay una disminución importante de la actividad del catalizador. Por lo que se consideró que el catalizador regenerado había sufrido nuevamente un envenenamiento causado por el agua. El catalizador se introdujo en una estufa a 100 °C por alrededor de 5 días. Se realizó una prueba en el reactor empacado, los resultados están en la gráfica 4.9 a las 25 h. No se pudieron regenerar los sitios activos del catalizador, incluso la producción de las sulfonas del 4,6-DMDBT fue de 0%. Esto se puede explicar, por la pérdida de la fase activa del catalizador, aparentemente causado por la lixiviación sufrida por su uso durante las pruebas de actividad.

Al no recuperar la actividad del catalizador se decidió ya no usarlo más, por lo que fue desechado. Sin embargo sólo la prueba 48 se operó a régimen permanente, se decidió hacer dos pruebas más usando catalizador nuevo, en polvo. En la gráfica 4.10 muestran la producción y remoción de las dos pruebas que se realizaron con el catalizador nuevo, para observar cómo se comportaba la actividad catalítica en sistema de tres fases.



La remoción total de los compuestos organoazufrados fue alta, incluso mayor que la obtenida en anteriores pruebas para todos los DBTs. La producción obtenida para DBT en la prueba 75-a para el DBT fue del 48% este valor es parecido al obtenido en la prueba 46 antes de la pérdida de actividad del catalizador. La remoción del 4,6-DMDBT tanto en la prueba 75-a y 77-a fue más alta que en las pruebas anteriores, sin embargo la producción de sulfonas no aumentó al aumentar la remoción.



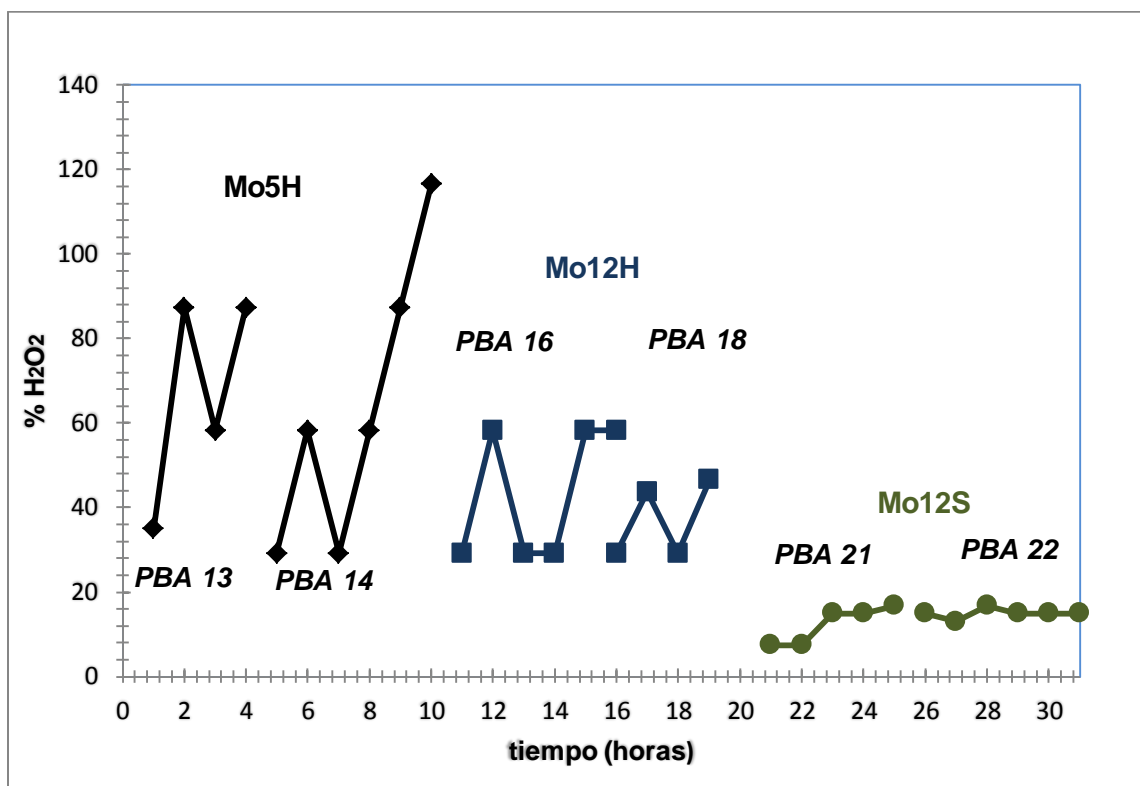
**Gráfica 4.10.-** Producción y Remoción con el catalizador MoS12 nuevo (I) Paro e inicio de la reacción. Remoción total —●— y Producción —◆—

#### 4.5.- Descomposición del agente oxidante

Durante las reacciones se tomaron muestras de la fase disolvente para evaluar el contenido del  $H_2O_2$  en el sistema. En la figura 4.11 se presentan los perfiles de



descomposición del  $H_2O_2$  a la salida del reactor empacado, durante las reacciones de ODS con los tres catalizadores. Es necesario aclarar que en las pruebas en las que se utilizaron los catalizadores Mo12H y Mo5H, se hicieron adiciones continuas de oxidante cada hora, durante el tiempo que duraron estas pruebas. Para las pruebas realizadas con el catalizador Mo12S, se mantuvo la concentración de  $H_2O_2$  constante, en la alimentación.



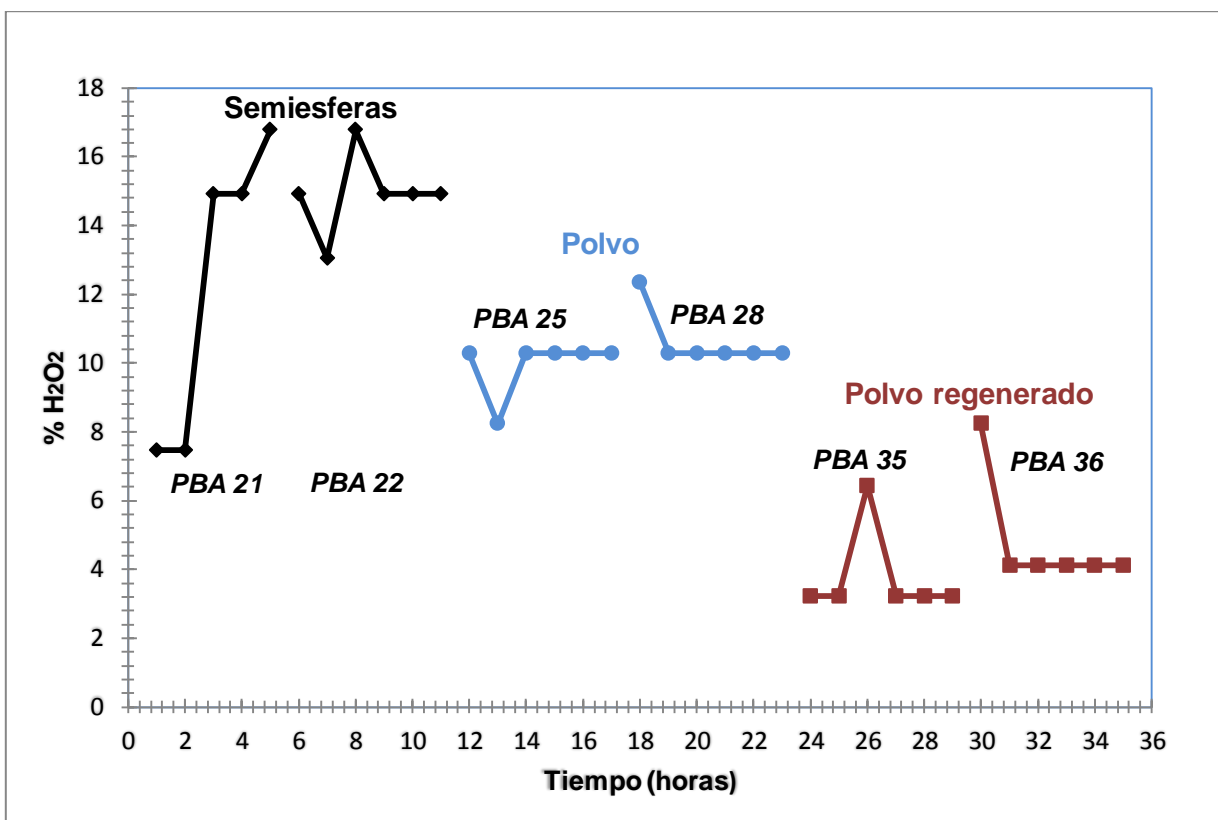
**Gráfica 4.11.** Descomposición del agente oxidante con los catalizadores Mo5H, Mo12H y Mo12S.

Los perfiles de descomposición del agente oxidante, de los catalizadores Mo5H y Mo12H, tienen una tendencia similar, en donde el agente oxidante aumenta su concentración para luego disminuir y volver a aumentar, esto es causado por las adiciones sucesivas del  $H_2O_2$  en la alimentación. Al mantener la concentración constante del  $H_2O_2$  en la alimentación, en las pruebas Mo12S, los perfiles de descomposición del  $H_2O_2$  mantuvieron una tendencia lineal. Se puede apreciar



que la descomposición del agente oxidante se dio en este orden  $Mo12S > Mo12H > Mo5H$ , que también es el mismo orden en producción de sulfonas, por lo que una mayor descomposición del  $H_2O_2$  es indicativo, de que el catalizador genera muchos oxígenos reactivos (peroxo y diperoxo), aunque la mayor parte de estos, se pierdan por la formación de  $O_2$ .

Los perfiles de descomposición del agente oxidante con el catalizador  $Mo12S$ , se muestran en la figura 4.12. Al observar la figura 4.12 se aprecia que la descomposición aumenta, al reducir el tamaño del catalizador y que el catalizador regenerado es el cual genera la mayor descomposición del  $H_2O_2$ . De aquí se puede inferir que, un factor importante en la oxidación de los compuestos organoazufrados es la descomposición del  $H_2O_2$ , en el cual, el catalizador juega un importante papel en este proceso.



**Gráfica 4.11.** Descomposición del agente oxidante con el catalizador  $Mo12S$ .



---

# CONCLUSIONES

---

El objetivo fundamental de este trabajo consistió en implementar un proceso continuo para la reacción de ODS, con el fin de oxidar los compuestos organoazufrados presentes en una mezcla de diesel modelo. Para lograr el objetivo planteado, se realizaron una serie de pruebas, en las cuales se eligió, las condiciones en las cuales se pudiera llevar a cabo.

La parte experimental consistió, en sintetizar catalizadores de  $\text{MoO}_3$  soportados en  $\gamma$ -alúmina, por la técnica de impregnación húmeda y seca, y evaluar la actividad de estos catalizadores en el reactor Intermitente. Al comparar los resultados obtenidos de las pruebas de actividad en el reactor Intermitente, se decidió que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  era el oxidante más adecuado para el proceso, debido a su alta capacidad de generar oxígenos activos, en presencia de los catalizadores de óxido de Mo.

El siguiente paso en la experimentación consistió, en elegir las condiciones en las cuales el reactor empacado operara a régimen permanente. Para esto se hicieron pruebas de actividad en el reactor empacado, buscando fijar las posibles variables para operar en régimen permanente. Unas de las variables que no se logró que operara constantemente en todas las pruebas, fue el flujo. Debido a que las mangueras de alimentación no estaban hechas para manejar el MeCN, esto representaba que el flujo no fuera constante, debido al que la manguera al estar en contacto con el MeCN incrementaba su tamaño y su flexibilidad haciendo que la bomba peristáltica bombeara más rápido el MeCN, haciendo que se modificara el flujo, a pesar de esto en muchas pruebas se logró mantener un flujo constante y llegar a operar a régimen permanente.

Durante las series de experimentos que se llevaron a cabo en este trabajo, se llegó a la conclusión de que el mejor catalizador, fue el  $\text{Mo12S}$ , debido a su gran capacidad de generar especies activas de peroxo complejos, esto se refleja en la





## CONCLUSIONES



producción de sulfonas y la descomposición catalítica en la formación de  $O_2$ , además de que este catalizador su vida útil fue de más de 73 horas de reacción hasta que perdió mucha de su actividad, por la lixiviación del Mo provocado por su uso en el reactor.

La última parte experimental de este trabajo, fue la de operar un reactor empacado en un sistema de extracción-reacción en tres fases en condiciones de régimen permanente. Para esto se empacó el reactor con aros de plástico para mejorar la extracción de los DBTs, debido a la insolubilidad del decano y el MeCN, ya que, sin el empaque se formaban gotas de decano en el centro del reactor, por lo que el contacto entre MeCN y el decano era limitado. A pesar del corto tiempo de residencia de los reactivos dentro del reactor, se logró conseguir una gran extracción de los DBTs por el disolvente de extracción, inclusive mejor que la obtenida en el reactor Intermitente después de 2 horas de agitación a 750 r.p.m., esto se debe a dos factores: el agua inhibe la extracción de los compuestos organoazufrados, al cambiar la polaridad del disolvente de extracción, el reactor continuo no se ven tan afectado, debido a que el agua que entra y se genera, sale continuamente y en el reactor Intermitente el agua se acumula en el medio. La otra razón, es que la extracción de los DBTs se ve favorecida con la producción de sulfonas.



---

# REFERENCIAS

---

Anderson, J. R. & Pratt, K. C. L. (1985): Introduction to Characterization and Testing of Catalysts. Academic Press, New Academic Press, New York.

Aubry, J. M., Cazin, B., Duprat, F. (1989): Chemical sources of singlet oxygen. Peroxidation of water-soluble single oxygen carriers with the hydrogen peroxide-molybdate system. *Journal Organic Chemistry*. 54, 726-728.

García-Gutiérrez, J. L., Fuentes, G. A., Hernández-Terán, M. E., García, P., Murrieta-Guevara, F. y Jiménez-Cruz, F. (2008): Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: The effect of system parameters on catalytic activity. *Applied Catalysis A: General* 334, 366–373.

Gómez, H. y Cedeño, L. (2006): Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos del diesel. *Revista mexicana de ingeniería química*. Vol. 5 No. 3, 369-277.

Hulea, V., Fajula, F. y Bousquet, J. (2001): Mild Oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-Containing Molecular Sieves-A very Efficient Method for Removing Aromatic Sulfur Compounds from Fuels. *Journal of Catalysis* 198, 179–186.

Ismagilov, Z., Yashnik, S., Kerzhentsev, M., Parmon, V., Bourane, A., Al-Shahrani, F.M., Hajji, A. A., & Koseoglu, O. R. (2011): Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels. *Catalysis Reviews* 53, 199-255.

Meluzova, G.B., Knyazeva, L.L. (1965): Investigation of the chemoluminescence of thermal decomposition of hydrogen peroxide in water. *Trans. Moscow Soc. Nat.* 21,161.

Song, C. (2003): An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86, 211–263.



## REFERENCIAS



Status of Fuel Quality and Vehicle Emission Standards: Latin America and the Caribbean. (On line).UNEP, update June 2012. <http://www.unep.org/transport/pcf> (consultado el 21 /01 /2013).

Wang, D., Weihua, E., Amano, H., Okata, K., Ishihara, K., Kabe, T., (2003): Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Applied Catalysis A: General* 253, 91–99.

Chen L, Guo S, Zhao D. (2006): Oxidation of Thiophenes over Silica Gel in Hydrogen Peroxide/Formic Acid System. *Chinese J. Chem. Eng*, 14(6) 835–838.

Jian Z, Lû H, Zhang Y, Li C. (2011): Oxidative Desulfurization of Fuel Oils. *Chin. J. Catal.*, 32: 707–715.



# ANEXO

## A.1.- Pruebas de ODS en el reactor empacado: flujos, espacio velocidad (WHSV) y resultados de las yodometrías.

En el presente anexo se muestran los flujos obtenidos de cada prueba en el reactor empacado, además se muestra el  $H_2O_2$  remanente a la salida del reactor. En la segunda parte del anexo se presenta la metodología utilizada para las valoraciones redox.

Tabla A1.1.- reacciones con el catalizador Mo5H

| Prueba 13    |        |               |                         |
|--------------|--------|---------------|-------------------------|
| Tiempo (min) | Q ml/h | WHSV $h^{-1}$ | $H_2O_2$ % en la salida |
| 0            | 0      | 0             | 0                       |
| 60           | 34.5   | 26.49         | 69.87                   |
| 120          | 35     | 26.87         | 174.68                  |
| 180          | 37.5   | 28.79         | 116.45                  |
| 240          | 40     | 30.71         | 174.68                  |

| Prueba 14    |        |               |                         |
|--------------|--------|---------------|-------------------------|
| Tiempo (min) | Q ml/h | WHSV $h^{-1}$ | $H_2O_2$ % en la salida |
| 240          | 0      | 0             | 0                       |
| 300          | 38     | 29.18         | 58.23                   |
| 360          | 40     | 30.71         | 116.45                  |
| 420          | 42     | 32.25         | 58.23                   |
| 480          | 42     | 32.25         | 116.45                  |
| 540          | 42.6   | 32.71         | 174.68                  |
| 600          | 41     | 31.48         | 232.90                  |



Tabla A1.2.- reacciones con el catalizador Mo12H

| <b>Prueba 16</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (min)     | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 0                | 0      | 0                    | 0  |
| 60               | 28.91  | 22.20                | 58.23  |
| 120              | 29.09  | 22.34                | 116.45                                       |
| 180              | 30     | 23.03                | 58.23  |
| 240              | 32.96  | 25.31                | 58.23  |
| 300              | 33.3   | 25.57                | 116.45                                       |
| 360              | 33.3   | 25.57                | 116.45                                       |

| <b>Prueba 18</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (min)     | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 360              | 0      | 0                    | 0  |
| 420              | 34     | 26.11                | 58.23  |
| 480              | 33.3   | 25.57                | 87.34  |
| 540              | 35     | 26.87                | 58.23  |
| 600              | 35.6   | 27.33                | 93.16  |

Tabla A1.3.- reacciones con el catalizador Mo12S en semiesferas.

| <b>Prueba 21</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (min)     | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 0                | 0      | 0                    | 0  |
| 60               | 24.5   | 18.81                | 7.46   |
| 120              | 25     | 19.20                | 7.46   |
| 180              | 26.9   | 20.65                | 14.91  |
| 240              | 27.9   | 21.42                | 14.91  |
| 300              | 31     | 23.80                | 16.78  |

| <b>Prueba 22</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (min)     | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 300              | 0      | 0                    | 0  |
| 360              | 27     | 20.73                | 14.91  |
| 420              | 28.4   | 21.81                | 13.05  |
| 480              | 23     | 17.66                | 16.78  |
| 540              | 22.5   | 17.28                | 14.91  |
| 600              | 22     | 16.89                | 14.91  |
| 660              | 22.78  | 17.49                | 14.91  |



Tabla A1.4.- Reacciones con el catalizador Mo12S en polvo.

| <b>Prueba 24</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (h)       | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 0                | 0      | 0                    | 0  |
| 1                | 18.56  | 14.25                | 9.31   |
| 2                | 23     | 17.66                | 9.31   |
| 3                | 23.2   | 17.81                | 9.31   |
| 4                | 23     | 17.66                | 11.17  |
| 5                | 22     | 16.89                | 7.45   |

| <b>Prueba 25</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (h)       | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 5                | 0      | 0                    | 0  |
| 6                | 20.3   | 15.59                | 9.31   |
| 7                | 20.8   | 15.97                | 7.45   |
| 8                | 18     | 13.82                | 9.31   |
| 9                | 18     | 13.82                | 9.31   |
| 10               | 17.64  | 13.54                | 9.31   |
| 11               | 18     | 13.82                | 9.31   |

| <b>Prueba 28</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (h)       | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 11               | 0      | 0                    | 0  |
| 12               | 23     | 17.66                | 11.17  |
| 13               | 25     | 19.20                | 9.31   |
| 14               | 24     | 18.43                | 9.31   |
| 15               | 24     | 18.43                | 9.31   |
| 16               | 24     | 18.43                | 9.31   |
| 17               | 24     | 18.43                | 9.31   |

| <b>Prueba 32</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (h)       | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 17               | 0      | 0                    | 0  |
| 18               | 24     | 18.43                | ~  |
| 19               | 24.8   | 19.04                | ~  |
| 20               | 24.8   | 19.04                | ~  |
| 21               | 24.8   | 19.04                | ~  |
| 22               | 24.4   | 18.73                | ~  |
| 23               | 24.4   | 18.73                | ~  |



Tabla A1.5.- Reacciones con el catalizador Mo12S en polvo.

| <b>Prueba 35</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (h)       | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 0                | 0      | 0                    | 0  |
| 1                | 20.5   | 15.74                | 1.86   |
| 2                | 20.5   | 15.74                | 1.86   |
| 3                | 20.1   | 15.43                | 3.72   |
| 4                | 19.4   | 14.9                 | 1.86   |
| 5                | 19.55  | 15.01                | 1.86   |
| 6                | 19.75  | 15.16                | 1.86   |

| <b>Prueba 36</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (h)       | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 6                | 0      | 0                    | 0  |
| 7                | 21.83  | 16.76                | 3.72   |
| 8                | 22.6   | 17.35                | 1.86   |
| 9                | 22.5   | 17.28                | 1.86   |
| 10               | 22.52  | 17.29                | 1.86   |
| 11               | 22.64  | 17.38                | 1.86   |
| 12               | 22.4   | 17.2                 | 1.86   |

Tabla A1.6.- Reacciones con el catalizador Mo12S en polvo regenerado.

| <b>Prueba 38</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (h)       | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 12               | 26     | 0                    | 0  |
| 13               | 29.35  | 22.54                | 3.72   |
| 14               | 28.6   | 21.96                | 1.86   |
| 15               | 29.35  | 22.54                | 1.86   |
| 16               | 28.8   | 22.11                | 1.86   |
| 17               | 29.5   | 22.65                | 3.72   |
| 18               | 28.2   | 21.65                | 3.72   |

| <b>Prueba 39</b> |        |                      |  |
|------------------|--------|----------------------|--|
| Tiempo (h)       | Q ml/h | WHSV h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % en la salida |
| 18               | 35     | 0                    | 0  |
| 19               | 35     | 26.87                | 3.72   |
| 20               | 35     | 26.87                | 5.59   |
| 21               | 35.1   | 26.95                | 4.65   |
| 22               | 35.4   | 27.18                | 3.72   |
| 23               | 35.8   | 27.49                | 3.72   |



|                     |               |                            |  |
|---------------------|---------------|----------------------------|--|
| <b>24</b>           | 36.3          | 27.87                      | 3.72   |
| <b>Prueba</b>       | <b>42</b>     |                            |  |
| <b>Tiempo (min)</b> | <b>Q ml/h</b> | <b>WHSV h<sup>-1</sup></b> | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % en la salida</b> |
| <b>0</b>            | 0             | 0                          | 0  |
| <b>60</b>           | 18.55         | 14.24                      | 8.66   |
| <b>120</b>          | 17.64         | 13.54                      | 4.00   |
| <b>180</b>          | 17.7          | 13.59                      | 4.00   |
| <b>240</b>          | 19.45         | 14.93                      | 3.66   |
| <b>300</b>          | 18.94         | 14.54                      | 2.67   |
| <b>360</b>          | 21            | 16.12                      | 2.67   |
| <b>420</b>          | 20.33         | 15.61                      | 2.67   |
| <b>Prueba</b>       | <b>45</b>     |                            |  |
| <b>Tiempo (min)</b> | <b>Q ml/h</b> | <b>WHSV h<sup>-1</sup></b> | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % en la salida</b> |
| <b>420</b>          |               | 0                          | 0  |
| <b>480</b>          | 17.56         | 13.48                      | 2.00   |
| <b>540</b>          | 18.18         | 13.96                      | 3.33   |
| <b>600</b>          | 8.54          | 6.56                       | 2.00   |
| <b>660</b>          | 21            | 16.12                      | 4.00   |
| <b>720</b>          | 21            | 16.12                      | 4.66   |
| <b>780</b>          | 20            | 15.36                      | 4.66   |
| <b>840</b>          | 20.57         | 15.79                      | 4.00   |

Tabla A1.7.- Reacciones en tres fases con el catalizador Mo12S en polvo regenerado.

|                   |               |                            |  |
|-------------------|---------------|----------------------------|--|
| <b>Prueba</b>     | <b>46</b>     |                            |  |
| <b>Tiempo (h)</b> | <b>Q ml/h</b> | <b>WHSV h<sup>-1</sup></b> |  |
| <b>0</b>          | 0             | 0                          |  |
| <b>1</b>          | 37.26         | 56.93                      |  |
| <b>2</b>          | 38            | 58.06                      |  |
| <b>3</b>          | 38.44         | 58.73                      |  |
| <b>4</b>          | 37.5          | 57.29                      |  |
| <b>5</b>          | 37            | 56.53                      |  |
| <b>6</b>          | 38            | 58.06                      |  |
| <b>Prueba</b>     | <b>48</b>     |                            |  |
| <b>Tiempo (h)</b> | <b>Q ml/h</b> | <b>WHSV h<sup>-1</sup></b> | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % en la salida</b> |
| <b>6</b>          | 0             | 0                          | 0  |
| <b>7</b>          | 40            | 61.11                      | 39.31  |
| <b>8</b>          | 39.1          | 59.74                      | 33.32  |
| <b>9</b>          | <b>38.9</b>   | <b>59.43</b>               | 30.65  |





## ANEXO



|                   |               |                            |  |
|-------------------|---------------|----------------------------|--|
| 10                | 40            | 61.11                      | 30.65  |
| 11                | 41            | 62.64                      | 29.99  |
| 12                | 40.9          | 62.49                      | 31.32  |
| <b>Prueba 56</b>  |               |                            |  |
| <b>Tiempo (h)</b> | <b>Q ml/h</b> | <b>WHSV h<sup>-1</sup></b> | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % en la salida</b> |
| 12                | 0             | 0                          | 0  |
| 13                | 45.5          | 69.52                      | 45.65  |
| 14                | 45            | 68.75                      | 48.18  |
| 15                | 47            | 71.81                      | 45.65  |
| 16                | 40.4          | 61.72                      | 30.43  |
| 17                | 39            | 59.58                      | 25.36  |
| 18                | 41.8          | 63.86                      | 35.50  |
| <b>Prueba 59</b>  |               |                            |  |
| <b>T (min)</b>    | <b>Q ml/h</b> | <b>WHSV h<sup>-1</sup></b> | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % en la salida</b> |
| 18                | 0             | 0                          | 0  |
| 19                | 35.6          | 54.39                      | 4.00   |
| 20                | 32.5          | 49.65                      | 3.33   |
| 21                | 32.8          | 50.11                      | 7.33   |
| 22                | 32.1          | 49.04                      | 6.66   |
| 23                | 31.05         | 47.44                      | 5.33   |
| 24                | 32.28         | 49.32                      | 6.00   |

Tabla A1.8.- Reacciones en tres fases con el catalizador Mo12S en polvo nuevo.

|                     |               |                            |  |
|---------------------|---------------|----------------------------|--|
| <b>Prueba 65</b>    |               |                            |  |
| <b>Tiempo (h)</b>   | <b>Q ml/h</b> | <b>WHSV h<sup>-1</sup></b> | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % en la salida</b> |
| 24                  | 0             | 0                          | 0  |
| 25                  | 26.6          | 40.64                      | 14.66  |
| 26                  | 26.77         | 40.90                      | 8.00   |
| 27                  | 27            | 41.25                      | 9.33   |
| 28                  | 27.3          | 41.71                      | 8.00   |
| 29                  | 27.6          | 42.17                      | 6.66   |
| <b>Prueba 75-a</b>  |               |                            |  |
| <b>Tiempo (min)</b> | <b>Q ml/h</b> | <b>WHSV h<sup>-1</sup></b> | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % en la salida</b> |
| 0                   | 0             | 0                          | 0  |
| 60                  | 34.5          | 52.71                      | 6.45   |
| 120                 | 33.6          | 51.33                      | 7.53   |
| 180                 | 32.13         | 49.09                      | 6.45   |
| 240                 | 34.3          | 52.40                      | 4.30   |



## ANEXO



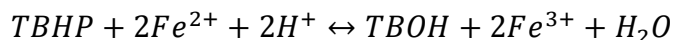
|                     |               |                            |  |
|---------------------|---------------|----------------------------|--|
| <b>300</b>          | 34            | 51.95                      | 5.38   |
| <b>360</b>          | 33.75         | 51.56                      | 4.30   |
| <b>Prueba</b>       | <b>77-a</b>   |                            |  |
| <b>Tiempo (min)</b> | <b>Q ml/h</b> | <b>WHSV h<sup>-1</sup></b> | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % en la salida</b> |
| <b>360</b>          | 0             | 0                          | 0  |
| <b>420</b>          | 34            | 51.95                      | 4.30   |
| <b>480</b>          | 34.39         | 52.54                      | 4.30   |
| <b>540</b>          | 34.8          | 53.17                      | 3.23   |
| <b>600</b>          | 32            | 48.89                      | 3.23   |
| <b>660</b>          | 31.76         | 48.52                      | 3.23   |
| <b>720</b>          | 34            | 51.95                      | 3.23   |



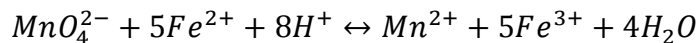
## A.2.- Técnicas de valoración.

### A.2.1.- Permanganometría.

Cuando se utiliza el TBHP como agente oxidante, y se requiere determinar la cantidad de éste presente durante la reacción, se utiliza un método de valoración redox, la permanganometría. Para valor el TBHP se parte de las siguientes reacciones.



Esto significa que el TBHP remanente, va reaccionar con el  $Fe^{2+}$  en exceso. Posteriormente, el  $Fe^{2+}$  se hace reaccionar con permanganato de potasio, como se indica en la siguiente reacción.



Los reactivos utilizados en la titulación son los siguientes:

- Solución de ácido sulfúrico (1:20)
- Sal de Mohr ( $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ )
- Permanganato de potasio ( $KMnO_4$ )

Preparación de las soluciones:

- El ácido sulfúrico se prepara en una relación volumétrica de ácido concentrado y agua destilada (1:20).
- Para la solución de la sal de Mohr se pesan 0.784 g de  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$  y se disuelven en 100 ml de solución ácida (1:20) en un matraz aforado.
- Para la solución de permanganato de potasio, se pesan 0.0426 g de sal de  $KMnO_4$  y llevar a un matraz aforado de 100 ml y aforar con una solución ácida (1:20)

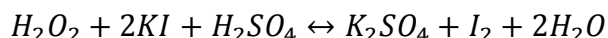
Procedimiento:



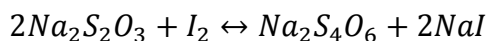
- Colocar en un matraz Erlenmeyer 7 ml de la solución ácido sulfúrico (1:20)
- Adicionar 2.5 ml de la solución de sal de Mohr al matraz con la solución ácida
- Agregar una alícuota de 0.5 ml de la fase MeCN proveniente del reactor (solución a la que se va determinar su concentración del TBHP)
- Agregar con una bureta la solución de permanganato de potasio al matraz Erlenmeyer, hasta que se detecte una coloración rosada, esto indica que se ha alcanzado el punto de equivalencia.
- Finalmente, con el volumen gastado de titulante, calcular la concentración del TBHP en el reactor.

### **A.2.2.-Yodometría.**

Cuando se utiliza el  $H_2O_2$  como agente oxidante, y se requiere determinar la cantidad de éste presente durante la reacción, se utiliza un método de valoración redox, la yodometría. Para valor el  $H_2O_2$  se parte de las siguientes reacciones.



Posteriormente, el  $I_2$  se hace reaccionar con tiosulfato de potasio, como se indica en la siguiente reacción.



Los reactivos utilizados en la titulación son los siguientes:

- Solución de ácido sulfúrico (1:20)
- Molibdato de amonio
- $Na_2S_2O_3$
- Almidón

Preparación de las soluciones:

- El ácido sulfúrico se prepara en una relación volumétrica de ácido concentrado y agua destilada (1:20).



- Para la solución para la solución de KI se pesan 4 g de KI y se aforan con 100 ml de agua destilada.
- Para la solución de tiosulfato de sodio 0.0098 M se preparan pesando 1.21 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 0.5 g de carbonato de sodio anhidro aforados a 500 ml con agua recién hervida para eliminar el  $\text{CO}_2$ . La solución debe almacenarse en frasco oscuro para retardar su descomposición.
- Como indicadores se utiliza molibdato de amonio al 20% peso y almidón. El almidón se prepara con 0.1 g aforando con 50 ml de agua hirviendo, la solución se deja en ebullición durante unos minutos y después se deja enfriar.

#### Procedimiento:

- Colocar en un matraz Erlenmeyer 15 ml de la solución ácido sulfúrico (1:20)
- Adicionar 3 gotas de la solución de molibdato de amonio al 20 % peso.
- Agregar una alícuota de 0.5 ml de la fase MeCN proveniente del reactor (solución a la que se va determinar su concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).
- Agregar con una bureta la solución de tiosulfato de sodio al matraz Erlenmeyer, cuando se detecté un color amarillo pálido, se adiciona 2 ml de la solución de almidón.
- Continuar agregando tiosulfato de sodio hasta que se observe un cambio de color, azul a transparente, éste último determina que se ha alcanzado el punto de equivalencia.
- Finalmente, con el volumen gastado de titulante, calcular la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el reactor.

Síntesis de catalizadores.

Cálculos para la preparación de catalizadores.

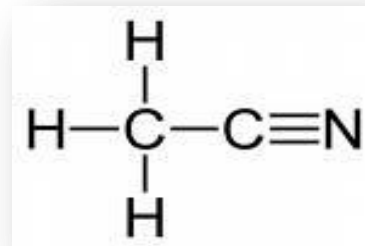
Mo5H (5%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )



### A.3.- Características de los reactivos

#### ACETONITRILO

- Apariencia:** transparente incoloro  
**Estado físico:** líquido  
**Peso molecular:** 42 g/mol  
**Formula química:** C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N  
**Olor:** dulce similar al éter  
**Gravedad específica (agua=1):** 0.7857  
**Solubilidad en agua (% peso):** 100%  
**Punto de ebullición:** 82 °C  
**Punto de fusión:** 46 °C  
**Presión de vapor (aire=1):** 1.42  
**Punto de inflamación:** 6 °C



#### Estabilidad y reactividad

##### Estabilidad (condiciones que se deben evitar):

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

**Incompatibilidades:** ácidos, bases, oxidantes explosivos, compuestos de nitrógeno y flour, sulfidos, percloratos, agentes reductores y plásticos.

##### Productos peligrosos por la descomposición:

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

#### PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

**Apariencia, olor y estado físico:** Líquido incoloro con ligero olor.

**Gravedad específica (Agua=1):** 1.2 a 20 °C



**Pureza:** 30%

**Punto de ebullición (°C):** 141

**Densidad relativa del vapor (Aire=1):** 1.0

**Punto de fusión (°C):** -11

**Viscosidad (cp):** 1.245 a 20°C

**pH:** 5.1

**Presión de vapor (mm Hg):** 18.3 a 30°C

**Solubilidad:** Soluble en agua y alcohol

**Estabilidad y reactividad**

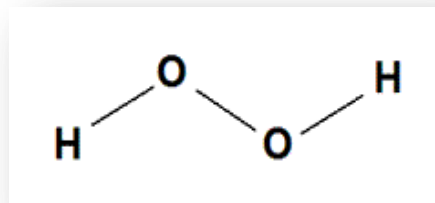
Estable bajo condiciones normales de presión y temperatura.

**Incompatibilidad con otros materiales:**

Materiales combustibles, agentes reductores, iones metálicos, materiales oxidables, hierro, cobre, latón, bronce, cromo, cinc, plomo, plata, manganeso.

**Condiciones a evitar:** Choque mecánico, sustancias incompatibles, luz, fuentes de ignición, generación de polvo, exceso de calor.

**Productos de descomposición peligrosos:** Oxígeno, Gas de hidrógeno, agua.



### TERBUTIL HIDROPERÓXIDO

**Sinónimos:** TBHP, ter-butanol

**Pureza:** 70%

**Peso molecular:** 90.12 g/mol

**Formula química:** C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

**Densidad:** 0.9g/ml

**CAS NO:** 75-91-2

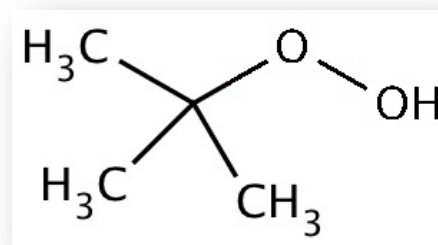
**Punto de ebullición:** 96.2 °C

**Punto de fusión:** -3 °C

**Presión de vapor:** 1.42 mmHg

**Punto de inflamación:** 43 °C

**Estabilidad y reactividad**





**Estabilidad:** Puede ser estable en recipientes cerrados y buena alimentación

**Incompatibilidades:** fuertes agentes reductores, materiales orgánicos, metales en polvo fino, bases fuertes, ácido, azufre.

**Condiciones que se deben evitar:** Calor y luz

**Productos peligrosos por la descomposición:**

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

### n-DECANO

**Punto de inflamación:** 44 °C (44 °C) Método: Copa cerrada Tag

**Límite de explosión, inferior:** 0,7 %(V)

**Límite de explosión, superior:** 5,4 %(V)

**Temperatura de auto-inflamación:** 201 °C

**Fórmula molecular:** C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>

**Peso molecular:** 142,32 g/mol

**pH:** Sin datos disponibles

**Punto /intervalo de ebullición:** 171 °C (171 °C)

**Presión de vapor:** 0,10 PSI a 38 °C (38 °C)

**Solubilidad en agua:** Despreciable

**Densidad relativa del vapor:** 4,9 (Aire = 1.0)

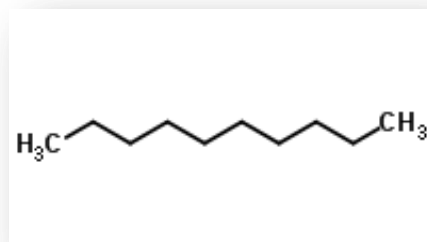
**Porcentaje volátil:** > 99 %

**Estabilidad y reactividad**

**Condiciones que deben evitarse:** Sin datos disponibles.

**Materias que deben evitarse:** Puede reaccionar con oxígeno o agentes oxidantes fuertes, como los cloratos, nitratos, peróxidos, etc.

**Otros datos:** Este material se considera estable en ambientes, almacenamiento previsto y condiciones de temperatura y presión para la manipulación normales. No se descompone si se almacena y aplica como se indica.







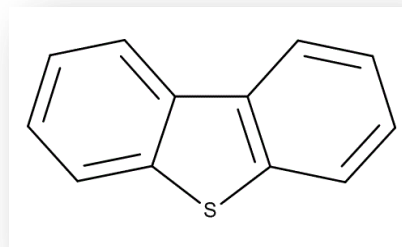
## DIBENZOTIOFENO

**Pureza:** 98%

**Formula química:** C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S

**Punto de ebullición:** 332 °C

**Punto de fusión:** 97 °C



### Estabilidad y reactividad

**Estabilidad (condiciones que se deben evitar):** Se debe guardar en recipiente herméticamente cerrado y cerrado, además almacenarse en lugar ventilado.

**Incompatibilidades:** agentes oxidantes fuertes

**Productos peligrosos por la descomposición:** Peligrosos productos de descomposición son formados bajo condiciones de fuego como óxidos de carbono, óxidos de azufre.

## 4-METILDIBENZOTIOFENO

**Pureza:** 96%

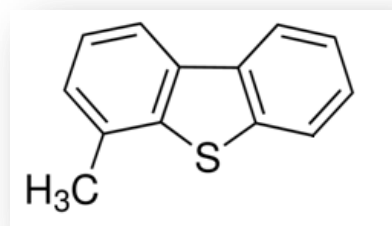
**Peso molecular:** 198.12 g/mol

**Formula química:** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>S

**Punto de ebullición:** 298 °C

**Punto de fusión:** 64-68°C

**CAS NO:** 7372-88-5



### Estabilidad y reactividad

**Estabilidad (condiciones que se deben evitar):** Se debe guardar en recipiente herméticamente cerrado y cerrado, además almacenarse en lugar ventilado.

**Incompatibilidades:** agentes oxidantes fuertes



**Productos peligrosos por la descomposición:** Peligrosos productos de descomposición son formados bajo condiciones de fuego como óxidos de carbono, óxidos de azufre.

#### 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO

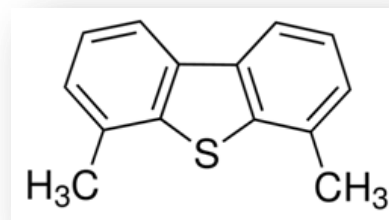
**Pureza:** 97%

**Peso molecular:** 212.31 g/mol

**Formula química:** C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>S

**Punto de ebullición:** 298 °C

**Punto de fusión:** 153-157 °C



#### Estabilidad y reactividad

**Estabilidad (condiciones que se deben evitar):** Se debe guardar en recipiente herméticamente cerrado y cerrado, además almacenarse en lugar ventilado.

**Incompatibilidades:** agentes oxidantes fuertes

**Productos peligrosos por la descomposición:** Peligrosos productos de descomposición son formados bajo condiciones de fuego como óxidos de carbono, óxidos de azufre.



#### **A.4.- Cromatografía de gases**

La cromatografía es un método físico de separación, utilizado para la caracterización de mezclas complejas. Este método es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, que tiene como objetivo separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

Según la fase estacionaria existen dos tipos de cromatografía:

- Plana, a su vez se divide en:
  - ❖ Papel
  - ❖ Capa fina.
- En columna, está a su vez se subdivide, de acuerdo a su masa móvil en:
  - ❖ Líquidos.
  - ❖ Gases.
  - ❖ Fluidos supercríticos

En la presente investigación se utilizó cromatografía de gases para el análisis de los productos de reacción, de tal manera que será esta técnica la que se detalle a continuación.

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

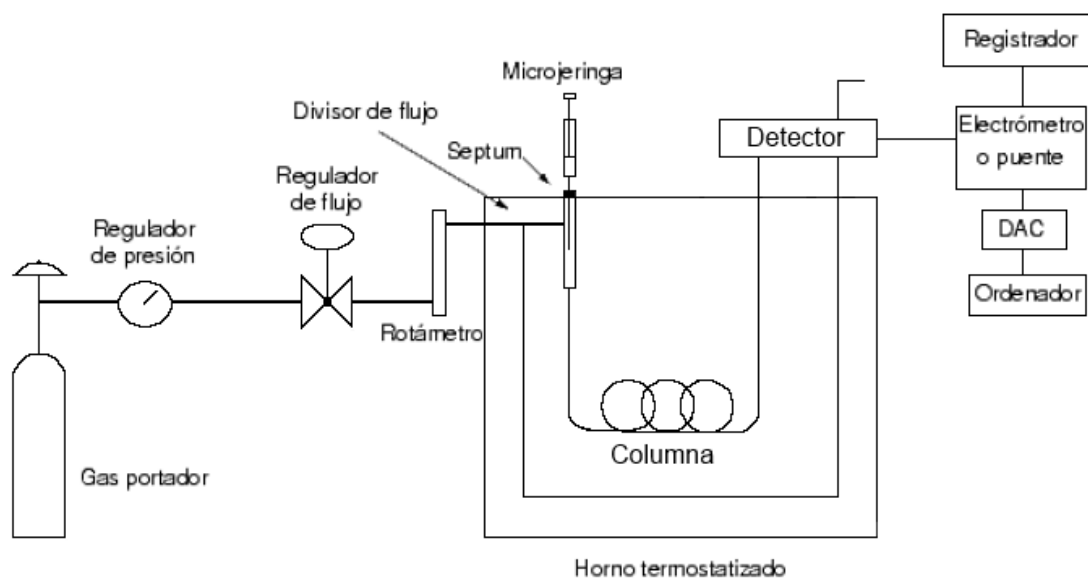
La forma más usual de hacer cromatografía de gases es utilizando un líquido como fase estacionaria; recibe entonces el nombre de cromatografía Gas-Líquido (CGL). También se utilizan adsorbentes, dando lugar a la cromatografía Gas-



Sólido (CGS), pero en mucho menor proporción. En la figura A 4.1 se muestra un diagrama simplificado del cromatógrafo de gases.

Un cromatógrafo de gases consiste de:

- ❖ Fase móvil.
- ❖ Sistema de inyección.
- ❖ Horno de la columna.
- ❖ Fase estacionaria.
- ❖ Columnas.
- ❖ Detector.
- ❖ Sistema de registro de datos.



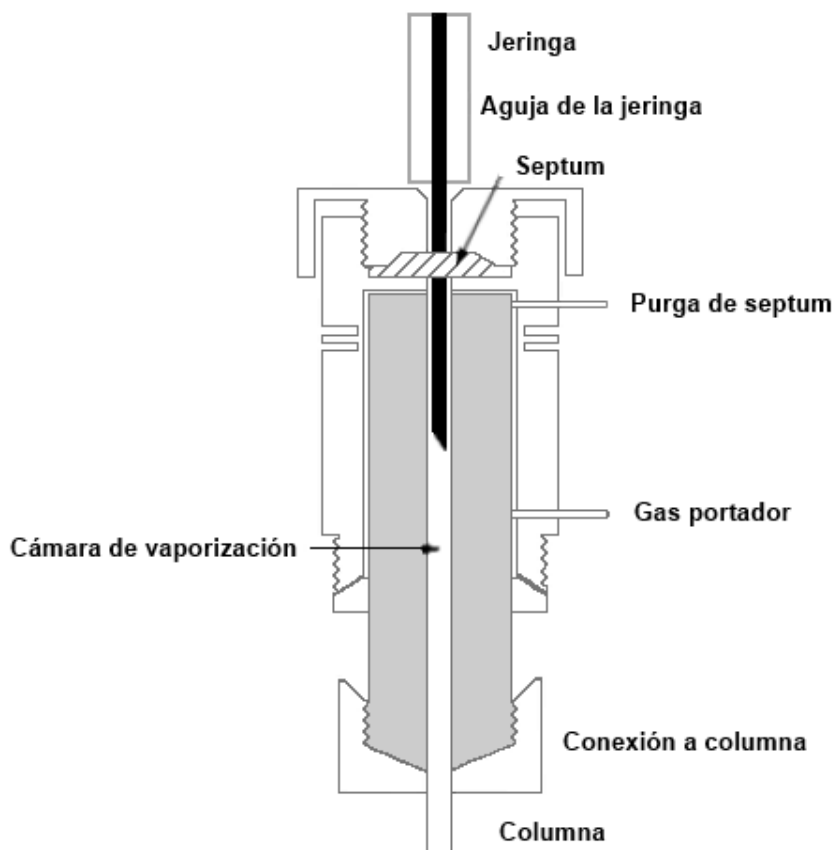
**Figura A 4.1** Diagrama de un cromatógrafo de gases

La fase móvil es un gas inerte, generalmente helio, argón o nitrógeno. El gas portador cumple con dos propósitos, transportar las moléculas de analito a lo largo de la columna de la cual se lleva a cabo la adsorción de estas moléculas en la fase estacionaria.

El sistema de inyección es un dispositivo que permite la incorporación del analito en la corriente del gas portador. Este sistema se trata de una cámara situada a la entrada de la columna y es calentada independientemente a ésta, la temperatura



de esta cámara está por encima del punto de ebullición del componente menos volátil. En esta cámara la muestra es evaporada para su posterior inyección a la columna a través de un septo (pared) de plástico, que es estable a la temperatura de inyección y debe ser remplazado periódicamente. En la figura A 4.2 se muestra un diagrama del sistema de inyección de un cromatógrafo de gases.



**Figura A 4.2.** Sistema de inyección en un cromatógrafo de gases.

El horno de la columna es un dispositivo dentro del cual se encuentra la columna, colocada en el centro de éste y conectada por un lado al puerto de inyección y por otro al detector, ese horno debe tener una buena regulación de temperatura, ya que de ella depende el grado de separación de los analitos.

La fase estacionaria es la encargada de separar los componentes del analita y esta puede ser un sólido o un líquido, que se encuentra dispuesto en un soporte, que en conjunto conforma la columna. Si la fase estacionaria es un sólido, puede ser aluminio, silica gel, carbón o tierras diatomeas, el tipo de interacción con la fase móvil puede ser absorción, intercambio iónico o filtración sobre geles



porosos; en caso de ser un líquido la fase estacionaria, debe tener una baja viscosidad y una alta y diferencial solubilidad, y la interacción de ésta con la fase móvil recibe el nombre de reparto. La fase móvil líquida es la más utilizada.

La columna ésta conformada por la fase estacionaria y el soporte. El soporte es un sólido que se encarga de sostener a la fase estacionaria y debe de tener estabilidad térmica, dureza mecánica, inactividad química y baja resistencia a al paso de un gas. Las columnas están hechas de cobre, acero inoxidable o en tubos de vidrio, sílice fundido o teflón y están dobladas o enrolladas. Existen dos tipos principales de columna, las columnas empacadas y las capilares, siendo estas últimas las más utilizadas debido a su mayor rapidez y eficiencia, pueden tener la longitud de 10 a 200 m, por lo que deben ser enrolladas en forma helicoidal y un diámetro de interno 0.1 a 0.5 mm.

El detector es el dispositivo que indica y mide los solutos en la corriente del gas portador, convirtiendo una señal no medible directamente en una señal elaborable de una propiedad física. Esta señal elaborada es una comparación entre el gas portador puro (blanco) y el gas llevando cada uno de los componentes del analito separados en la columna, esto es traducido en una señal eléctrica que es amplificada y registrada al salir de la columna.

Un buen detector es altamente sensible, tiene una respuesta lineal sobre un amplio rango de concentración y es relativamente sensible a variaciones de flujo y temperatura.

Los detectores se clasifican, por el proceso de detección en:

- Detector de ionización de flama (FID, Flame Ionization Detector )
- Detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector )
- Detector fotométrico de flama (FPD, Flame Photometric Detector)
- Detector de fotoionización (PID, Photoionization Detector)
- Detector termoiónico (TID, Thermolonic Detector)
- Detector de captura de electrones (ECD, Electron-Capture Detector)
- Detector de emisión atómica (AED, Atomic Emission Detector).



En la presente investigación, el cromatógrafo utilizado está integrado por un detector de ionización de flama. Este consiste de una flama de hidrógeno y una placa colectora; las muestras que salen de la columna pasan a través de la flama, la cual rompe las moléculas orgánicas y produce iones. Estos iones son colectados en electrodo parcial y producen una señal eléctrica.