



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE CATALIZADORES DE W SOPORTADOS EN ALÚMINA,
ALÚMINA-TITANIA Y TITANIA PARA DESULFURACIÓN OXIDATIVA.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICA

PRESENTA

ROSA IRENE REYES SANTIAGO

MÉXICO, D.F.

AÑO 2014.





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: DR. LUIS CEDEÑO CAERO.
VOCAL: DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA.
SECRETARIO: DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN.
1ER. SUPLENTE: DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE.
2° SUPLENTE: M. EN C. MARÍA ISABEL GRACIA MORA.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

DR. LUIS CEDEÑO CAERO.

SUSTENTANTE:

ROSA IRENE REYES SANTIAGO.



Índice

Capítulo 1	Introducción	1
Capítulo 2	Marco teórico	6
2.1.	Contaminación atmosférica.	7
2.2.	El petróleo.	8
2.3.	México y el petróleo.	13
2.4.	Hidrodesulfuración (HDS).	13
2.5.	Desulfuración oxidativa (ODS).	15
2.5.1.	Mecanismo de reacción.	15
2.5.2.	Agentes oxidantes.	17
2.5.3.	Disolvente de extracción.	17
2.5.4.	Catalizadores.	18
2.5.5.	Tungsteno (W).	19
2.5.6.	Nanotubos de titania (TiO ₂).	19
2.6.	Planteamiento del problema.	20
2.7.	Objetivo del trabajo.	21
2.8.	Hipótesis.	21
Capítulo 3	Desarrollo experimental	22
3.1.	Reducción a temperatura programada (TPR).	23
3.2.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).	23
3.3.	Difracción de rayos X.	24
3.3.1.	Método de polvos.	24
3.4.	Nanotubos de titania (TiO ₂).	25
3.4.1.	Síntesis de nanotubos de titania (TiO ₂).	25
3.4.2.	Incorporación de las fases metálicas: Método de impregnación.	25
3.5.	Síntesis de catalizadores de W soportados.	26
3.6.	Caracterización.	27
3.6.1.	Reducción a temperatura programada (TPR).	27
3.6.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	27
3.6.3.	Difracción de rayos X.	27
3.7.	Pruebas de actividad.	27
3.7.1.	Metodología de las pruebas de actividad.	28



Capítulo 4	Resultados y discusión	30
4.1.	Caracterización de los catalizadores de W soportados.	31
4.1.1.	Análisis elemental y microscopía electrónica de barrido (SEM).	31
4.1.2.	Difracción de rayos X.	34
4.1.3.	Reducción a temperatura programada (TPR).	37
4.2.	Pruebas de actividad.	40
4.2.1.	Catalizadores de W soportados en Al ₂ O ₃ .	40
4.2.2.	Catalizadores reducidos del TPR de W soportados Al ₂ O ₃ .	42
4.2.3.	Catalizadores de W soportados en Al ₂ O ₃ -TiO ₂ .	44
4.2.4.	Catalizadores reducidos del TPR de W soportados en Al ₂ O ₃ -TiO ₂ .	46
4.2.5.	Catalizadores de W soportados en Al ₂ O ₃ -TiO ₂ oxidados vs reducidos por TPR.	48
4.2.6.	Diferencia por el método de preparación entre los catalizadores de W soportados en Al ₂ O ₃ -TiO ₂ .	50
4.2.7.	Actividad catalítica de los soportes Al ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃ -TiO ₂ .	52
4.2.8.	Constantes de velocidad.	54
4.2.9.	Nanotubos de TiO ₂ .	58
	Conclusiones	64
	Referencias	67
	Apéndices	71
Apéndice I	Yodometría.	72
Apéndice II	Ángulos y distancias interplanares característicos para la interpretación de los difractogramas.	74
Apéndice III	Termograma.	75
Apéndice IV	Modelo Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular.	78



Capítulo 1: Introducción

Se mostrará un panorama general del proyecto desarrollado en esta investigación y de la conexión que existe entre la contaminación y el diesel.

Además se presenta un proceso complementario a la hidrodesulfuración para retirar el azufre en los compuestos dibenzotiofénicos presentes en el diesel.



En México, la Ley Federal para el Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente de 1998 menciona que:

“Se entiende por contaminación la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes (materia o energía) o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico” [1].

La contaminación en el aire en zonas urbanas y sus alrededores es originada principalmente por emisiones vehiculares, mediante gases de efecto invernadero, como son los hidrocarburos, CO_x , NO_x , O_3 , SO_x . En México se norman los siguientes contaminantes atmosféricos: bióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), bióxido de nitrógeno (NO_2), ozono (O_3), partículas suspendidas totales (PST), partículas menores a 10 micrómetros de diámetro (PM10) y plomo (Pb).

Los óxidos de azufre (SO_x) se forman a partir de la oxidación del combustible emitiéndose como SO_2 , una fracción de éste en la corriente de escape puede ser oxidada para formar SO_3 , el cual reacciona fácilmente con el agua para formar H_2SO_4 y partículas (sulfatos), dando origen a la lluvia ácida. Una estadística ambiental de las emisiones de SO_2 por área poblada registro que México emite 970 kg/ Km^2 [2].

Las industrias y vehículos automotores que usan combustibles generan contaminantes cuya emisión produce deterioro en la calidad del aire, para atender los problemas de contaminación en el país es necesario mejorar la calidad de los combustibles, en particular en lo que refiere a su contenido de azufre. La Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país [3], por ejemplo el contenido máximo de azufre total presente en el diesel debe ser de 5000 ppm.

El petróleo crudo es uno de los recursos naturales más importantes para México. Su exploración, explotación y transformación permiten satisfacer las necesidades energéticas de los sectores productivos del país. Respecto a las reservas probadas por país, Venezuela se ubicó en el primer lugar, con 17.9% del total, Arabia Saudita concentró 16.1% de las reservas mundiales en 2011 y México se ubicó en el décimo octavo lugar, con 0.8% del total mundial [4].

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los



caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos.

Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión [5].

En una refinería, el petróleo es convertido a una variedad de productos mediante procesos físicos y químicos. El primer proceso al que se somete el petróleo en la refinería, es la destilación para separarlo en diferentes fracciones. Dentro de las torres de destilación, los líquidos y los vapores se separan en fracciones de acuerdo a su peso molecular y temperatura de ebullición. Las fracciones más ligeras, incluyendo gasolinas y gas LP, vaporizan y suben hasta la parte superior de la torre donde se condensan. Los líquidos medianamente pesados, como la querosina y la fracción diesel, se quedan en la parte media. Los líquidos más pesados y los gasóleos ligeros primarios, se separan más abajo, mientras que los más pesados en el fondo. Las gasolinas contienen fracciones que ebullen por debajo de los 200°C mientras que en el caso del diesel sus fracciones tienen un límite de 350°C. Esta última contiene moléculas de entre 10 y 20 carbonos, mientras que los componentes de la gasolina se ubican en el orden de 12 carbonos o menos. El combustible diesel, también se manufactura, en muchos casos a partir de mezclas de gasóleos con querosinas, y aceite cíclico ligero, el cual es producto del proceso de desintegración catalítica fluida. Hoy en día el proceso de fabricación del diesel es muy complejo ya que comprende escoger y mezclar diferentes fracciones de petróleo para cumplir con especificaciones precisas [6].

Tradicionalmente, la reducción de azufre en combustibles pesados se lleva a cabo mediante el proceso de hidrodesulfuración (HDS, del inglés hydrodesulfurization), donde el enlace C-S se rompe por hidrogenólisis para producir H₂S e hidrocarburos libres de azufre. No obstante, durante el proceso ocurren reacciones



secundarias como la hidrogenación y el fraccionamiento, por lo tanto, se necesitan concentraciones altas de H_2 y condiciones experimentales drásticas (arriba de $350^\circ C$ y 100 bar) para eliminar cantidades considerables de azufre.

La desulfuración oxidativa (ODS) presenta grandes ventajas, dado que opera a condiciones suaves de temperatura y presión, y no requiere del consumo de hidrógeno. En este proceso los compuestos benzotiofénicos se oxidan fácilmente, con agentes oxidantes como: los peroxiácidos, alquil hidroperóxido y H_2O_2 , siendo el peróxido de hidrógeno el más utilizado. Esta reacción puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como el W, Mo y V [7]. En este caso el peróxido de hidrógeno reacciona con el catalizador para generar radicales hidróxilo ($\cdot OH$), un agente oxidante muy fuerte que reacciona con los compuestos sulfurados para producir sulfóxidos y posteriormente sulfonas. Estos compuestos son más polares que las especies no oxidadas, por lo que pueden extraerse con un solvente orgánico polar, como acetonitrilo [8].

Los catalizadores son sustancias que aceleran la velocidad de una reacción química y no se consumen en la reacción química. Sin embargo participan íntimamente en los detalles de la reacción al nivel de moléculas. Su función es suministrar una ruta distinta con menor energía de activación para la reacción. Muchas reacciones que ocurren en solución son catalizadas con catalizadores sólidos, los cuales se denominan catalizadores heterogéneos [9].

La gran mayoría de los catalizadores están formados por varios componentes, como un agente activo, que es la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química y un soporte, que es la sustancia generalmente poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo [10].

En el proceso de ODS se han utilizado catalizadores heterogéneos, para la oxidación en la fase líquida de compuestos de azufre por el peróxido de hidrógeno. La fácil separación de catalizadores a partir de la fracción diesel desulfurado y su estabilidad, permite un uso repetido de este tipo de catalizadores. Se han usado catalizadores de tungsteno, molibdeno o vanadio, sobre silicatos, zeolitas, tamices moleculares, y sílice mesoporosa o titania mesoporosa o en soportes como alúmina [11].



El presente trabajo es el resultado de la investigación realizada sobre el trióxido de tungsteno soportado en alúmina o alúmina-titania y la evaluación de su actividad catalítica en el proceso de ODS, para la oxidación de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT a su correspondiente sulfona; así como la actividad catalítica en el proceso de ODS de nanotubos de titania.

En el marco teórico se mencionan los conocimientos necesarios para la comprensión de la investigación, se menciona el planteamiento del problema, los objetivos de la investigación y la hipótesis.

En el diseño experimental se describe la preparación de los catalizadores sintetizados, las pruebas de caracterización y la actividad catalítica de las especies sin reducir y reducidas. Posteriormente se mencionan los resultados y la discusión de las pruebas realizadas a los compuestos y en las conclusiones se indican las aportaciones de esta investigación.



Capítulo 2:

Marco teórico

Para la comprensión de la investigación se desarrolló esta sección donde se explica en general los antecedentes teóricos, en los que se encuentran: algunas definiciones de contaminación, generalidades del petróleo, la mención de México con sus yacimientos y refinerías, la hidrodeshulfuración y el proceso de la desulfuración oxidativa (ODS).

Al final se menciona específicamente el planteamiento del problema, los objetivos de la investigación y la hipótesis.



2.1. Contaminación Atmosférica.

Debido a que el aire es una mezcla de compuestos que varían en el tiempo, es muy difícil definir precisamente lo que es contaminación, por lo que se presentan cuatro definiciones que abarcan distintos aspectos [1]:

American Society for Testing Material:

“Es la presencia en la atmósfera de sustancias no deseables en concentraciones, tiempo y circunstancias tales que puedan afectar significativamente el confort, la salud y el bienestar de las personas”.

Consejo de Europa:

“Existe contaminación del aire cuando la presencia en él de una sustancia extraña o una variación importante en la proporción habitual es capaz de provocar un efecto perjudicial o una molestia, teniendo en cuenta los conocimientos científicos del momento”.

En Francia la norma AFNOR NFX43-001:

“Es la presencia de impurezas en el aire que pueden provocar un perjuicio notable en la salud, comodidad o los bienes humanos. Esta contaminación puede deberse a gases, vapores, partículas sólidas o líquidas e incluso radiaciones”.

En México, la Ley Federal para el Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente de 1998 menciona que:

“Se entiende por contaminación la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes (materia o energía) o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico”.

Es una realidad que la contaminación del aire es un problema en las grandes ciudades y en las zonas con actividades industriales. Desde sus orígenes el ser humano ha emitido contaminantes al aire, pero estos se incrementaron a partir de la Revolución Industrial iniciada en Reino Unido a finales del siglo XVIII. Todos estos avances llegaron a Europa Continental y América del Norte a finales del siglo XIX, y durante el siglo XX al resto del mundo. En la Revolución Industrial se intensificó el uso de los combustibles fósiles, como carbón y el petróleo para calentar, iluminar, transportar, en la agricultura y en la industria; surgiendo así dos problemas ambientales: la lluvia ácida y el calentamiento global.

Los casos más dramáticos y graves son la famosa neblina tóxica londinense de 1952, el deterioro de los bosques europeos en los años cincuentas, y la grave



situación del aire en la Ciudad de México, Tokio y Sao Paulo durante las últimas décadas del siglo anterior.

La contaminación en el aire en zonas urbanas y sus alrededores es originada principalmente por emisiones vehiculares, mediante gases de efecto invernadero, como son los hidrocarburos, CO_x , NO_x , O_3 , SO_x . En México se norman los siguientes contaminantes atmosféricos: bióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), bióxido de nitrógeno (NO_2), ozono (O_3), partículas suspendidas totales (PST), partículas menores a 10 micrómetros de diámetro (PM10) y plomo (Pb).

Aunque los volcanes y las aguas termales también emiten SO_2 , las actividades industriales contribuyen con grandes emisiones, actualmente las plantas termoeléctricas que queman hulla son las principales fuentes no naturales del SO_2 de la atmósfera. El petróleo también contribuye, con el aceite para calefacción y como combustible.

Los óxidos de azufre (SO_x) se forman a partir de la oxidación del combustible emitiéndose como SO_2 , una fracción de éste en la corriente de escape puede ser oxidada para formar SO_3 , el cual reacciona fácilmente con el agua para formar H_2SO_4 y partículas (sulfatos), dando origen a la lluvia ácida. A finales del 1960 se identificó una producción excesiva de estas sustancias como la causa de la lluvia ácida. Una estadística ambiental de las emisiones de SO_2 por área poblada registro que México emite 970 kg/ Km^2 [2].

Las industrias y vehículos automotores que usan combustibles generan contaminantes cuya emisión produce deterioro en la calidad del aire, para atender los problemas de contaminación en el país es necesario mejorar la calidad de los combustibles, en particular en lo que refiere a su contenido de azufre. La Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país [3], por ejemplo el contenido máximo de azufre total presente en el diesel debe ser de 5000 ppm.

2.2. El Petróleo.

De acuerdo con la Academia Mexicana de la Lengua, el petróleo se define como [12]:

“Del b. lat. petrolĕum, y este del gr. Bizant πετράλαιον, aceite de roca).
Líquido natural oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla de



hidrocarburos, que se extrae de lechos geológicos continentales o marítimos. Mediante diversas operaciones de destilación y refino se obtienen de él distintos productos utilizables con fines energéticos o industriales, como la gasolina, la nafta, el queroseno, el gasóleo, etc.”

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos.

Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión [5].

El petróleo crudo suele contener agua, sales inorgánicas (principalmente cloruros de sodio y potasio), sólidos en suspensión (polvo, cenizas) y trazas metálicas (níquel, vanadio, hierro, arsénico y mercurio). El primer paso del proceso de refino consiste en eliminar estos contaminantes, el proceso se llama desalinización, la cual reduce la corrosión, el taponamiento en el equipo y evita el envenenamiento de los catalizadores [17].

En una refinería, el petróleo es convertido a una variedad de productos, utilizando una serie de procesos:

- 1) Destilación atmosférica [6,17]: En las torres de destilación atmosférica, el crudo desalinizado se somete, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 343 °C y 371 °C. Las fracciones de bajo punto de ebullición (ligeras) se difunden en la parte superior de la torre, de donde son extraídas continuamente y enviadas al endulzamiento, el cual consiste en remover el ácido sulfhídrico y bióxido de carbono, este proceso consiste en la absorción selectiva de los



contaminantes, mediante una solución a base de una formulación de amina. Los productos obtenidos son GPL, C₅/C₆.

Las fracciones del rango de ebullición intermedio, se extraen y se envían a las operaciones de desintegración catalítica (FCC), como gasóleo pesado.

Las fracciones de alto punto de ebullición (pesadas, residuos o crudo reducido), se conducen a la torre de destilación al vacío para su fraccionamiento.

- 2) Destilación al vacío [15,17]: Proceso intermedio para extraer, del residuo atmosférico: el gasóleo usado como carga a las plantas de desintegración catalítica (FCC) para la obtención de combustóleo. Las fracciones son utilizadas para elaboración de aceites lubricantes. Los residuos son enviados a coquización.
- 3) Desintegración catalítica (FCC) [15,17]: Este proceso reorganiza la estructura molecular, convirtiendo las cargas de hidrocarburos pesados en fracciones más ligeras, como gasolina, turbosina, diesel, MP petroquímico, gas licuado de petróleo y combustóleo. Se lleva a cabo mediante la aplicación de calor y presión, mediante el uso de catalizadores. La selección de un catalizador depende de una combinación de la mayor reactividad posible con la máxima resistencia al desgaste.
- 4) Hidrotratamiento [15, 16, 17]: Es un tratamiento con hidrógeno, en presencia de catalizadores, a temperaturas comprendidas entre 270-400 °C y presiones que varían de 20-70 bar. Durante este proceso se eliminan compuestos de azufre, nitrógeno, diolefinas, etcétera, por lo que se eliminan alrededor del 90 % de los contaminantes. El hidrotratamiento se utiliza también antes de la desintegración catalítica para reducir el azufre y mejorar el rendimiento de producción. La hidrosulfuración elimina el azufre, durante este proceso los compuestos de azufre se convierten en H₂S.
- 5) Reducción de viscosidad [15, 17]: Es una forma suave que reduce la viscosidad de la carga sin afectar su límite de ebullición, se obtienen hidrocarburos de bajo peso molecular como: gas, gasolina y gasóleos.
- 6) Coquización [17]: Es el proceso que se le da a parte del residuo de la destilación atmosférica y al vacío. Por este proceso se obtiene el coque, el cual se compone de 90 a 95% de carbono, y el resto es nitrógeno, oxígeno, azufre e hidrógeno.
- 7) Alquilación [17]: La alquilación combina las olefinas con las de isoparafinas para aumentar el octanaje de las mezclas de gasolina. El octanaje es una medida para evitar las detonaciones y explosiones.



Las olefinas reaccionan con las isoparafinas en presencia de un catalizador (ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico o cloruro de aluminio), para crear isoocetano.

- 8) Reformación [17]: Los procesos de reforma catalítica convierten las naftas pesadas de bajo octanaje en hidrocarburos aromáticos para cargas petroquímicas y componentes de gasolina de alto índice de octano, que reciben el nombre de reformados. Se producen reformados con concentraciones muy altas de tolueno, benceno y xileno. El hidrógeno, un subproducto, se separa para reciclarlo y utilizarlo en otros procesos.

La nafta se trata previamente con hidrógeno para eliminar contaminantes tales como los compuestos de cloro, azufre y nitrógeno, que podrían envenenar el catalizador.

- 9) Isomerización [15, 17]: Proceso mediante el cual se altera el arreglo fundamental de los átomos de una molécula sin adherir o sustraer nada de la molécula original.

La isomerización convierte al n-butano, n-pentano y n-hexano en sus respectivas isoparafinas. Tales componentes se convierten en isómeros de cadena ramificada y alto octanaje. La isomerización convierte parafinas normales en isoparafinas. La isomerización utiliza un catalizador. Los dos procesos de isomerización claramente diferenciados son el de butano (C4) y el de pentano/hexano. (C5/C6).

- 10) TAME y MTBE [15, 17]: Oxigenantes que se utilizan como aditivo para incrementar el octanaje en la gasolina, su utilización depende de la legislación ambiental con relación a la composición y calidad de las gasolinas.

EL TAME (teramil metil éter) es un compuesto oxigenante que se mezcla con la gasolina para aumentar el octano, se obtiene a partir de la reacción de eterificación del metanol con los isoamilenos (C₅) contenidos en la corriente de gasolina catalítica de FCC, utilizando como catalizador una resina catiónica.

Con el MTBE (metil térbutil éter) se aumenta el octano de óptima a partir de la combinación de isobutileno y metanol.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema del proceso de la refinación del petróleo [15]

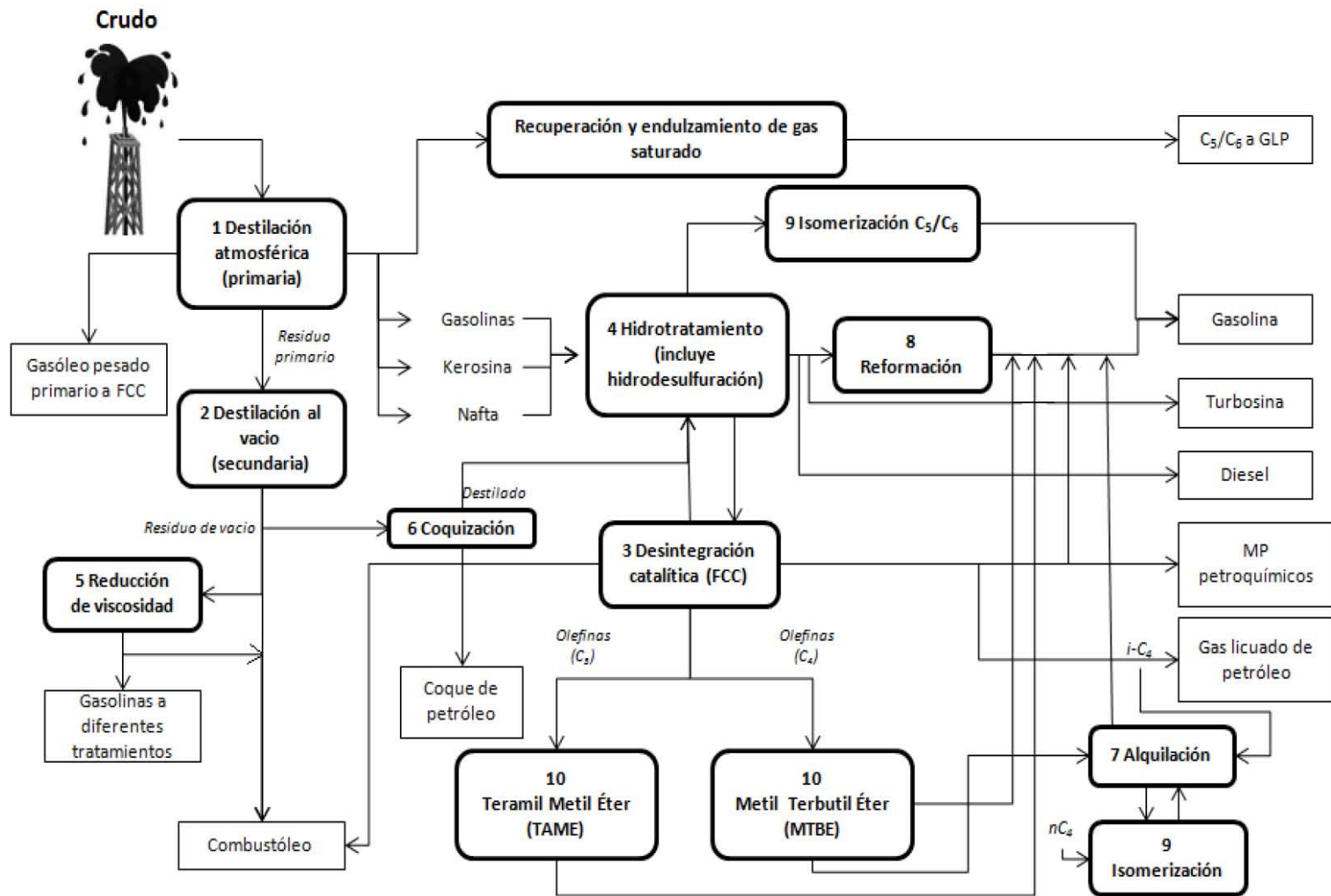


Figura 2.1 Esquema general del sistema de refinación.



2.3. México y el petróleo.

El petróleo es uno de los recursos naturales más importantes para México. Su exploración, explotación y transformación permiten satisfacer las necesidades energéticas de los sectores productivos del país. Respecto a las reservas probadas por país, Venezuela se ubicó en el primer lugar, con 17.9% del total. Arabia Saudita concentró 16.1% de las reservas mundiales en 2011 y México se ubicó en el décimo octavo lugar, con 0.8% del total mundial [4].

En México existen seis refinerías, operadas por PEMEX y están ubicadas en: Tula (Hidalgo), Salamanca (Guanajuato), Cadereyta (Nuevo León), Ciudad Madero (Tamaulipas), Salina Cruz (Oaxaca) y Minatitlán (Veracruz).

Las reservas 1P o reservas probadas de hidrocarburos son cantidades estimadas de aceite crudo, gas natural y líquidos del gas natural, las cuales pueden ser recuperadas de yacimientos conocidos bajo condiciones económicas, métodos de operación y regulaciones gubernamentales existentes a una fecha específica.

Las reservas probadas de petróleo crudo ascendieron a 10,025.2 millones de barriles (MMb) al 1º de enero de 2012, de los cuales 61.0% correspondió a petróleo pesado, 27.9% a ligero y 11.1% a superligero. En lo que se refiere a descubrimientos, el más importante durante 2011 fue el del pozo Sihil-8 en la región Marina Noreste, que aportó 57.1 MMb. En la región Marina Suroeste los pozos Hokchi 101, Kinbe-1 y Xanab-101, ubicados en las cuencas Sureste, presentaron descubrimientos por 19.5 MMb, 13 MMb y 4.7 MMb, respectivamente. Los descubrimientos de la región Sur fueron de 18.6 MMb y correspondieron a los pozos Pareto-1, con 17.8 MMb y Tokal-1, con 0.8 MMb. Por último, en la región Norte el pozo Gasífero-1 aportó 3.4 MMb [4].

2.4. Hidrodesulfuración (HDS).

Tradicionalmente, la reducción de azufre en combustibles pesados se lleva a cabo mediante el proceso de hidrodesulfuración (HDS, del inglés hydrodesulfurization), en donde el enlace C-S se rompe por hidrogenólisis (formación de un anillo aromático, mediante la eliminación de hidrógeno y un catalizador) para producir H₂S e hidrocarburos libres de azufre, por lo que se necesitan catalizadores, concentraciones elevadas de H₂ y condiciones experimentales drásticas (a temperaturas entre 300-350 °C y presiones entre 20-30 bar) para eliminar cantidades considerables de azufre [16, 19].



En la HDS catalítica, la carga se mezcla con hidrógeno, se precalienta y se hace pasar a alta presión por un reactor catalítico de lecho fijo. El hidrógeno se separa y recicla, el producto se estabiliza en una columna de destilación primaria donde se eliminan los residuos ligeros. Durante este proceso, los compuestos de azufre y nitrógeno que hay en la carga se convierten en ácido sulfhídrico (H_2S) y amoníaco (NH_3). El H_2S y NH_3 residuales se eliminan por separación al vapor, mediante un separador combinado de alta y baja presión o por medio de un lavado con aminas que recupera el ácido H_2S en una corriente altamente concentrada, apta para conversión en azufre elemental [17].

La HDS de compuestos tiofénicos procede a través de dos vías de reacción (Figura 2.2). La primera es la hidrogenólisis (Figura 2.2a), en la que el átomo de azufre es directamente removido de la molécula. La segunda ruta es la hidrogenación (Figura 2.2b), en la que el anillo aromático es hidrogenado y subsecuentemente es removido el átomo de azufre. Ambas rutas ocurren en paralelo empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador [19].

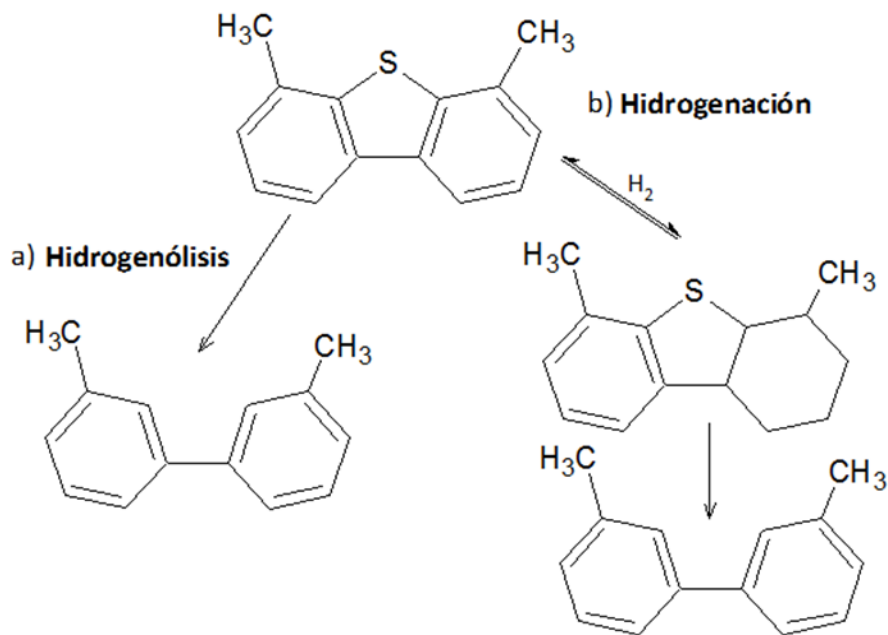


Figura 2.2 Vías de reacción de la HDS de dibenzotiofeno.

El diesel contiene compuestos de azufre que se pueden dividir en dos grupos: el primer grupo incluye benzotiofenos (BTS) con sustituyentes alquilo que contienen 1-7 átomos de carbono; y la segunda clase de dibenzotiofeno (DBT) con sustituyentes alquilo que contienen 1-5 átomos de carbono. Los benzotiofenos y sus derivados de alquilo pueden ser hidrodesulfurados más rápido que el DBT y



los alquil DBTs: 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [19].

2.5. Desulfuración oxidativa (ODS).

La Desulfuración Oxidativa (ODS) se considera como un tratamiento posterior a la HDS para llegar a una desulfuración profunda. La ODS presenta grandes ventajas, dado que opera a condiciones suaves de temperatura y presión, no requiere del consumo de hidrógeno y los compuestos menos reactivos en HDS, como dibenzotiofenos sustituidos, son altamente reactivos en ODS debido a la alta densidad de electrones en el átomo de azufre [11]. En este proceso los compuestos benzotiofénicos se oxidan fácilmente, con agentes oxidantes como: los peroxiácidos, alquil hidroperóxido y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) siendo éste el más utilizado. Esta reacción puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como el W, Mo y V [20]. En este caso el H_2O_2 reacciona con el catalizador para generar radicales hidróxilo ($\cdot OH$), es un agente oxidante muy fuerte que reacciona con los compuestos sulfurados para producir sulfóxidos y posteriormente sulfonas. Estos compuestos pueden extraerse con un solvente orgánico polar, como acetonitrilo [8].

2.5.1. Mecanismo de reacción.

El fundamento de este proceso se basa en la oxidación de compuestos organoazufrados, para producir sulfóxidos y posteriormente sulfonas. Esta reacción se muestra en la Figura 2.3.

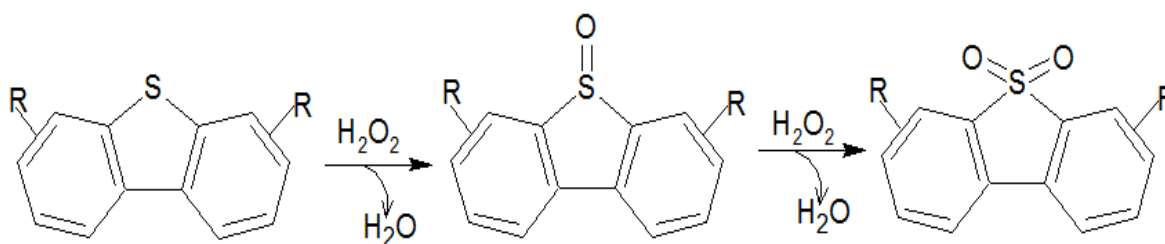


Figura 2.3 Esquema de oxidación de compuestos organoazufrados.

El primer paso de la reacción de ODS depende de atacar el H_2O_2 al átomo de azufre (Figura 2.3). Por lo tanto, la más alta densidad de electrones, como resultado de la donación de grupos de electrones, desempeñará un papel significativo en la reacción de oxidación. La reactividad oxidativa de compuestos de S en el diesel sigue el orden: dibenzotiofeno trialquil sustituido > dibenzotiofeno dialquilsustituido > dibenzotiofeno monoalquilsustituido > dibenzotiofeno.



Para la ODS, el H_2O_2 en la presencia de catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos de V, W, y basados en Mo, la oxidación de compuesto S supone una transferencia del átomo de oxígeno al átomo de azufre para proceder a una formación de un complejo de peróxido polarizado y un metal o un peróxido de metal intermedio.

El peróxido de metal intermedio se forma por un ataque nucleófilo de H_2O_2 en el metal del grupo VI situado como el compuesto en la superficie heterogénea. La oxidación de compuestos que contienen S procede por un ataque nucleofílico de un hidroperoxocomplejo activo para formar sulfóxido y regenerar las especies de metal. A continuación, el sulfóxido se somete a una oxidación adicional por las especies de metal o por el metal hidroperoxocomplejo con la formación de la sulfona. En la Figura 2.4 se muestra detalladamente el mecanismo propuesto por García, J [21].

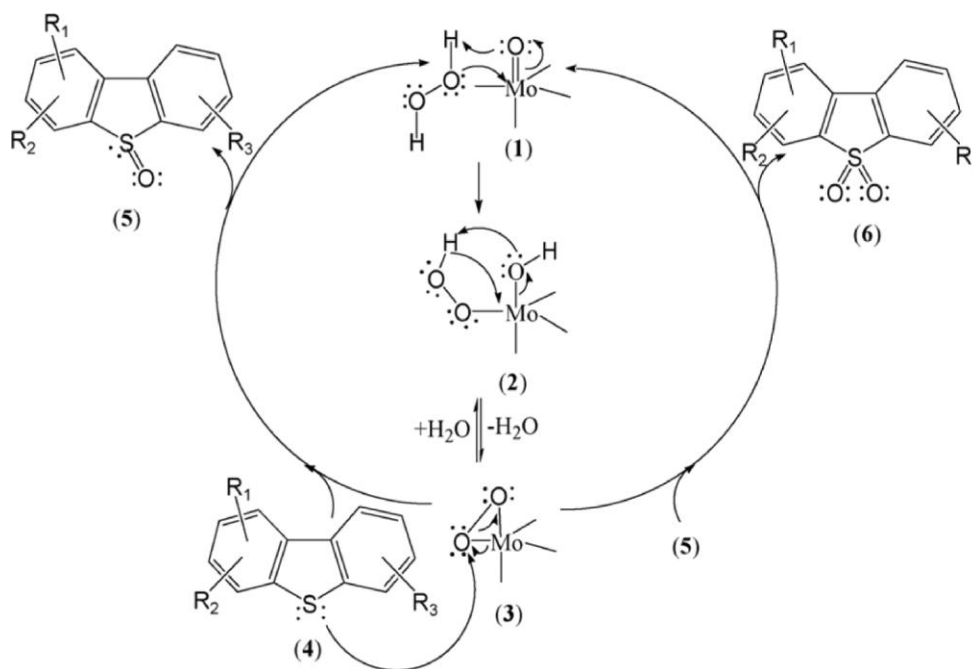


Figura 2.4 Mecanismo propuesto por García, J [21] para la oxidación de compuestos orgánicos para el sistema $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de H_2O_2 .

La etapa clave del mecanismo propuesto es la formación del grupo hidropoximolibdato (intermedio (2)). Este último puede estar formado por un ataque nucleofílico de peróxido de hidrógeno a los puentes del molibdeno, especies en la superficie de alúmina (1). Las especies de hidropoximolibdato se somete a una pérdida reversible de una molécula de agua para producir la especie monoperoxo (3). Como resultado, el grupo peroxo se activa electrofílicamente a través de la coordinación con el átomo de molibdeno de alta valencia. Es posible



formar la especie diperoxo. La oxidación de alquilsustituido DBT se razonó como un mecanismo que procede por un ataque nucleófilico del átomo de azufre en los compuestos orgánicos de azufre (4) en un grupo peroxo de las especies mono o diperoxo (3) para formar sulfóxido (5) y regenerar especies polimolibdato o monoperoxo, respectivamente. Este ataque puede proceder de uno (o ambos) de los grupos peroxo o diperoxo presentes en la especie de molibdeno. Posteriormente, el sulfóxido (5) se somete a una oxidación adicional por el peróxido de oxígeno de la especie peroxo de molibdeno (3) para formar la sulfona (6) [11].

2.5.2. Agentes oxidantes.

La oxidación en fase líquida de compuestos que contienen azufre es posible por la fuerte afinidad de azufre para el oxígeno, permitiendo una unión selectiva de oxígeno con los azufres presentes en los dibenzotiofenos (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT), sin ruptura en los enlaces de C-C y C-S [11]. Los oxidantes más utilizados son peróxido de hidrógeno o hidroperóxidos orgánicos (t-BuOOH) y perácidos [11].

2.5.3. Disolvente de extracción.

El enlace covalente se define cuando el par de electrones tiende a desplazarse hacia el átomo que tienen mayor electronegatividad, esto origina una densidad de carga desigual entre los núcleos que forman el enlace. El enlace es más polar cuanto mayor sea la diferencia entre las electronegatividades de los átomos que se enlazan [9].

La oxidación de los compuestos de azufre a sulfóxidos y sulfonas, aumentan su polaridad, estos compuestos son más polares que las especies no oxidadas, por lo que pueden extraerse con un solvente orgánico polar, como acetonitrilo, en la Figura 2.5, se muestra el incremento de polaridad debido a la oxidación del azufre [8, 13].



Figura 2.5 Incremento de polaridad por la oxidación del azufre.

Se han realizado diversos experimentos para determinar cuál es el mejor disolvente que se puede utilizar para la ODS, los disolventes estudiados han sido acetonitrilo (MeCN), 1,4-butirolactona (BuL), 2-etoxietanol (EEOH), N,N-dimetilformamida (DMF); obteniendo como resultado que el mejor disolvente de extracción en ODS es el MeCN [7, 13].

2.5.4. Catalizadores.

Los catalizadores son sustancias que aceleran la velocidad de una reacción química y no se consumen en la reacción química. Sin embargo participan íntimamente en los detalles de la reacción al nivel de moléculas. Su función es suministrar una ruta distinta con menor energía de activación para la reacción. Muchas reacciones que ocurren en solución son catalizadas con catalizadores sólidos, los cuales se denominan catalizadores heterogéneos [9].

La gran mayoría de los catalizadores están formados por varios componentes, como es un agente activo, que es la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química y un soporte, que es la sustancia generalmente poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo [10].

En el proceso de ODS se han utilizado catalizadores heterogéneos y homogéneos, para la oxidación en la fase líquida de compuestos de azufre por el peróxido de hidrógeno. Los catalizadores más eficaces son óxidos de metales que tienen varios estados de oxidación y son responsables de formación de complejos de diferente estabilidad con el azufre contenido en los compuestos orgánicos [11].



La fácil separación de catalizadores heterogéneos a partir de la fracción diesel desulfurado y su estabilidad, permite un uso repetido de estos. Dentro de los catalizadores heterogéneos se han utilizado tungsteno (W), molibdeno (Mo) o vanadio (V) soportados en zeolitas y óxido de titanio o sobre alúmina [9, 11].

2.5.5. Tungsteno (W).

Los catalizadores de tungsteno (W) tienen aplicaciones en la industria petrolera en la hidrodesulfuración y en el craqueo de hidrocarburos; debido a que son muy eficaces para la oxidación de tioéteres a sulfóxidos y sulfonas utilizando H_2O_2 como agente oxidante, son ideales para el proceso de ODS [25, 26].

Para mejorar el rendimiento de estos sistemas catalíticos, diferentes soportes se han utilizado, los más populares son alúmina (Al_2O_3) y óxido de titanio (TiO_2) en forma de anatasa, en ODS la anatasa parece dar lugar a catalizadores más activos que los soportados Al_2O_3 . Las propiedades electrónicas de los soportes son importantes el TiO_2 se caracteriza como un semiconductor y la Al_2O_3 como material aislante. La estructura y la dispersión de la fase del W presentes en los catalizadores soportados en Al_2O_3 dependen de la carga de tungsteno y de la temperatura de calcinación, también se sabe que la reducción del W^{6+} a W^0 se lleva a cabo en un solo paso. En el W soportado en TiO_2 , muestran que en estos catalizadores la reducción de las especies de W se produce en dos pasos de W^{6+} a W^{4+} y W^0 , durante este proceso, la fase anatasa de óxido de titanio se transforma a rutilo aunque se ha encontrado que esta transición se inhibe por la presencia de las especies de tungsteno [27, 28].

El uso de soporte mixto Al_2O_3 - TiO_2 es una buena alternativa para incrementar la actividad de los soportados en Al_2O_3 e incrementar el área de superficie para los soportados en TiO_2 . La composición y las propiedades del soporte determinan el tipo de especies de tungsteno presentes en la superficie. Las especies tetraédricas de tungsteno están presentes en el soporte de Al_2O_3 , mientras que especies octaédricas de tungsteno están presentes en el soporte de Al_2O_3 - TiO_2 [28].

2.5.6. Nanotubos de titania (TiO_2).

La nanotecnología ofrece el potencial para diseñar, sintetizar y controlar a escala nanométrica (1 a 100nm). De esta forma, en catálisis heterogénea, la nanotecnología puede ayudar a formar un catalizador en donde se tuviera un control total de la formación de sitios activos los cuales estarían en contacto con cierta reacción, obteniéndose como resultado una perfecta actividad y selectividad.



Los nanotubos son materiales estratégicos para aplicaciones en los que se involucran fenómenos de adsorción (como catálisis) ya que incrementan el área de contacto al exponer su superficie interna, superficie externa, superficie en los vértices y superficie en las regiones interlaminares que componen las paredes. Los nanotubos de titanio (TiO_2), tienen una gran relevancia tecnológica por su aplicación como sensores de gas, en catálisis, dispositivos fotoelectrónicos, inmovilización de biomoléculas y como soporte fotocatalítico con aplicación ambiental, por lo que se consideran en el estudio de ODS [23, 33].

En los párrafos anteriores se ha mencionado definiciones de contaminación atmosférica, el petróleo y su desulfuración con HDS y ODS, el uso de los catalizadores de metales de transición para ODS y dado que México es una fuente de petróleo importante, se presentan los fundamentos para una investigación de catalizadores de W soportados en Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y nanotubos de TiO_2 en la desulfuración oxidativa.

Esta investigación será útil para mostrar que los catalizadores de W son viables en la oxidación de dibenzotiofenos y por lo consiguiente una alternativa importante para el cumplimiento de las normas referentes a los combustibles.

2.6. Planteamiento del problema.

El azufre presente en los combustibles para transporte es la mayor fuente de contaminación ambiental debido a las emisiones de SO_x , lo cual ha generado normas más estrictas respecto al contenido de azufre en los combustibles.

La desulfuración oxidativa (ODS) es una opción para producir diesel con bajo contenido en azufre, así que se propone como una alternativa realizar la desulfuración oxidativa posteriormente al proceso de hidrosulfuración, para alcanzar los bajos niveles de S requeridos.

En el proceso de ODS se propone la oxidación de compuestos dibenzotiofénicos mediante un agente oxidante. Primero se formara el sulfóxido y posteriormente la sulfona correspondiente. La ODS requiere catalizadores para que sea un proceso eficiente, por lo que en este trabajo se proponen formulaciones y estudios de estos.



2.7. Objetivo del trabajo.

Sintetizar 6 formulaciones de W soportado en alúmina (Al_2O_3) y alúmina-titania ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$), caracterizarlas, reducirlas y realizarles pruebas de actividad.

Caracterizar y evaluar la actividad catalítica del tungsteno (W) en diferentes soportes para la oxidación de tres compuestos dibenzotiofénicos (dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno, 4,6-dimetil dibenzotiofeno).

Evaluar la actividad catalítica de cuatro muestras proporcionadas por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), correspondientes a nanotubos de titania (W5TN, TN, TNC300, TNC400 y TNC500).

2.8. Hipótesis.

La actividad catalítica del W se verá modificada según el soporte en la reacción de desulfuración oxidativa (ODS) en dibenzotiofeno (DBT), 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). El W soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ será más activo que en los nanotubos de TiO_2 , ya que la interacción del H_2O_2 y el catalizador soportado es mayor, que la interacción entre el H_2O_2 y el nanotubo de TiO_2 con W.



Capítulo 3:

Desarrollo experimental

En esta sección se muestra una descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores soportados de W; así como la descripción de la síntesis de nanotubos de titania e incorporación de metales a los nanotubos reportada [18, 23].

Posteriormente se mencionará el trabajo realizado en el laboratorio: la preparación, caracterización y las pruebas de actividad (para determinar su eficiencia en la oxidación del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) realizadas a los catalizadores soportados de W.

En cuanto a las muestras proporcionadas por el Instituto Mexicano del Petróleo, correspondientes a nanotubos de titania, sólo se les hicieron pruebas de actividad para determinar su eficiencia en la oxidación del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

Los experimentos realizados en esta investigación, se pueden dividir en tres series, según el soporte utilizado para el W:

- a) Soporte de alúmina (Al_2O_3)*
- b) Soporte mixto alúmina-titania ($Al_2O_3-TiO_2$)*
- c) Nanotubos de titania (TiO_2)*



3.1. Reducción a temperatura programada (TPR).

En la técnica de TPR el catalizador es sometido a un aumento de la temperatura, mientras que una mezcla de gas reductor fluye por ella (hidrógeno diluido en un gas inerte como argón o nitrógeno).

Debido a que el hidrógeno se ha utilizado para la reducción, es conveniente medir la absorción de hidrógeno por la diferencia en la conductividad térmica del gas antes y después de la reducción. Esto se logra mediante el uso de bajas concentraciones de hidrógeno en nitrógeno [29].

Durante TPR la corriente de gas consiste en una baja concentración de hidrógeno en nitrógeno (H_2/N_2), además se puede utilizar una amplia gama de velocidades de flujo y puede llevarse a cabo a baja o alta presión [29].

El gas reduce el catalizador, desoxigenándolo: a través de un brazo de la celda de conductividad térmica, y luego a través del reactor que se calienta a una velocidad lineal programada y por consiguiente a través de una trampa fría, para eliminar los productos de reducción. Por el otro brazo de la celda de conductividad térmica es monitoreado cualquier cambio en la concentración de hidrógeno. El cambio en la concentración de hidrógeno es proporcional a la tasa de reducción. Procesos de reducción específicos en la muestra aparecen como picos en el perfil TPR [29].

La sensibilidad de TPR es elevada: normalmente absorciones de hidrógeno durante la reducción de 1 μmol se pueden detectar fácilmente, sobre 0.5 g de muestra que contiene aproximadamente un 5% de especies reducibles [29].

3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel que utiliza un haz de electrones para formar una imagen. La muestra generalmente es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente, se barre la muestra con electrones acelerados. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones [31].

La emisión de rayos X característicos se da cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, permitiendo analizar muestras muy pequeñas o estudiar áreas muy pequeñas de muestras mayores. En un espectro de rayos X, la medida de la longitud de onda o de la energía, permite determinar los elementos que están



presentes en la muestra, es decir realizar un análisis cualitativo y semicuantitativo. La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies [31].

3.3. Difracción de rayos X.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprenden desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å [31].

El método más habitual y práctico de producción de rayos X, se basa en el hecho de que cuando una partícula, con masa muy pequeña y dotada de una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X. Las partículas más utilizadas para este bombardeo son los electrones, y el dispositivo instrumental utilizado se conoce con el nombre de tubo de rayos X. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tiene lugar interferencias entre los rayos dispersados, el resultado es la difracción [31].

3.3.1. Método de polvos.

El método de polvo se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo, de esta forma los numerosos cristales están orientados en todas las direcciones posibles, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, un número significativo de partículas están orientadas. El diagrama de difracción se obtiene mediante un barrido automático [31].



3.4. Nanotubos de titania (TiO_2).

3.4.1. Síntesis de nanotubos de titania (TiO_2).

De acuerdo a Cedeño, Ramos, Méndez y Ramírez reportaron [18] la síntesis de nanotubos de titania análoga al procedimiento reportado por Kasuga, el cual consiste en mezclar 2g de TiO_2 (P25, Degussa) con 134 mL de una solución acuosa de NaOH (10M). La mezcla se mantiene en agitación bajo una autoclave de teflón a 110°C durante 24h, la autoclave se enfría a temperatura ambiente, se abre para recuperar un precipitado blanco, que se lavó con agua destilada y con una solución acuosa de HCl (0.1M) para eliminar los iones de sodio residuales. El producto se filtró y se secó en aire a 120°C durante 12 h después de este tratamiento se obtienen los nanotubos.

3.4.2. Incorporación de las fases metálicas: método de impregnación.

De acuerdo a lo reportado en la tesis de Capula [23], la incorporación de las especies metálicas a los soportes nanotubulares de titania se realiza mediante la técnica de evaporación a sequedad:

- a) Impregnación. Colocar la cantidad de soporte a impregnar (nanotubos de TiO_2) en un matraz de fondo redondo, adicionando el volumen requerido de una solución de la fase activa. Mezclar la solución durante 2h a temperatura ambiente.
- b) Evaporación. Eliminar el exceso de solución. La suspensión obtenida se somete a un mezclado continuo con calentamiento a 70° C en un vacío de 500 mbar, con el propósito de evaporar el solvente y dispersar el metal sobre el soporte. Este proceso se lleva hasta sequedad.
- c) Secado. En una estufa se introduce la muestra resultante a 100° C por un lapso de 17 h. En esta etapa se forman los cristales de la fase metálica en la superficie de los nanotubos.
- d) Calcinación. El material se calienta en un horno en presencia de aire y una velocidad de calentamiento de 2°C/min.



A 5 muestras proporcionadas por el Instituto Mexicano del Petróleo correspondientes a nanotubos de TiO_2 se les realizó las pruebas de actividad. En la Tabla 3.1, se muestra un resumen de las características de las muestras:

Tabla 3.1 Características de las muestras correspondientes a los nanotubos de TiO_2 .

Nombre	Temperatura de Calcinación	Contenido de W
W5TN	-	5%
TN	-	-
TNC300	300 °C	-
TNC400	400 °C	-
TNC500	500 °C	-

3.5. Síntesis de catalizadores de W soportados.

Se sintetizaron 7 catalizadores soportados: 3 en Al_2O_3 y 4 en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Con una carga de 0.5 átomos de WO_3/nm^2 (WA4 y WAT5), 1.0 átomos de WO_3/nm^2 (WA8 y WAT11) y 1.6 átomos de WO_3/nm^2 (WA12, WAT17 y WATV).

Seis catalizadores fueron sintetizados por impregnación seca y uno por impregnación húmeda (WATV), utilizando como precursor una solución de metatungstato de amonio hidratado (pH=5) en 2g de soporte, con 12h de maduración y secado a 120°C por 24h. Posteriormente fueron calcinados a 500°C por 6h en presencia de aire.

En la Tabla 3.2 se muestra una breve descripción del nombre del catalizador, contenido de WO_3 , contenido de W, carga del WO_3 , soporte y tipo de impregnación.

Tabla 3.2 Características de los catalizadores sintetizados.

Nombre	% WO_3	%W	WO_3/nm^2	soporte	impregnación
WA4	4	3.1	0.5	Al_2O_3	incipiente
WA8	8	6.3	1.0	Al_2O_3	incipiente
WA12	12	9.3	1.6	Al_2O_3	incipiente
WAT5	5.8	4.4	0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	incipiente
WAT11	11.5	8.9	1.0	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	incipiente
WAT17	17.2	13.8	1.6	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	incipiente
WATV	17.2	13.8	1.6	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	exceso de volumen



3.6. Caracterización.

3.6.1. Reducción a temperatura programada (TPR).

A los siete catalizadores sintetizados (0.25 g) se les hizo fluir una mezcla de gases H_2/Ar (30% H_2 V/V) a un flujo de 25 cm^3/min , a presión atmosférica, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, hasta llegar a 900°C. Los catalizadores reducidos por TPR se les realizó pruebas de actividad.

3.6.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Con apoyo de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), se determinó su composición elemental por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio Joel JSM-5900 LV equipado con un sistema de análisis elemental de energía dispersiva de rayos X (EDX), a los 7 catalizadores sintetizados.

3.6.3. Difracción de rayos X.

Los catalizadores con densidad 1.64 átomos de WO_3/nm^2 (WA12, WAT17 y WATV) y sus correspondientes muestras reducidas obtenidas del TPR, fueron caracterizadas por difracción de rayos X, por el método de polvos en la USAI.

3.7. Pruebas de actividad.

Consiste en determinar la actividad catalítica para la oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos a sus correspondientes sulfonas.

Se utilizó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante. La actividad catalítica se discutirá en términos de producción de sulfonas de los compuestos dibenzotiofénicos en presencia de los catalizadores sintetizados y las muestras proporcionadas de nanotubos de TiO_2 .

Con el fin de representar el contenido de los compuestos organoazufrados presentes en el diesel y simulando que el proceso de extracción ha ocurrido, se utiliza una mezcla modelo de DBTs en el disolvente de extracción. Esta mezcla contiene 1 g de dibenzotiofeno (DBT) al 98%, 1g de 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) al 96% y 1g de 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) al 97%, en un litro de acetonitrilo; es decir, un total de 600 ppm de azufre.

El reactor por lotes es un matraz de vidrio de 500 mL, de tres bocas; el cual está enchaquetado, para mantener una temperatura constante, además de tener un



sistema de reflujo. La agitación se obtiene por medio de una parrilla magnética (Figura 3.2).

La formación de las sulfonas se monitoreo mediante un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II, con un sistema de inyección automática de muestras Hewlett Packard 7673 y con una columna capilar PONA (goma de metil silicona, 50m x 0.2mm x 0.5 μ m de grosor de película). Representado en la Figura 3.1.

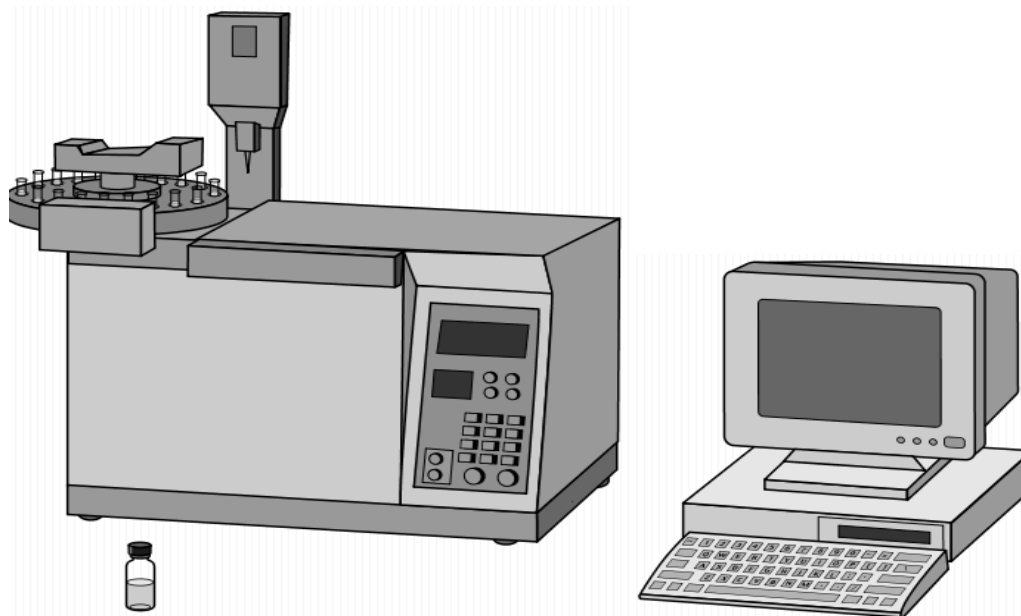


Figura 3.1 Representación del cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II.

3.6.1. Metodología de las pruebas de actividad.

- En el reactor por lotes, se adicionó 50 mL de la mezcla reactiva, 100 mg del sólido (catalizadores, sus muestras reducidas por el TPR y las muestras de los nanotubos de TiO_2). Se mantuvo en agitación hasta llegar a los 30°C ó 60 °C. En la Figura 3.2 se muestra un pequeño diseño del sistema donde se llevó la reacción de ODS.
- El H_2O_2 al 30%, se empieza adicionar una vez alcanzada la temperatura (30° ó 60°C). En el tiempo cero se adiciona 0.5 mL de H_2O_2 , a los 15 min se adiciona 0.5 mL de H_2O_2 , a los 30 min se adiciona 0.5 mL de H_2O_2 , y finalmente a los 60 min 0.5 mL de H_2O_2 . Ver la Figura 3.3.

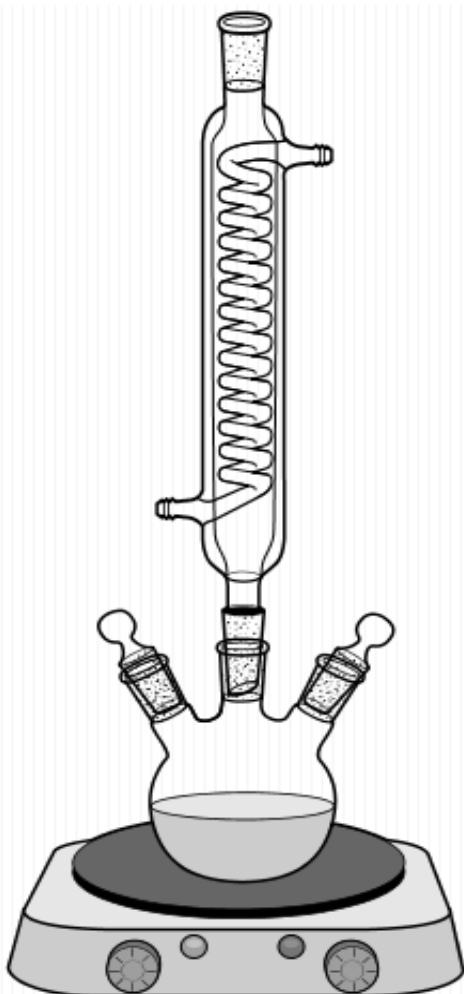


Figura 3.2 Sistema para la reacción de ODS.

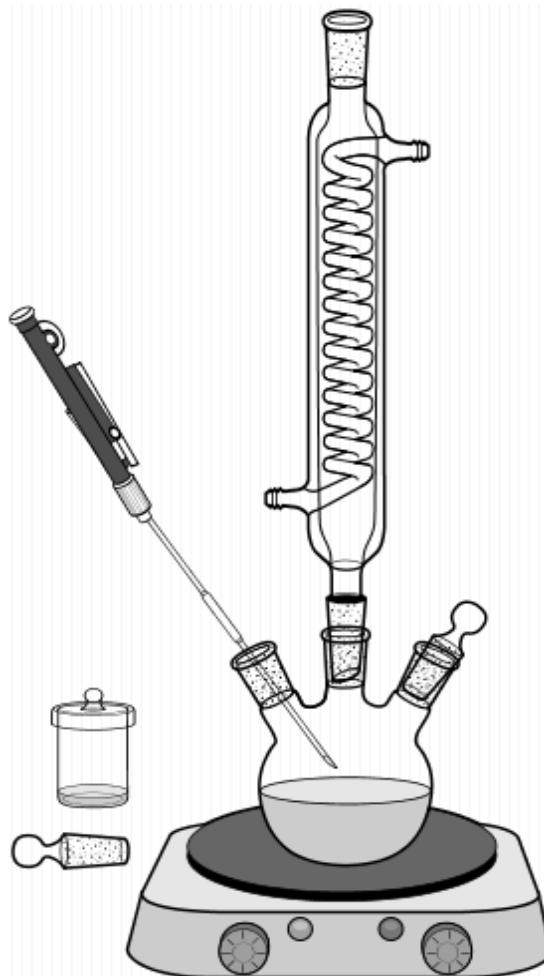


Figura 3.3 Adición de H_2O_2 , al mezcla reactiva con catalizado

- c) Se tomaron alícuotas de 0.5 mL para realizar pruebas de yodometría (consultar Apéndice I), para seguir el avance de la reacción de una forma indirecta, valorando el H_2O_2 sin reaccionar. Las muestras se tomaron a los 15, 30, 60 y 90 min, después de iniciar la reacción. En cuanto al análisis del producto, se tomaron muestras a los 15, 30, 60 y 90 min después de iniciada la reacción, cada muestra fue analizada en el cromatógrafo de gases.



Capítulo 4:

Resultados y discusión

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización y actividad de los catalizadores sintetizados.

Primeramente se mostrarán los resultados de la caracterización por análisis elemental (SEM-EDX), difracción de rayos X y TPR; posteriormente se analizarán los resultados obtenidos.

Se continuará con los resultados de actividad de los catalizadores de W, de las reducciones obtenidas del TPR de los catalizadores de W y las muestras proporcionadas de los nanotubos de titanio.

Los resultados de actividad se expresaron como porcentaje de producción de sulfonas.



4.1. Caracterización de los catalizadores de W soportados.

La Tabla 3.2 contiene las características de los catalizadores sintetizados, para facilitar la lectura de los resultados obtenidos.

Tabla 3.2 Características de los catalizadores sintetizados.

Nombre	%WO ₃	%W	WO ₃ /nm ²	soporte	impregnación
WA4	4	3.1	0.5	Al ₂ O ₃	incipiente
WA8	8	6.3	1.0	Al ₂ O ₃	incipiente
WA12	12	9.3	1.6	Al ₂ O ₃	incipiente
WAT5	5.8	4.4	0.5	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	incipiente
WAT11	11.5	8.9	1.0	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	incipiente
WAT17	17.2	13.8	1.6	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	incipiente
WATV	17.2	13.8	1.6	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	exceso de volumen

4.1.1. Análisis elemental y microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la Tabla 4.1, se muestra un reporte cuantitativo de la composición porcentual del contenido de W y WO₃, de acuerdo a los resultados del análisis elemental y las concentraciones calculadas de W y WO₃.

Tabla 4.1 Composición de W y WO₃ en los catalizadores sintetizados.

Catalizadores	WA4	WA8	WA12	WAT5	WAT11	WAT17	WATV
% W (SEM)	4.4	7.0	10.1	5.0	8.9	13.0	13.0
%W calculado	3.1	6.3	9.3	4.4	8.9	13.8	13.8
%WO ₃ (SEM)	5.5	8.8	12.7	6.3	11.3	16.4	16.5
%WO ₃ calculado	4	8	12	5.8	11.5	17.2	17.2

El análisis elemental reportó concentraciones de W y WO₃ dentro del rango a las calculadas para: WA8, WA12, WAT11, WAT17 Y WATV. En cuanto a los catalizadores WA4 y WAT5, se observó una mayor concentración de W, esta diferencia se dio en los catalizadores con menor cantidad de W soportado.

En la Figura 4.1, se aprecia la composición elemental del catalizador WA12. En el cual es posible observar la presencia de aluminio (44.4% Al), oxígeno (45.5% O) y tungsteno (10.1% W). Los resultados para los catalizadores WA4, WA8, mostraron la presencia de Al, O y W.

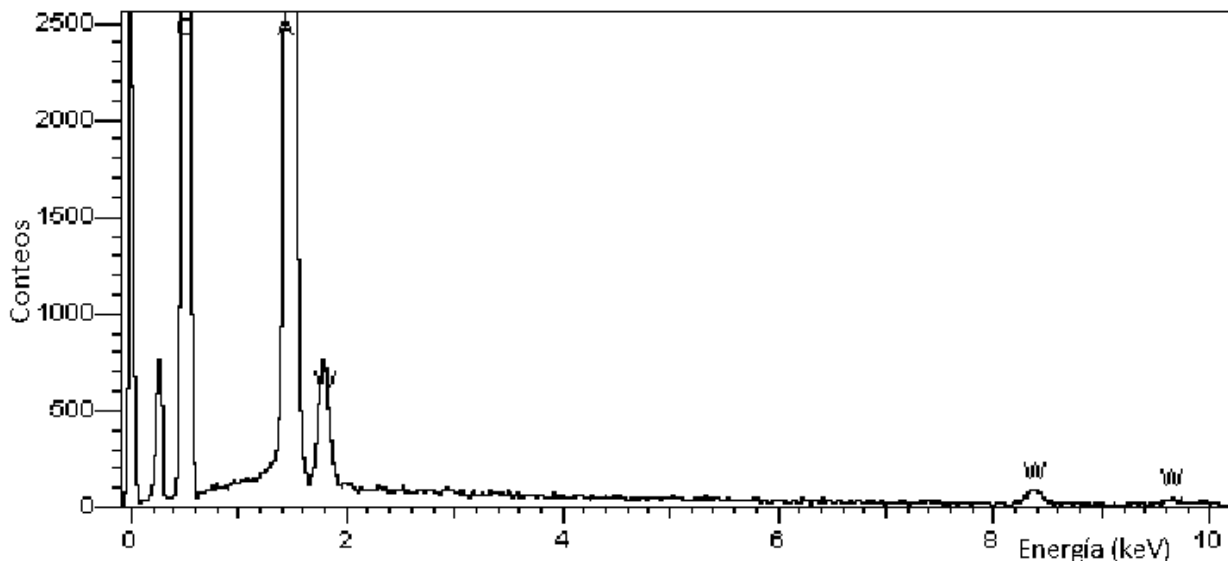


Figura 4.1 Espectro EDX del catalizador WA12.

En la Figura 4.2 se aprecia la composición elemental del catalizador WAT17, el cual presentó aluminio (23.9% Al), oxígeno (39.0% O), titanio (24.1 % Ti) y tungsteno (13.0% W). Los resultados de análisis elemental de los catalizadores WAT5, WAT11 y WATV mostraron los elementos Al, O, Ti y W.

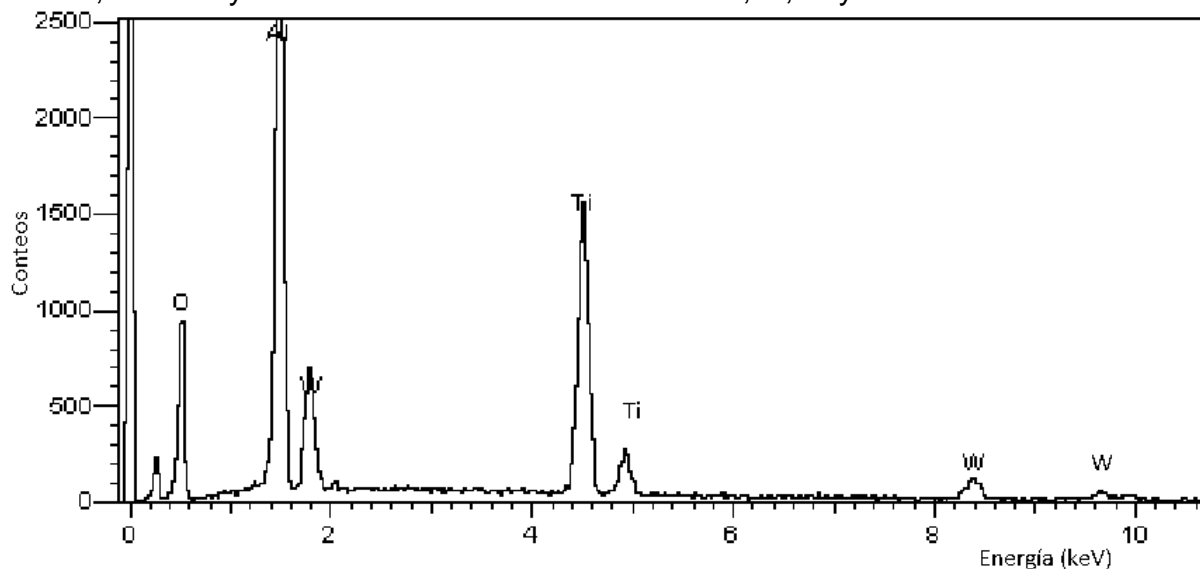


Figura 4.2 Espectro EDX del catalizador WAT17.

En base a los resultados obtenidos en la composición elemental de los catalizadores soportados en alúmina (Figura 4.1) y en el soporte mixto (Figura 4.2), nos confirman que no hay presencia de impurezas que puedan afectar los resultados de actividad para la formación de sulfonas.



En la Figura 4.3 se muestran el mapeo del catalizador de WA12. Los resultados de los mapeos de WA4 y WA8, no se muestran debido a que son similares con la Figura 4.3.

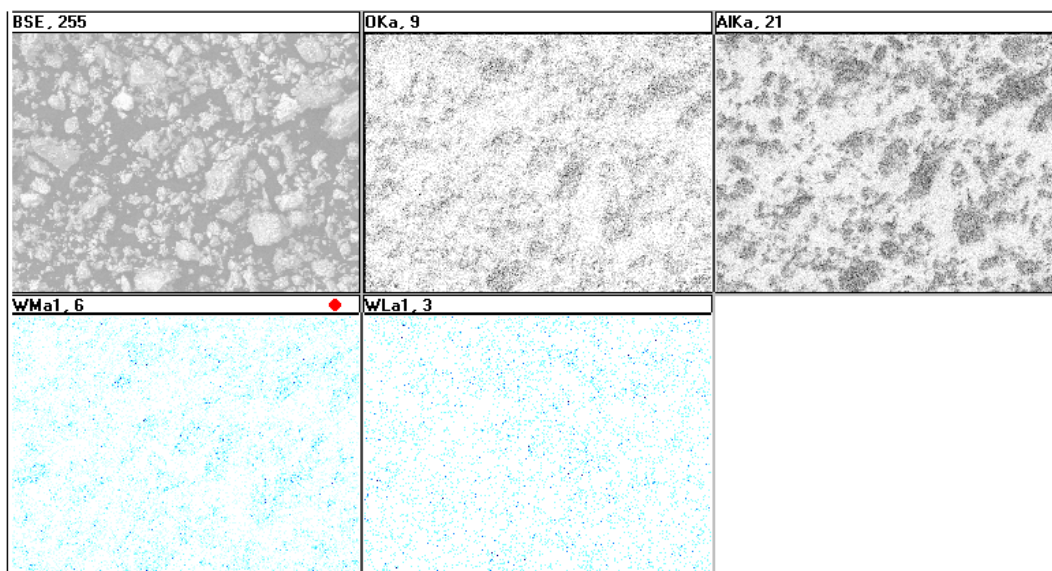


Figura 4.3 Mapeo del catalizador WA12, el cual muestra la distribución de O, Al y W.

De acuerdo a los mapeos de los catalizadores soportados en Al_2O_3 , es posible apreciar una distribución adecuada del W sobre la superficie, esto sustenta el hecho de que la preparación de los catalizadores de W soportados en Al_2O_3 , fue realizada correctamente.

En la Figura 4.4 se muestran los mapeos del catalizador WAT11, se observa una distribución inadecuada del W, el cual se muestra en un círculo, por lo que se da la formación de aglomerados de la fase activa sobre el soporte.

Los resultados de los mapeos de WAT5, WAT17 y WATV se omiten.

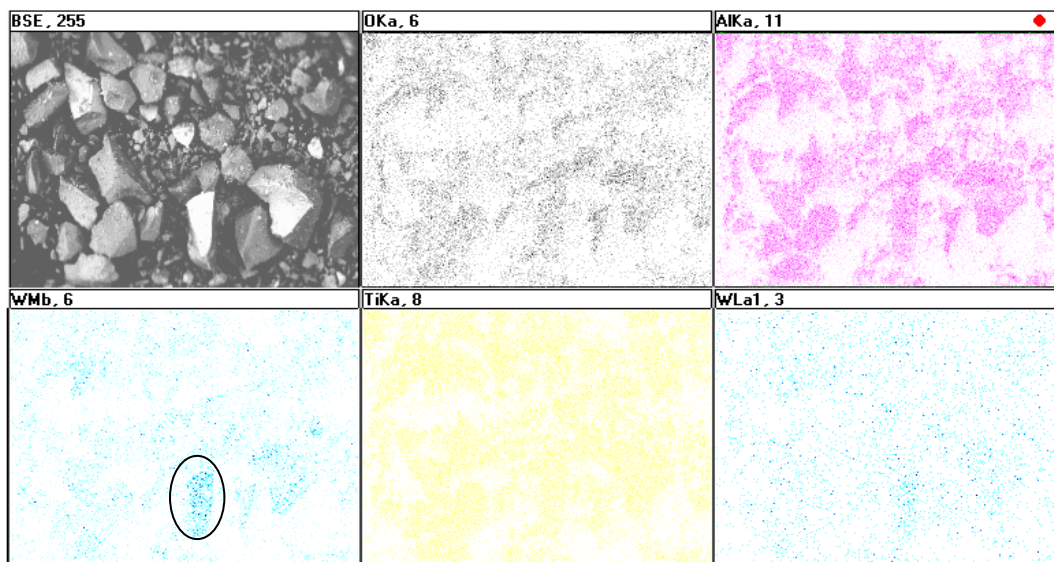


Figura 4.4 Mapeo del catalizador WAT11, dónde se aprecia la distribución de O, Al, W y Ti.

Del análisis elemental y los mapeos realizados a los catalizadores obtenidos del SEM, sabemos que a menores concentraciones de W en la superficie se da mayor concentración de la fase activa que la calculada; de acuerdo a estudios realizados [26, 27] existen coberturas del W en el soporte: bajas, intermedias y superiores, en las superiores se da la formación de nanopartículas cristalinas de WO_3 ; así que los resultados del análisis elemental con mayor concentración de WO_3 puede explicarse por la difusión del W, al ser menores las concentraciones de W se da la formación de coberturas superiores sobre el soporte, por lo que el SEM registra mayores concentraciones que las calculadas.

En cuanto a los mapeos obtenidos nos muestran la distribución de la fase activa sobre el soporte, los catalizadores WA4, WA8, WA12, WAT5, WAT17 y WATV presentaron una distribución homogénea, lo cual favorecerá la interacción del H_2O_2 con el W; por lo que la preparación de estos catalizadores fue adecuada. El catalizador WAT11 mostró conglomerados, lo que indica una mala distribución del W sobre el soporte.

4.1.2. Difracción de rayos X.

A los catalizadores WA12, WAT17, WATV y sus productos reducidos por el TPR se les realizó la caracterización con rayos X en la USAI. De las Figuras 4.5-4.9 se muestran los difractogramas obtenidos.

En la Figura 4.5 se muestra el difractograma del catalizador WA12, en el se observan los picos de difracción de Al_2O_3 (ver Apéndice II).

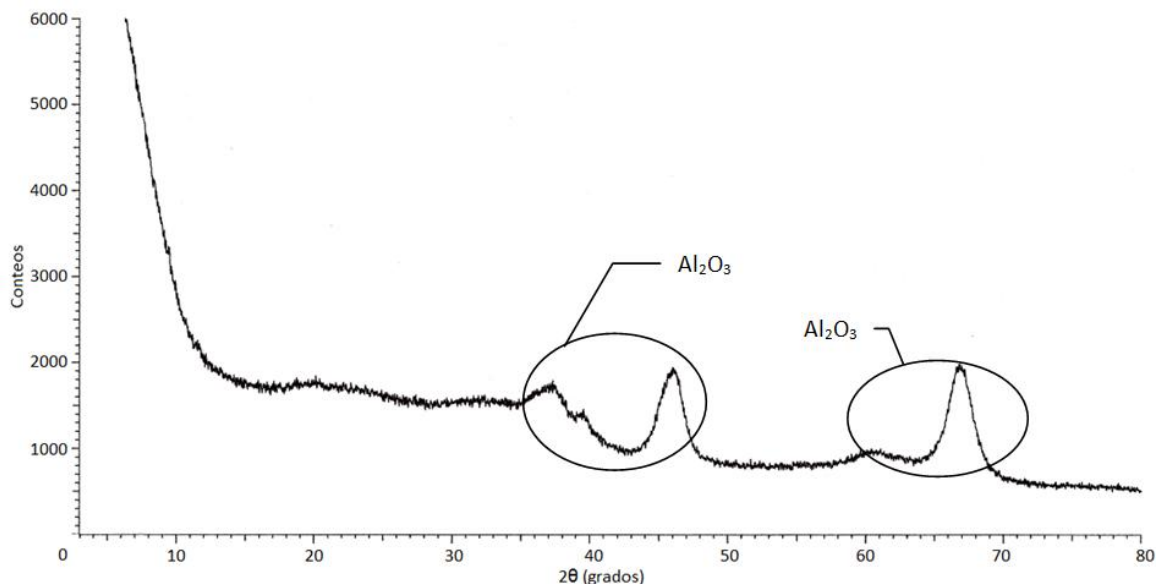


Figura 4.5 Difractograma del catalizador WA12.

La Figura 4.6 muestra el difractograma del catalizador WA12 reducido por el TPR, en el se observan los picos de difracción que corresponden a cristales de Al₂O₃ y W metálico (consultar Apéndice II).

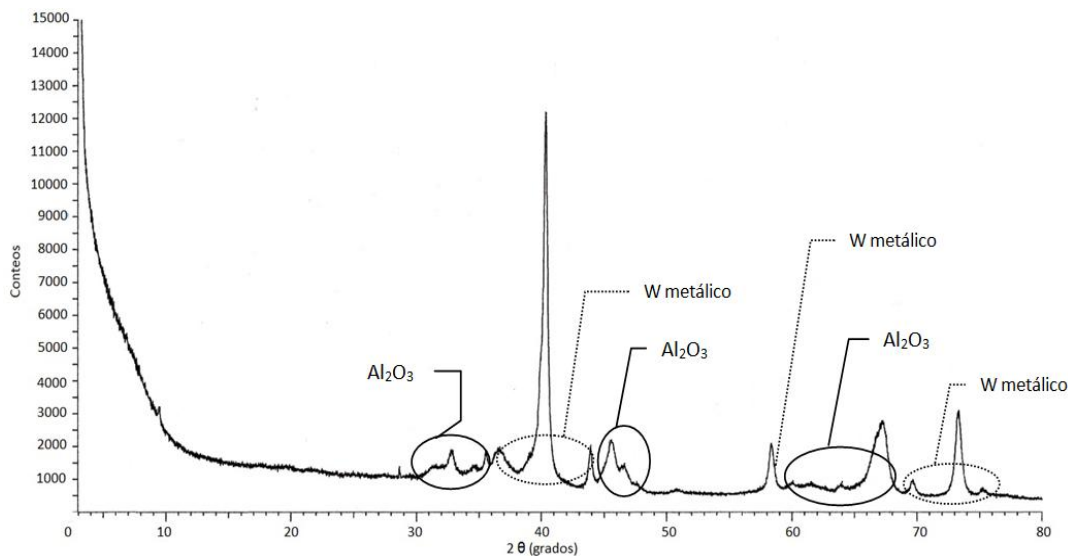


Figura 4.6 Difractograma del catalizador reducido del WA12.

El difractograma del catalizador WAT17 no mostró ninguna formación de cristales, por lo que se omite el difractograma.



En la Figura 4.7 se muestra el difractograma del catalizador WAT17 reducido por el TPR, en el se observan los cristales de Al_2O_3 , TiO_2 en fase rutilo, WO_2 y W metálico (consultar Apéndice II).

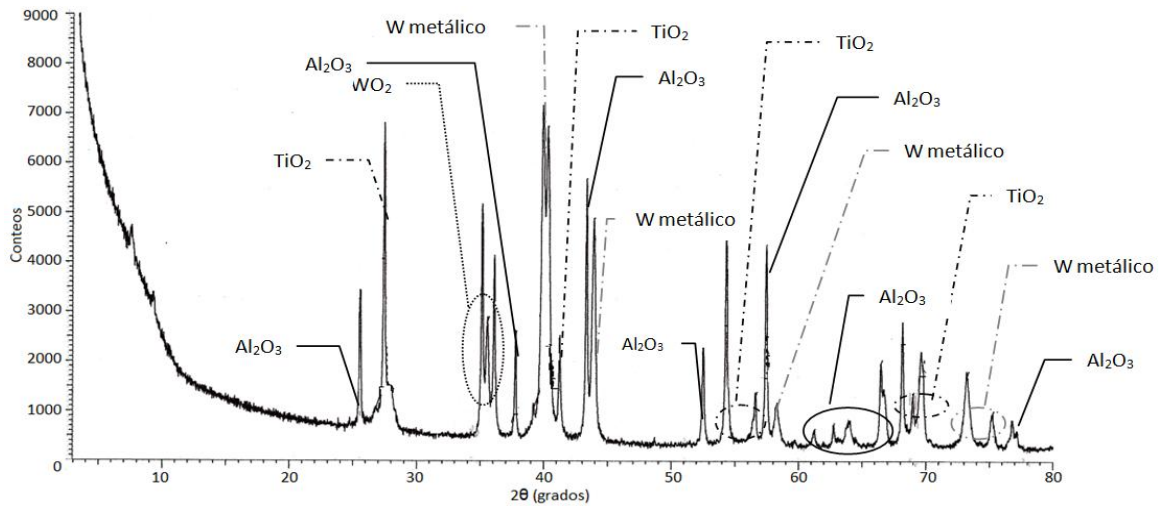


Figura 4.7 Difractograma del catalizador reducido WAT17.

Los difractogramas de las Figuras 4.8 y 4.9 corresponden al catalizador WATV, donde la fase activa es 13.8% de W, soportado en Al_2O_3 - TiO_2 , pero el método de preparación es diferente al WAT17, ya que fue preparado por impregnación en exceso de volumen.

En la Figura 4.8 se muestra el difractograma del catalizador WATV donde se observan los picos de difracción que corresponden al WO_3 , Al_2O_3 y TiO_2 (ver Apéndice II).

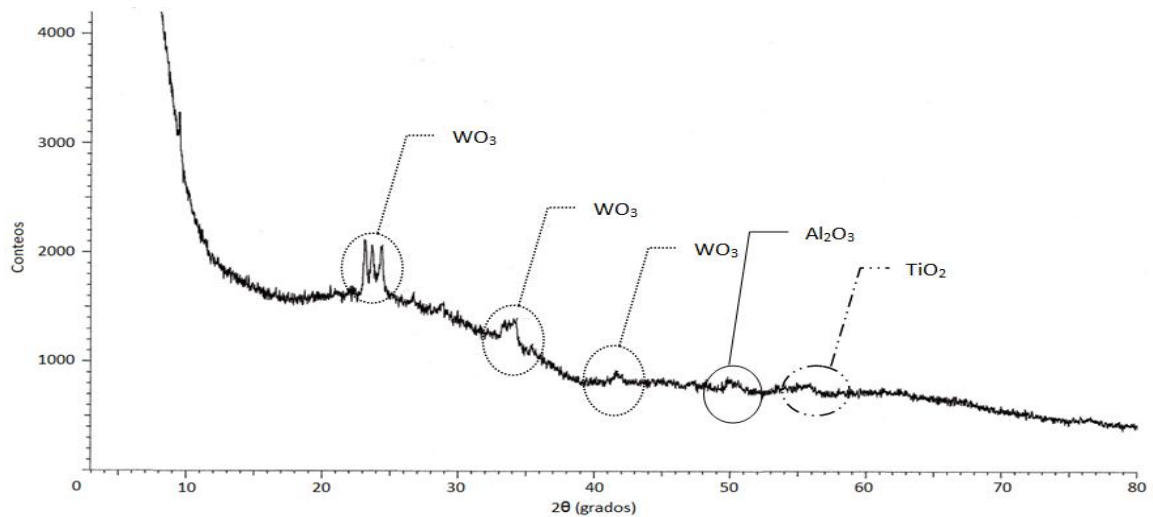


Figura 4.8 Difractograma del catalizador WATV.



La Figura 4.9 muestra el difractograma del catalizador WATV reducido del TPR, donde se observan los picos de difracción de cristales de Al_2O_3 , TiO_2 en fase rutilo, WO_2 y W metálico (consultar Apéndice II).

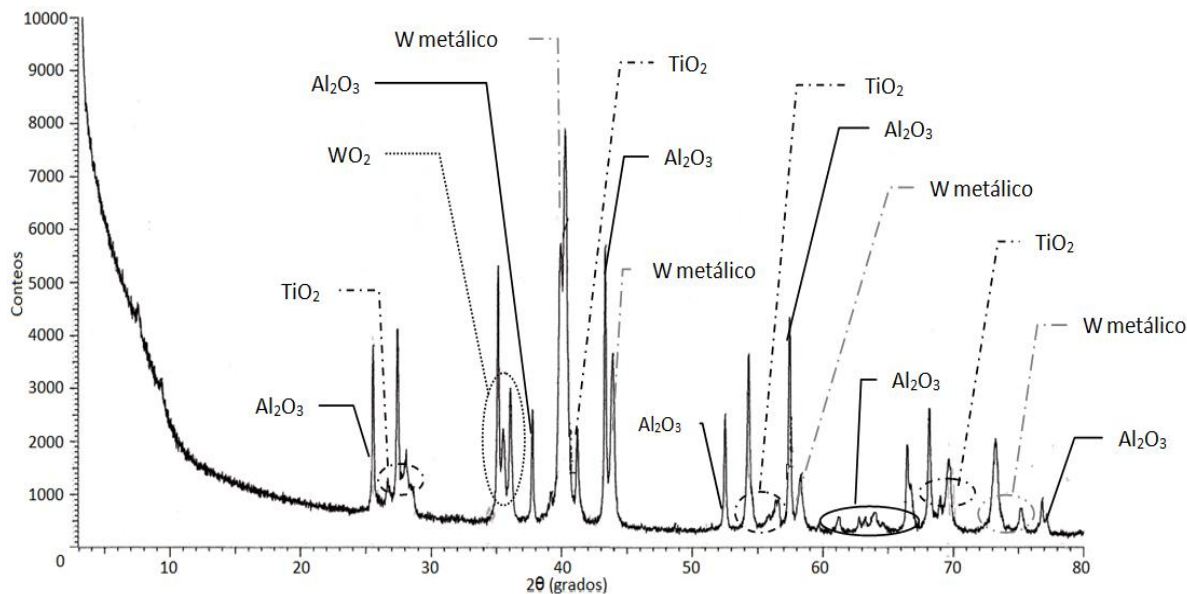


Figura 4.9 Difractograma del catalizador reducido WATV.

El difractograma de la reducción del WA12 por el TPR mostró cristales de W metálico; por lo que al reducirse el catalizador WA12 el tungsteno soportado en Al_2O_3 se reduce a W^0 , lo cual es consistente con lo reportado [27, 28, 30].

El difractograma del catalizador soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mostró la presencia de cristales de WO_3 , al reducirse el catalizador por TPR la información del difractograma nos muestra dos especies reducidas del WO_3 : WO_2 y W metálico; por lo que la reducción del tungsteno soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es de W^{6+} a W^{4+} y W^0 [27, 28, 30].

4.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR).

A los 7 catalizadores sintetizados se les realizó TPR, en el Apéndice III se muestra el modelo para calcular las especies reducidas por el TPR y se muestra un ejemplo del cálculo.

Al soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se le realizó TPR, su termograma se muestra en la Figura AIII.2 (Apéndice III). Se sabe que el TiO_2 se reduce [30].

En la Tabla 4.3 se muestran los porcentajes de reducción del W^{6+} por TPR de los catalizadores WA4, WA8, WA12, WAT5, WAT11, WAT17 y WATV y del porcentaje de reducción de TiO_2 .



Tabla 4.3 Porcentajes de reducción del W^{6+} y TiO_2

Catalizador	% de reducción de W^{6+}	% de reducción del TiO_2
WA4	0.7	-
WA8	20.3	-
WA12	6.7	-
WAT5	23.3	0.5
WAT11	33.3	1.5
WAT17	40.0	1.0
WATV	33.3	0.3

En las Figuras 4.10-4.11 observamos los termogramas de los catalizadores WA8 y WAT11.

La Figura 4.10 es el termograma correspondiente al catalizador WA8, cerca de los $800^{\circ}C$ se da el inicio de la reducción del W^{6+} . Para saber el porcentaje de reducción se realizaron los cálculos correspondientes (ver Apéndice III), siendo de 20.3%. Los termogramas de los catalizadores WA4 y WA12 no se muestran.

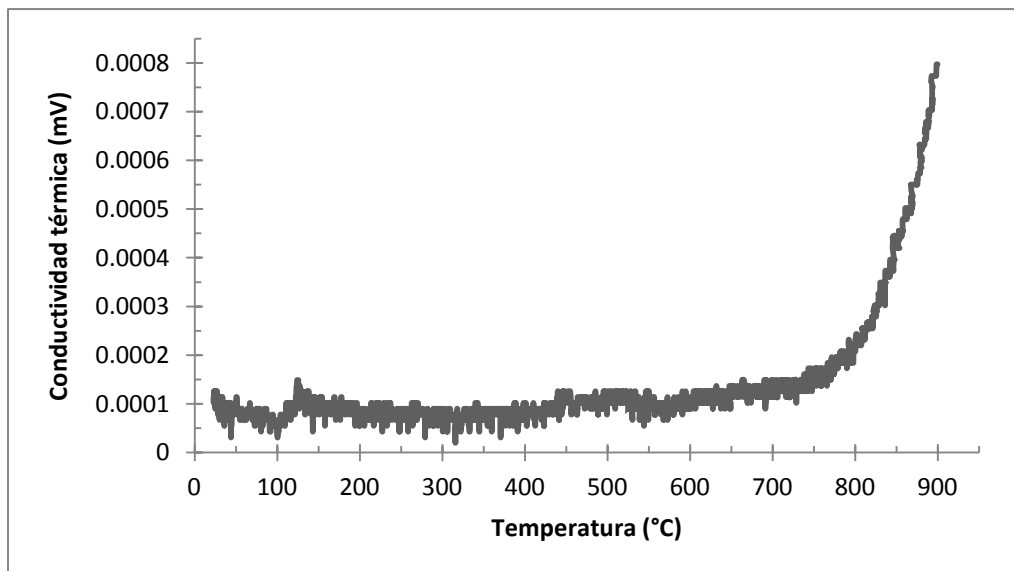


Figura 4.10 Termograma del catalizador WA8.

En la Figura 4.11 se muestra el termograma correspondiente al catalizador WAT11, en el se observan dos máximos de reducción, los cuales han sido enumerados. El primer máximo (1) se encuentra entre los $553^{\circ}C$ a $678^{\circ}C$ corresponde a la reducción del TiO_2 de acuerdo a los resultados obtenidos se da el 1.5% de reducción de titania. Probablemente simultáneamente ocurre la transición de parte de anatasa a rutilo la cual se da cerca de $600^{\circ}C$, también pueden ocurrir los cambios de fase de WO_3 amorfo, pues el WO_3 amorfo a temperaturas superiores de $740^{\circ}C$ tiene una estructura tetragonal, de $330^{\circ}C$ a



740°C es ortorrómbica [28, 30, 32]. Los máximos de reducción no muestran cambios de fase, sólo representan reducciones de compuestos.

El segundo máximo de reducción (**2**) se encuentra en el intervalo de 683°C a 886°C se tienen un porcentaje de reducción del 33.3% para el W^{6+} , por lo que la reducción que se da es W^{6+} a W^{4+} [28, 30, 32].

Los termogramas correspondientes a los catalizadores de WAT5, WAT17 y WATV, se omiten.

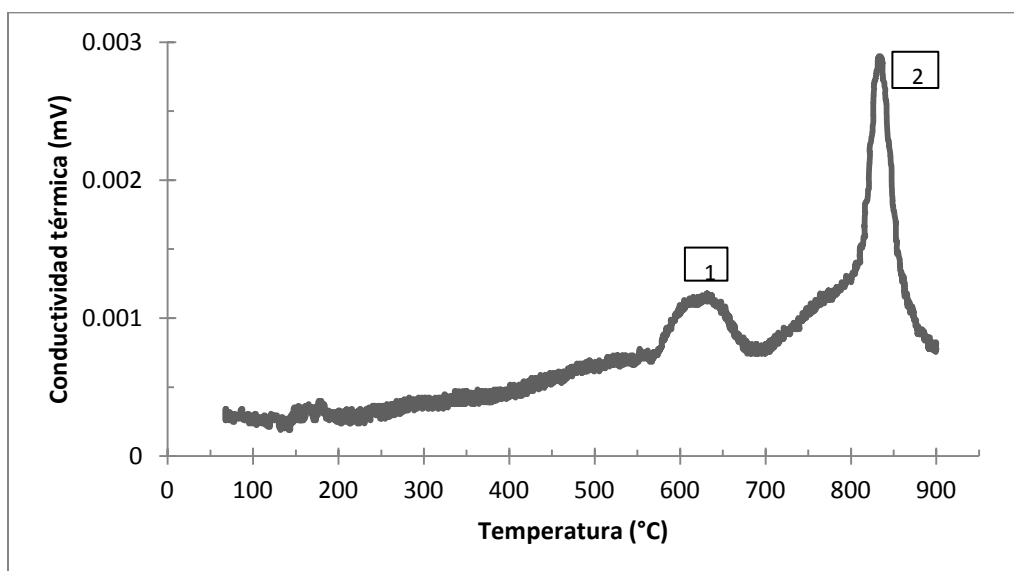


Figura 4.11 Termograma del catalizador WAT11.

La información que obtenemos de los termogramas, para los catalizadores soportados en Al_2O_3 indica la presencia del inicio de un solo máximo de reducción cerca de los 800°C, que se asigna a WO_3 de tipo tetraédrico según lo reportado [28, 30, 32]. La interacción entre WO_3 sobre Al_2O_3 es fuerte [28, 30].

En cuanto a los catalizadores soportados en $Al_2O_3-TiO_2$ el primer pico de reducción corresponde a la reducción de TiO_2 ; en cuanto al segundo pico de reducción es interesante que en presencia de TiO_2 es estable el W^{4+} , esto se puede explicar por la similitud entre las moléculas en propiedades como radio iónico (TiO_2 0.068nm y WO_2 0.064nm), la longitud de enlace metal-oxígeno (anatasa 0.195nm, rutilo 0.194nm y WO_2 0.200nm) y simetría cristalina tetragonal [30]. Durante el TPR se da el cambio de fase de TiO_2 de anatasa pasa a rutilo y el tungsteno se reduce de W^{6+} a W^{4+} [28,30] permitiéndose la incorporación del WO_2 bajo TiO_2 [30].



4.2. Pruebas de actividad.

Los resultados de la actividad catalítica se presentan en función de la producción de sulfonas de los compuestos dibenzotiofénicos. La producción de sulfonas es la relación del compuesto dibenzotiofénico a un tiempo, entre la concentración inicial del compuesto dibenzotiofénico.

4.2.1. Catalizadores de W soportados en Al_2O_3 .

De las Figuras 4.12-4.14 se muestra la producción de sulfonas de los compuestos dibenzotiofénicos, catalizados por W^{6+} soportado en Al_2O_3 los cuales son WA4, WA8 y WA12.

En la Figura 4.12, se observa que el catalizador con mayor producción de sulfona del DBT es WA12. A los 90 min se alcanzó el máximo de productividad de sulfona. El WA12 tiene mayor actividad que el WA8 y WA4.

En la Figura 4.13, los catalizadores que dan mayor producción de sulfonas son el WA8 y WA12. En los 60 min se tiene una producción para ambos cerca del 67% y para los 90 min tienen una producción de sulfona cercana al 70%. El catalizador WA12 es el que presenta mayor actividad catalítica, pues se produce una sulfona cerca 76%.

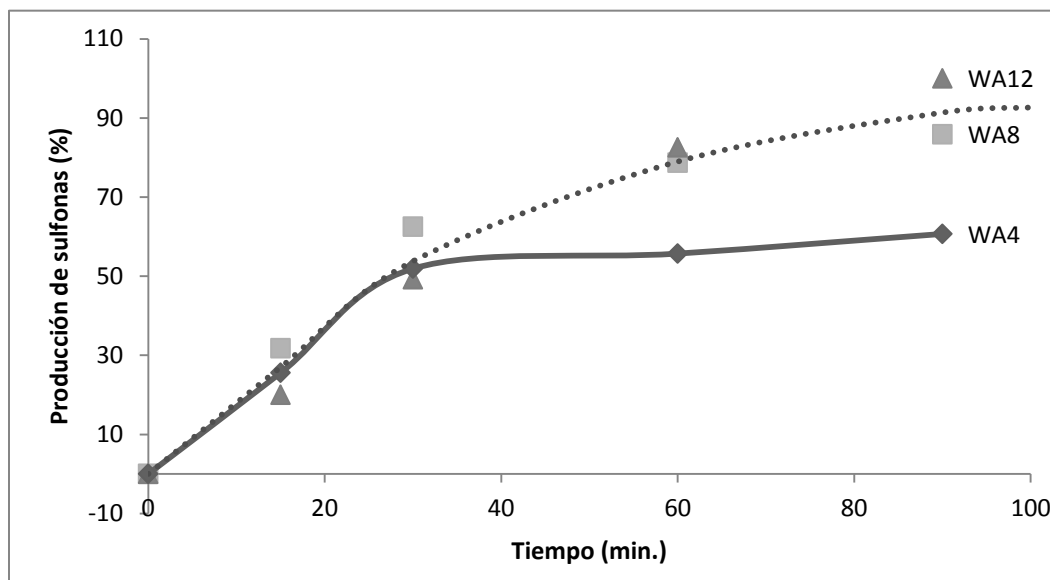


Figura 4.12 Producción de DBT 5,5-dióxido, catalizada por W soportado en Al_2O_3 .

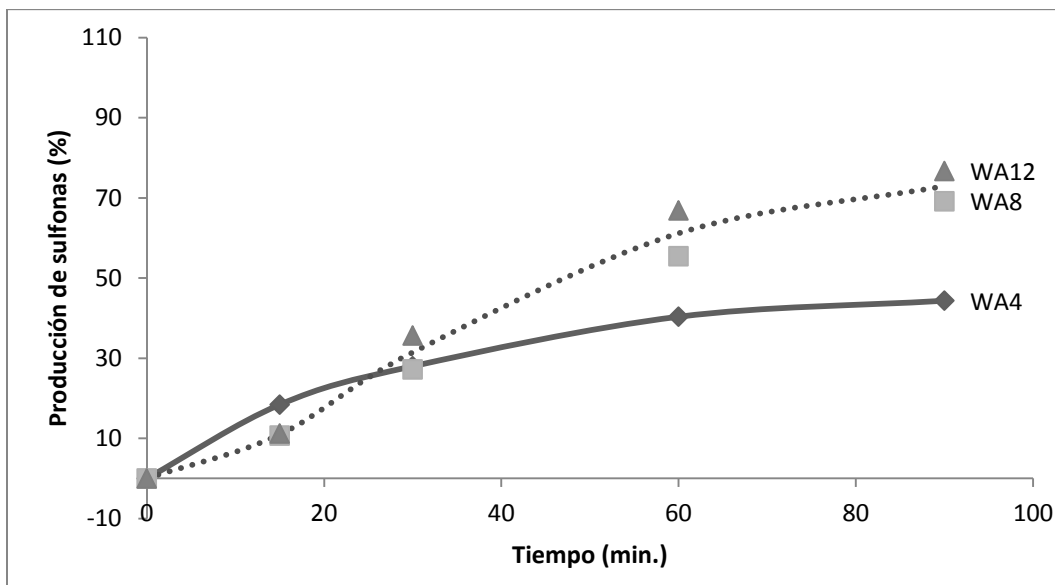


Figura 4.13 Producción de la sulfona del 4-MDBT 5,5-dióxido, catalizada por W soportado en Al_2O_3 .

En la Figura 4.14, los catalizadores con mayor producción de sulfonas son el WA8 y WA12, con una producción cercana al 61%. El WA12 generó una producción de sulfona del 71%.

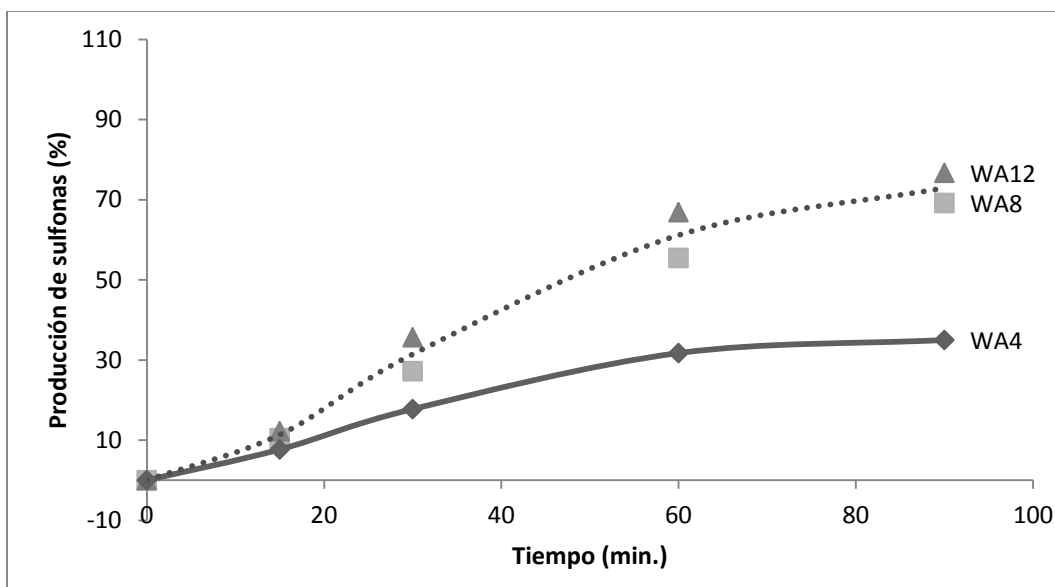


Figura 4.14 Producción de la sulfona del 4,6-DMDBT 5,5-dióxido, catalizada por W soportadas en Al_2O_3 .

En las Figuras 4.12-4.14, el catalizador con mayor actividad catalítica soportado en alúmina es el WA12, con una producción de sulfona del DBT del 100%, la



sulfona del 4-MDBT alrededor del 76% y la sulfona de 4,6-DMDBT cercana al 71%.

4.2.2. Catalizadores reducidos del TPR de W soportados en Al_2O_3 .

De las Figuras 4.15-4.17 se muestra la producción de sulfonas de los compuestos dibenzotiofénicos, catalizados por los productos del TPR realizados a los catalizadores WA4, WA8 y WA12, los cuales son de W soportados en Al_2O_3 , el termograma obtenido corresponde a la Figura 4.10.

En la Figura 4.15, muestra que los catalizadores con mayor producción de sulfonas son las reducciones del TPR de los catalizadores WA12 y WA8, a partir de los 60 min se llega a la producción máxima de sulfonas.

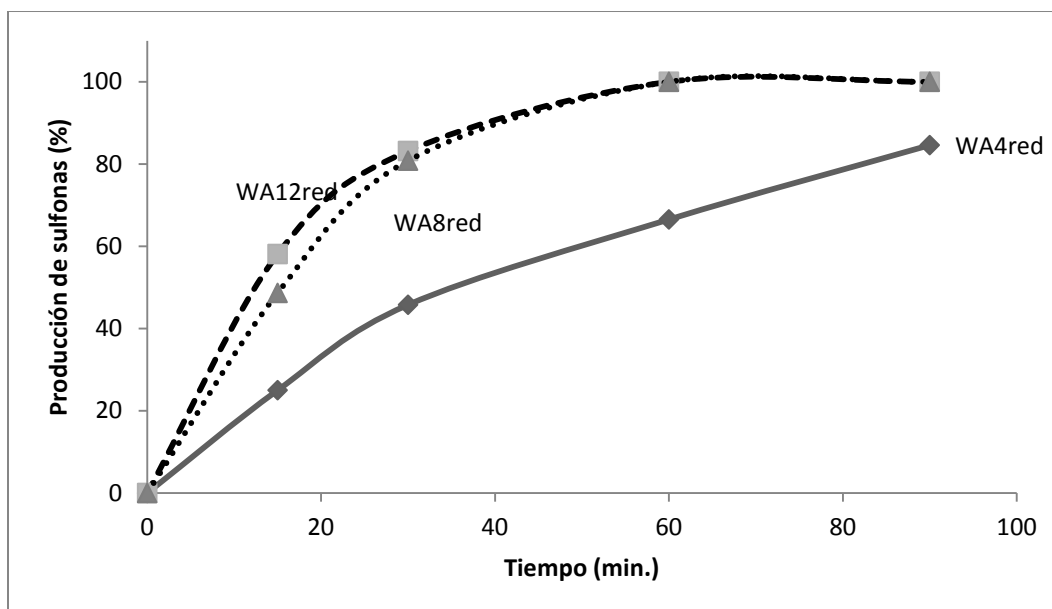


Figura 4.15 Producción de DBT 5,5-dióxido, catalizado por la reducción del TPR de los catalizadores de W en Al_2O_3 .

En la Figura 4.16, los catalizadores reducidos por el TPR que dan mayor producción de sulfonas son WA8 y WA12. En los 30 min se tiene una producción para ambos de cerca del 66% y en los 90 min se tienen una producción de sulfona cercana al 100%.

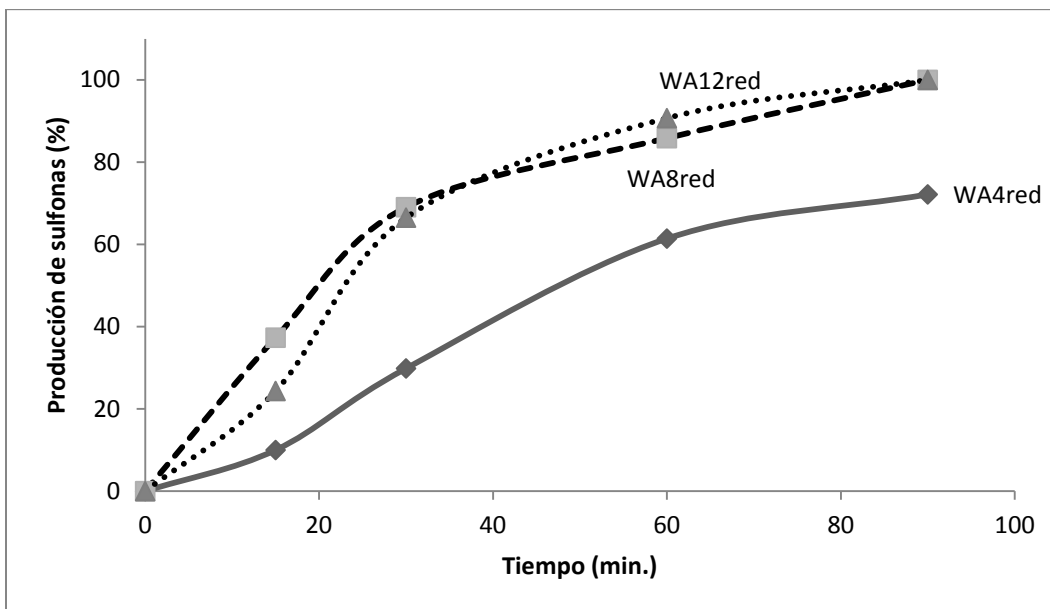


Figura 4.16 Producción de 4-MDBT 5,5-dióxido, catalizado por la reducción del TPR de los catalizadores de W en Al_2O_3 .

En la Figura 4.17, los catalizadores reducidos por el TPR con mayor producción de sulfonas son WA8 y WA12, con una producción alrededor del 80% a los 90 min.

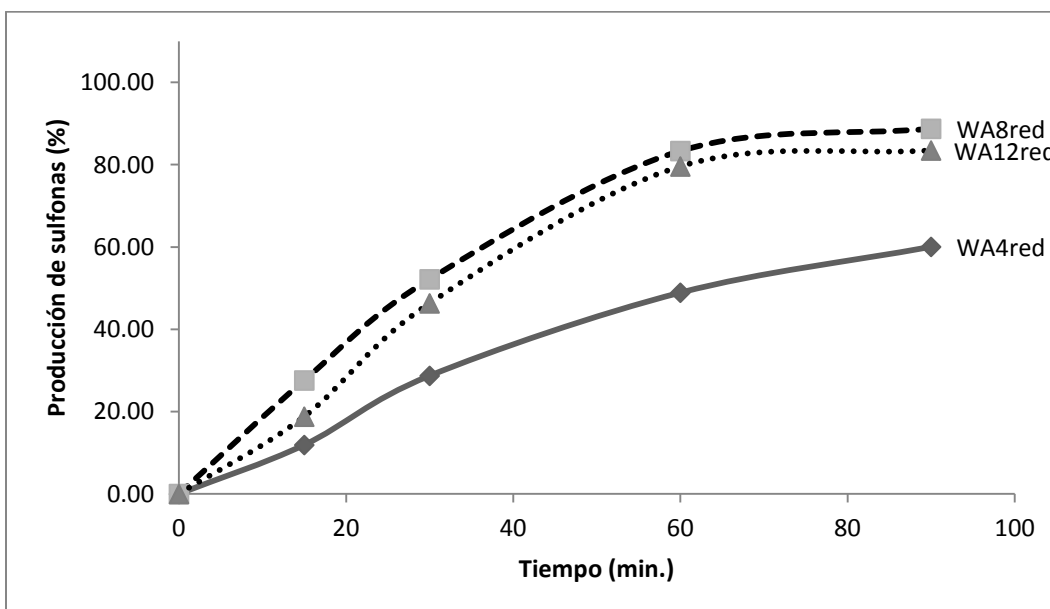


Figura 4.17 Producción de 4,6-DMDBT 5,5-dióxido, catalizado por la reducción del TPR de los catalizadores de W en Al_2O_3 .



De acuerdo a lo observado en las Figuras 4.15-4.17, se propone que los catalizadores reducidos por el TPR de W soportados en Al_2O_3 con mayor actividad catalítica son: WA8red y WA12red, que mostraron una producción de sulfona del DBT del 100%, la sulfona del 4MDBT con 90% y la sulfona de 4,6-DMDBT con 80%.

Si comparamos las gráficas de la producción de sulfonas correspondiente a los catalizadores sin reducir (Figuras 4.12-4.14) y los reducidos (Figuras 4.15-4.17), los catalizadores de W soportados en Al_2O_3 reducidos por el TPR son los que presentan mayor actividad catalítica, por lo que el W^0 según difractograma de la Figura 4.6 es más activo que W^{6+} .

4.2.3. Catalizadores de W soportados en $Al_2O_3-TiO_2$.

De las Figuras 4.18-4.20 se muestra la producción de sulfonas de los compuestos dibenzotiofénicos, catalizados por el W soportados en $Al_2O_3-TiO_2$. Los catalizadores utilizados son WAT5, WAT11 y WAT17.

En la Figura 4.18, se observa que los catalizadores llegan a una producción de sulfona del 100% a los 30 min de iniciada la reacción.

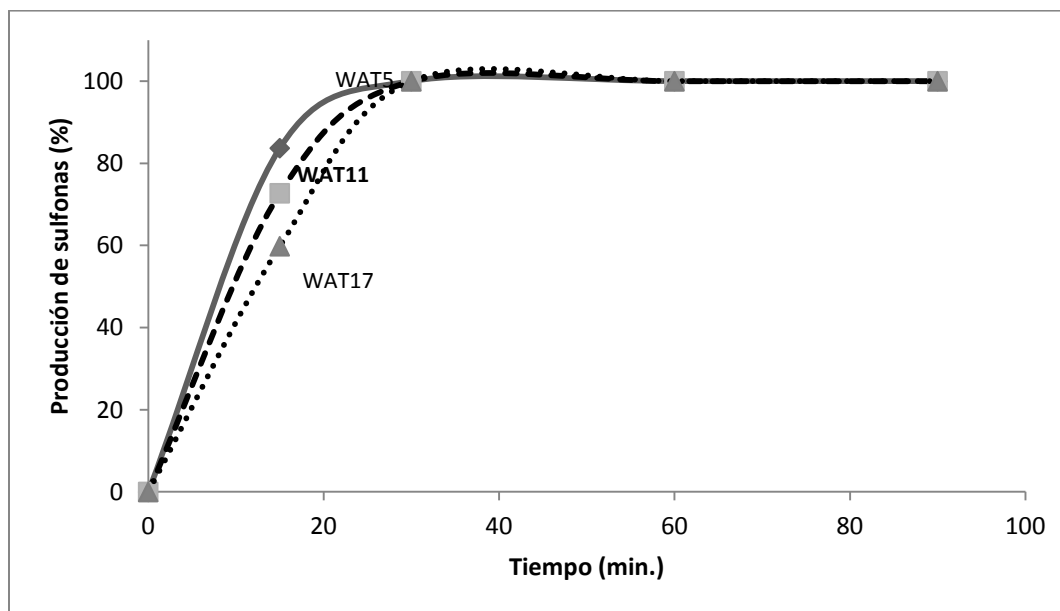


Figura 4.18 Producción DBT 5,5-dióxido catalizado con W soportado en $Al_2O_3-TiO_2$.

En la Figura 4.19, el catalizador que da mayor producción 4-MDBT sulfona en el menor tiempo (30 min) es el WAT17 con un 94% de producción.

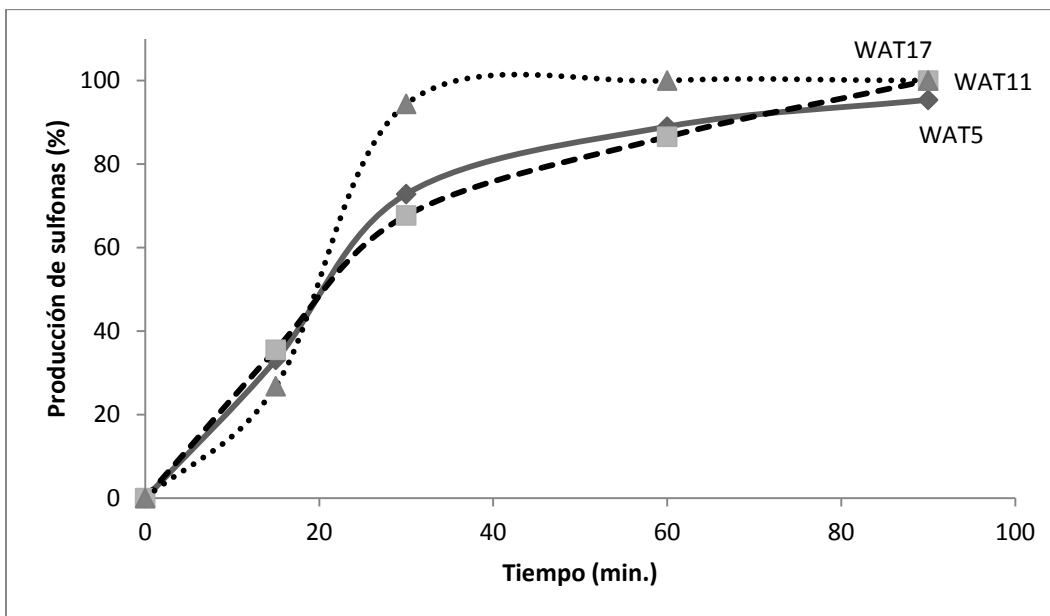


Figura 4.19 Producción 4-MDBT 5,5-dióxido catalizado con W soportado en $Al_2O_3-TiO_2$.

En la Figura 4.20, el WAT17 es el catalizador con mayor producción de la sulfona del 4,6-DMDBT a los 90 min con una producción de 94%.

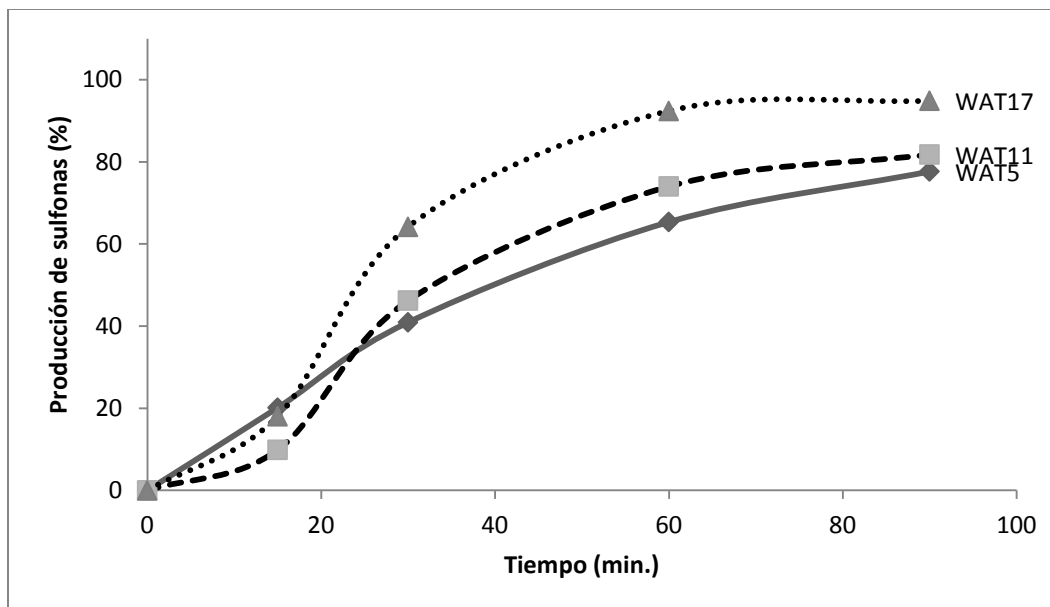


Figura 4.20 Producción 4,6-DMDBT 5,5-dióxido catalizado con W soportado en $Al_2O_3-TiO_2$.

De acuerdo a lo observado en las Figuras 4.18-4.20, el catalizador con mayor actividad catalítica es el WAT17, que mostró una producción de sulfona del DBT



del 100%, la sulfona del 4-MDBT con un 100% y la sulfona de 4,6-DMDBT con 94.86%.

4.2.4. Catalizadores reducidos del TPR de W soportados en $Al_2O_3-TiO_2$.

Las Figuras 4.21-4.23 muestran la producción de sulfonas de los compuestos dibenzotiofénicos, catalizados por la reducción del TPR de los catalizadores de W soportadas en $Al_2O_3-TiO_2$, los cuales son WAT5, WAT11 y WAT17. El termograma para WAT11 se observa en la Figura 4.11.

En la Figura 4.21 se observa que a los 30 min de iniciada la reacción se tiene una producción de sulfonas del 95% para el WAT17 y WAT11, mientras que el WAT5 se forma el 88%. A Los 60 min se observa que los tres catalizadores ya formaron el 100% de la sulfona del DBT.

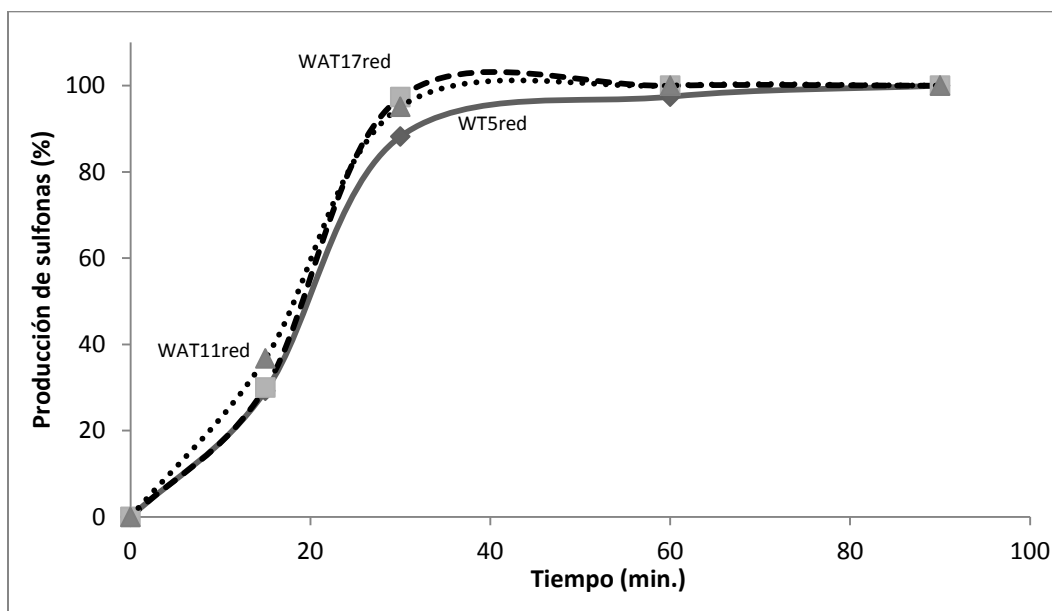


Figura 4.21 Producción de DBT 5,5-dióxido catalizado de la reducción del TPR de W soportado en $Al_2O_3-TiO_2$.

En la Figura 4.22 se observa que a los 30 min de iniciada la reacción una producción de sulfonas del 94% para el WAT17 y WAT11, mientras que el WAT5 se forma el 74%. A los 60 min se observa que WAT11 y WAT17 ya formaron el 100% de la sulfona del 4-MDBT, mientras que WAT5 formo el 95%. Ya a los 90 min los tres catalizadores formaron el 100% de sulfona del 4-MDBT.

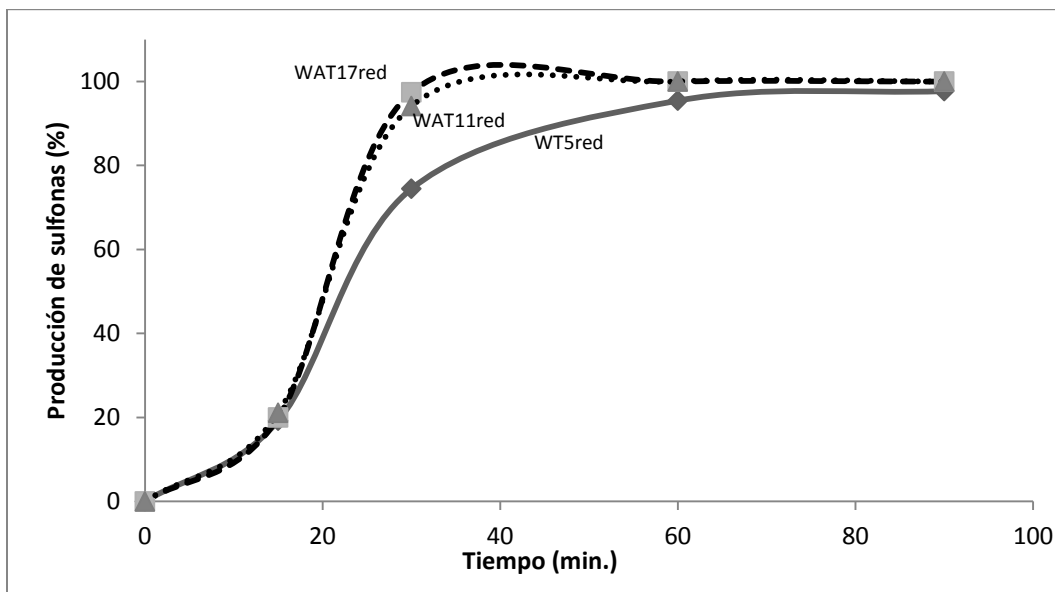


Figura 4.22 Producción de 4-MDBT 5,5-dióxido catalizado de la reducción del TPR de W soportado en $Al_2O_3-TiO_2$.

La Figura 4.23 muestra que a los 30 min de iniciada la reacción una producción de sulfonas del 93% para el WAT17 y 88% para el WAT11, mientras que el WAT5 se forma el 56%. Los 60 min se observa que WAT11 y WAT17 ya formaron el 100% de la sulfona del 4,6-DMDBT, mientras que WAT5 formo el 95%. A los 90 min los tres catalizadores formaron el 100% de sulfona del 4,6-DMDBT.

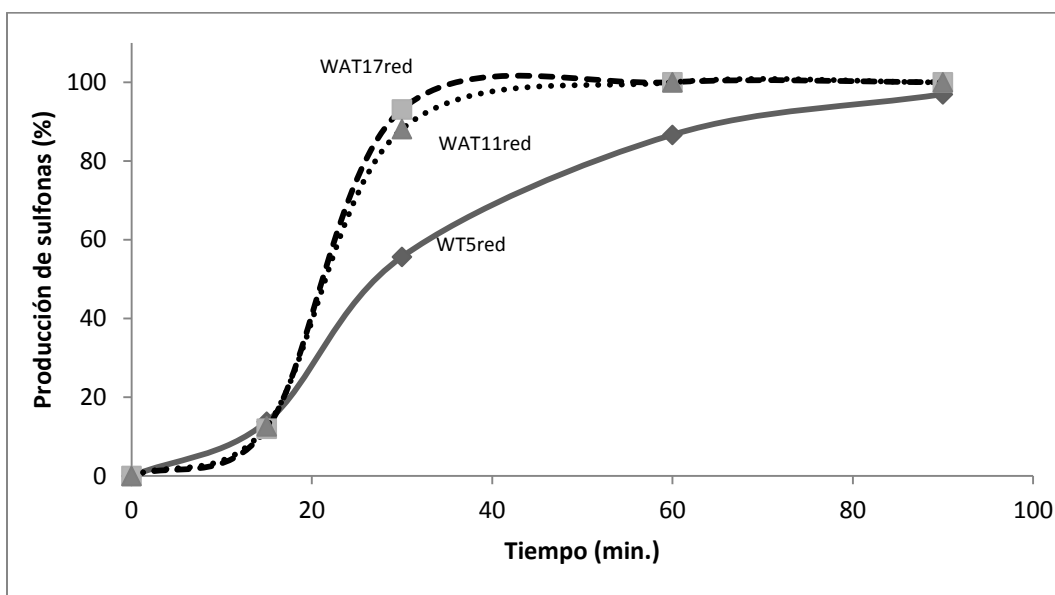


Figura 4.23 Producción de 4,6-DMDBT 5,5-dióxido catalizado de la reducción del TPR de W soportado en $Al_2O_3-TiO_2$.



De acuerdo a lo observado en las Figuras 4.21-4.23, los catalizadores reducidos por TPR con mayor actividad catalítica son: WAT11red y WAT17red, los cuales mostraron producción de sulfona del DBT del 100%, la sulfona del 4-MDBT con un 100% y la sulfona de 4,6-DMDBT con 100% a los 60 min. El WAT17 reducido por el TPR al producir mayor cantidad de sulfona en menor tiempo: 95% a los 30 min de DBT 5,5-dióxido, 94% a los 30 min de 4-MDBT 5, 5-dióxido y 93% a los 30 min de 4,6-DMDBT 5,5-dióxido es el más eficiente en la oxidación de compuestos dibenzotiofénicos.

4.2.5. Catalizadores de W soportados en $Al_2O_3-TiO_2$ oxidados vs reducidos por TPR.

Si comparamos las gráficas de la producción de sulfonas correspondiente al catalizadores oxidados del WAT17 (Figuras 4.18-4.20) y los reducidos por el TPR de WAT17 (Figura 4.21-4.23), ambos presentan una actividad elevada, para definir cual tiene mayor actividad catalítica, se realizaron pruebas con el catalizador WAT17 y su reducción por TPR a 30°C. Los resultados de actividad se muestran en las Figuras 4.24-4.26.

En la Figura 4.24 se muestra la producción de la sulfona del DBT, catalizada por WAT17 y la reducción por TPR, estas pruebas se realizaron a 30°C. Desde el inicio de la reacción se observa que el más activo es la reducción de WAT17, pues a los 30 min se forma el 93% de sulfona, mientras que con WAT17 se formo 54%.

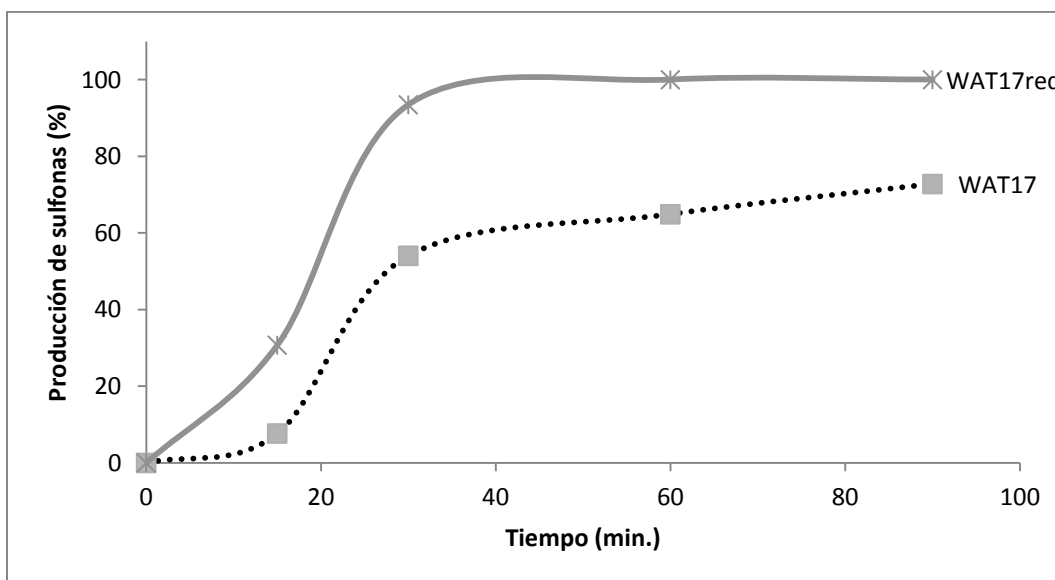


Figura 4.24 Producción de DBT 5,5-dióxido a 30°C de WAT17 y su reducción por TPR.



La Figura 4.25 muestra la producción de la sulfona del 4-MDBT, catalizada por WAT17 y la reducción por TPR, estas pruebas se realizaron a 30°C. Al inicio de la reacción se observa que el más activo es la reducción por TPR de WAT17, a los 30 min se forma el 92% de la sulfona del 4-MDBT, mientras que con WAT17 se formo 27%.

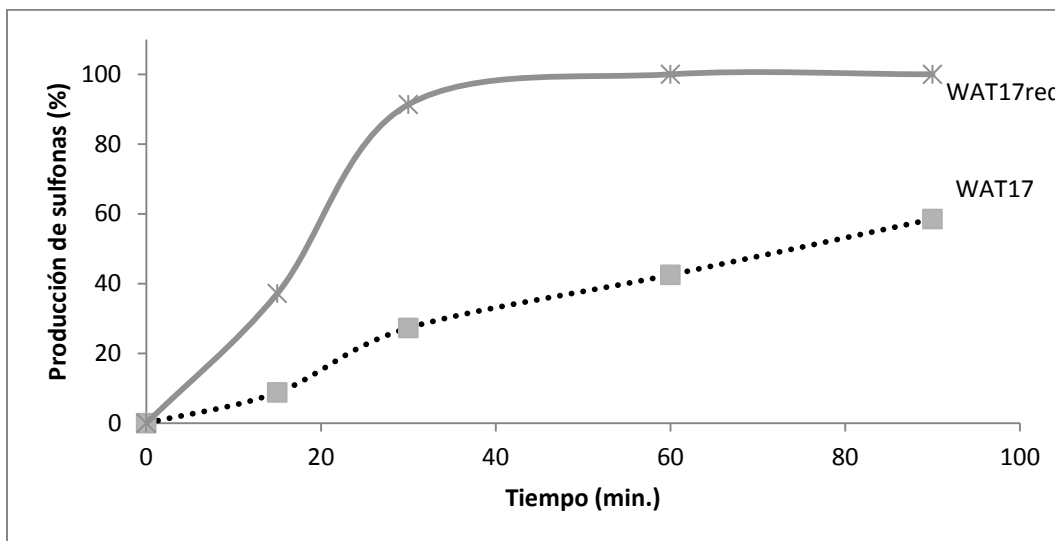


Figura 4.25 Producción de 4-MDBT 5,5-dióxido a 30°C de WAT17 y su reducción por TPR.

En la Figura 4.26 se muestra la producción de la sulfona del 4,6-DMDBT, catalizada por WAT17 y su reducción por TPR, estas pruebas se realizaron a 30°C. Se observa que el más activo es la reducción de WAT17, pues a los 30 min se forma el 91% de sulfona, mientras que con WAT17 se formo 9% de la sulfona del 4,6-DMDBT.

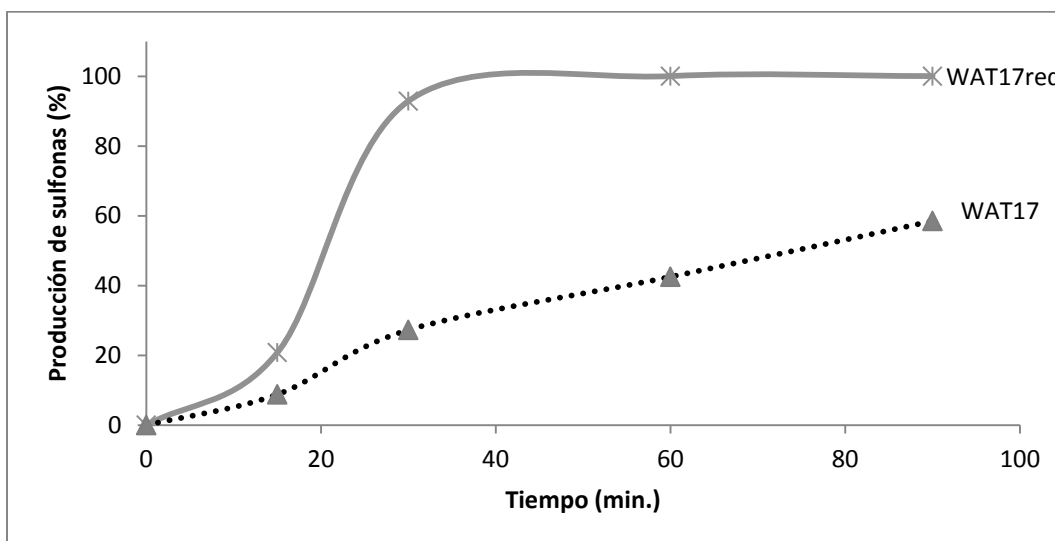


Figura 4.26 Producción de 4,6-DMDBT 5,5-dióxido a 30°C de WAT17 y su reducción por TPR.



De acuerdo a lo observado en las Figuras 4.24-4.26, se propone que el catalizador reducido por TPR de WAT17 es más activo, ya que mostró una producción a los 30 min de: la sulfona del DBT del 95%, la sulfona del 4-MDBT con un 92% y la sulfona de 4,6-DMDBT con 91%; a los 60 min se llegó a la producción del 100% para las tres sulfonas. El WAT17 a los 90 min formó el 54% de la sulfona del DBT, 27% de la sulfona del 4-MDBT y 9% de la sulfona de 4,6-DMDBT.

De las pruebas de actividad realizadas y los resultados obtenidos (Figuras 4.12-4.26) se sabe que los catalizadores reducidos por el TPR tienen mayor actividad catalítica en la oxidación del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. De acuerdo a los difractogramas de la reducción de WA12 (Figura 4.7), los catalizadores de tungsteno soportados en Al_2O_3 se reducen a W^0 el cual es más activo que el W^{6+} . De los catalizadores de tungsteno soportados en $Al_2O_3-TiO_2$ sabemos que W^{4+} del termograma (Figura 4.11) y W^0 presente en los difractogramas de la reducción por TPR de WAT17 y WATV (Figuras 4.7 y 4.9) es más activo que W^{6+} presente en los difractogramas de WATV (Figura 4.8).

4.2.6. Diferencia por el método de preparación entre los catalizadores de W soportados en $Al_2O_3-TiO_2$.

Se prepararon dos catalizadores con la misma carga de W soportada en $Al_2O_3-TiO_2$ para comparar el método de preparación en la actividad catalítica, el WAT17 se preparó por impregnación seca y el WATV por impregnación húmeda. Los resultados se muestran en las Figuras 4.27-4.29.

En la Figura 4.27 se observa que ambos llegan a una producción de sulfona del DBT al 100% a los 30 min. Lo cual no indica una diferencia de actividad catalítica entre el método de preparación para la oxidación del DBT.

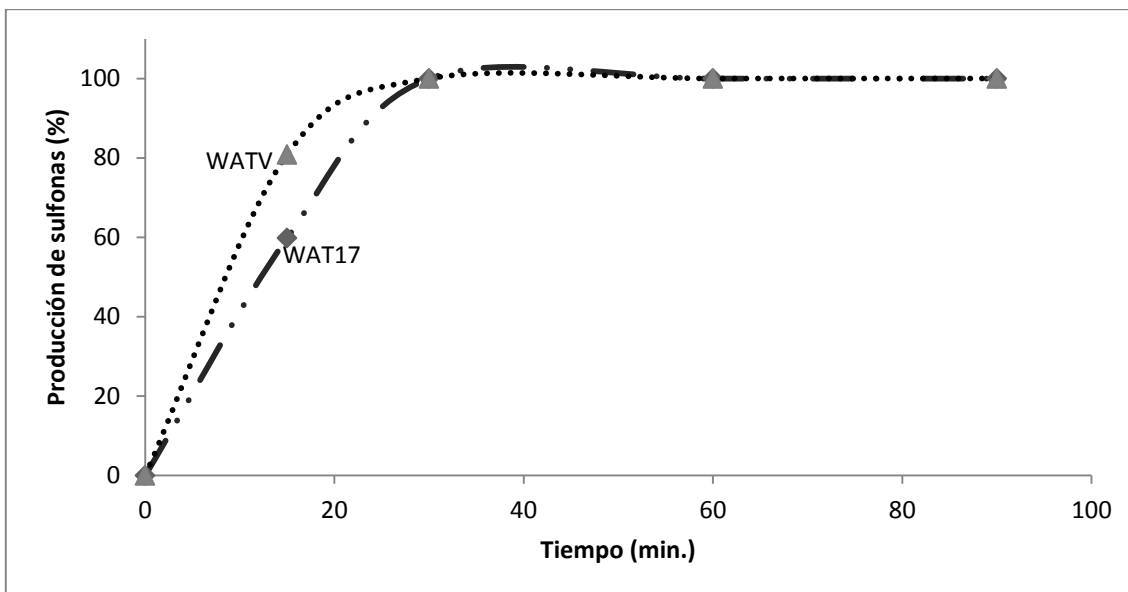


Figura 4.27 Producción de DBT 5,5-dióxido, catalizadas por W soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para diferenciar entre el método de preparación.

En la Figura 4.28 se observa que el catalizador con mayor actividad es el WAT17, pues a los 30 min se tiene una conversión de sulfona del 94%. Sin embargo ambos catalizadores a los 90 min de iniciada la reacción tiene una conversión del 100% de la sulfona del 4-MDBT, por lo que se no se indica una diferencia de actividad catalítica entre el método de preparación para la oxidación del 4-MDBT.

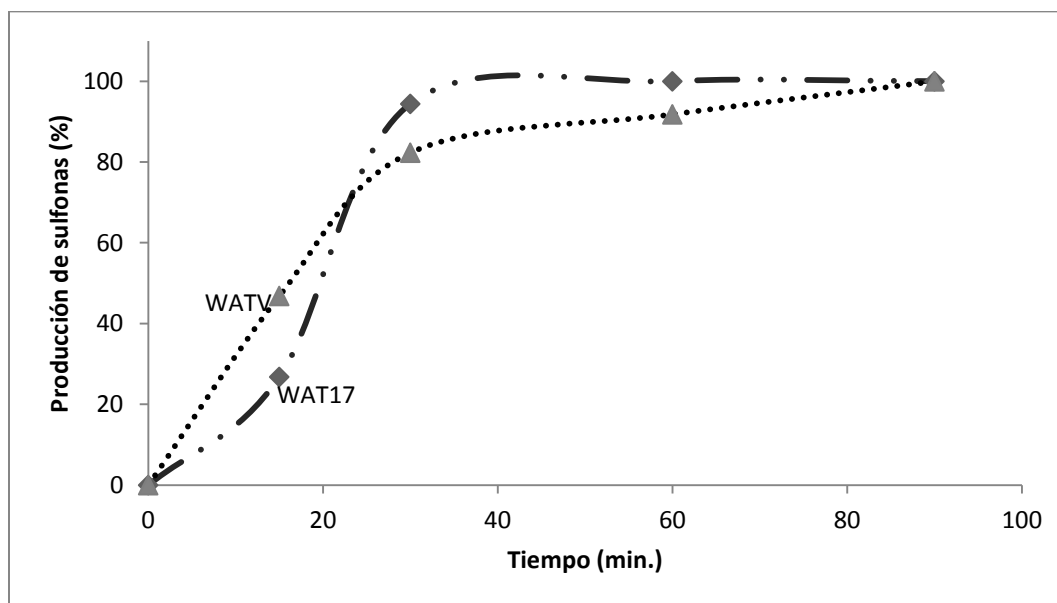


Figura 4.28 Producción de 4-MDBT 5,5-dióxido, catalizadas por W soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para diferenciar entre el método de preparación.



En la Figura 4.29 se observa que el catalizador con mayor actividad es el WAT17, pues a los 30 min se tiene una conversión de sulfona del 64%, mientras que el WATV mostró una producción de sulfona de 4,6-DMDBT del 24%. El WAT17 a los 90 min llega al 100% de producción de sulfona y el WATV formo un 84%.

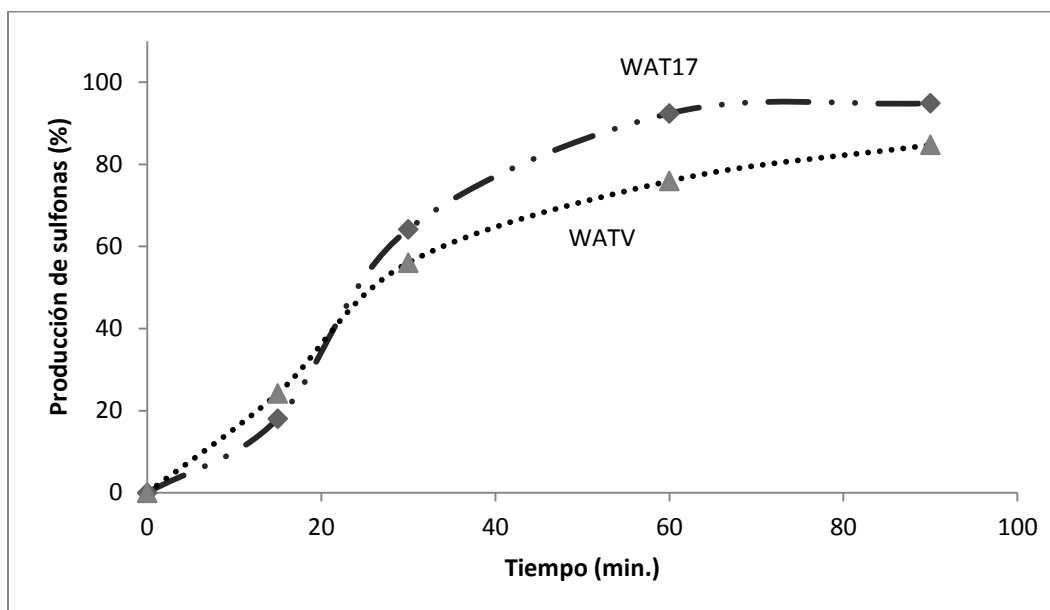


Figura 4.29 Producción de 4,6-DMDBT 5,5-dióxido, catalizadas por W soportados en $Al_2O_3-TiO_2$ para diferenciar entre el método de preparación.

Para la producción de sulfonas de DBT y 4-MDBT no existe diferencia en el método de preparación para el catalizador, ya que no afecta su actividad. En cuanto a producción de sulfona del 4,6-MDBT si se ve afectada por el método de preparación, siendo el más activo el WAT17 es cual fue por impregnación seca, con este método lo que se busca es que la fase activa se encuentre altamente dispersa sobre la superficie [10].

4.2.7. Actividad catalítica de los soportes Al_2O_3 y $Al_2O_3-TiO_2$.

Para ver la influencia de la actividad catalítica de los soportes, se les realizaron pruebas de actividad, los resultados se muestran de las Figuras 4.30-4.32. AT corresponde al soporte $Al_2O_3-TiO_2$ y A al soporte de Al_2O_3 .

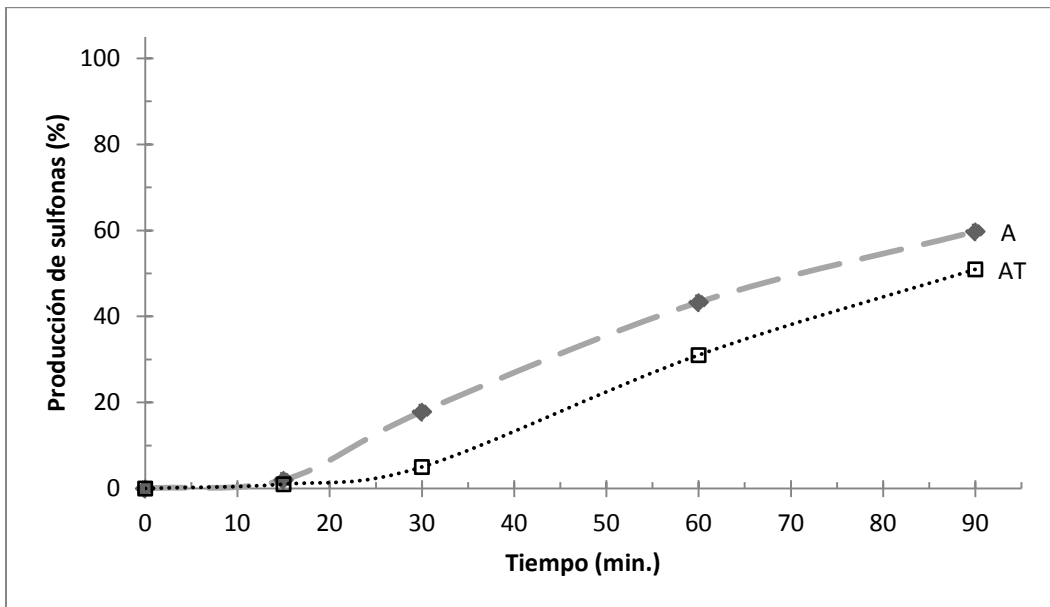


Figura 4.30 Producción de DBT 5,5-dióxido catalizadas por los soportes.

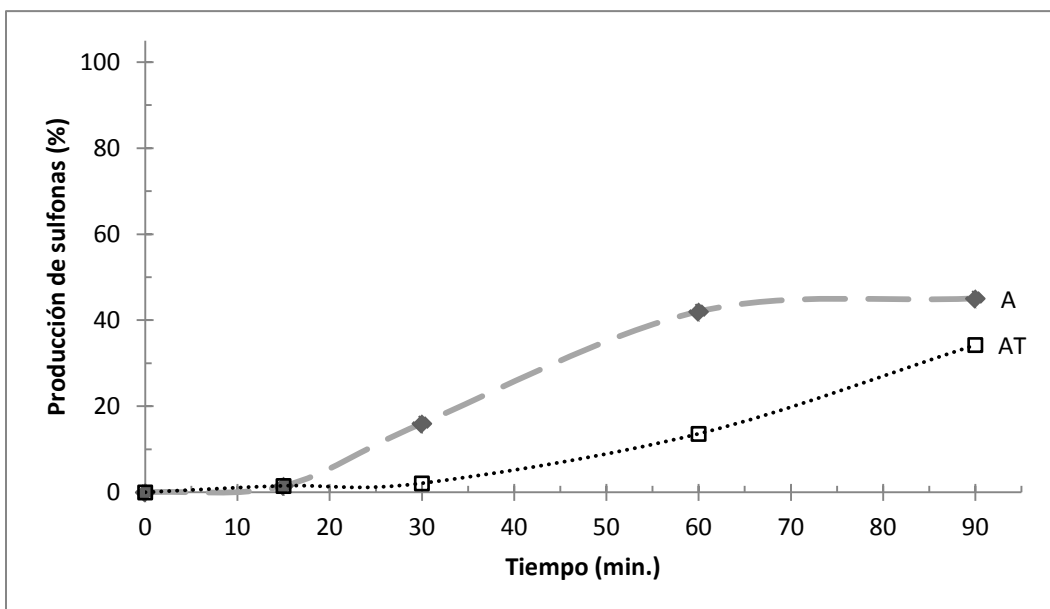


Figura 4.31 Producción de 4-MDBT 5,5-dióxido catalizadas por los soportes.

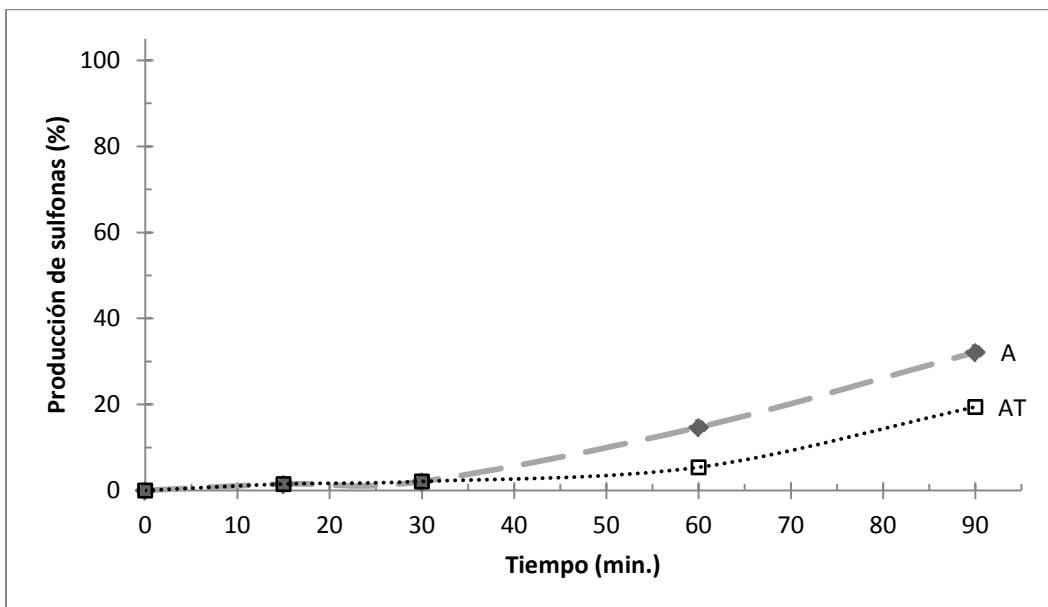


Figura 4.32 Producción de 4,6-DMDBT 5,5-dióxido catalizadas por los soportes.

De acuerdo a los Figuras 4.30-4.32, ambos soportes presentan actividad catalítica menor al 50%, la Al_2O_3 presenta mayor actividad que el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}$, este resultado es de esperarse, según lo ya reportado los catalizadores más eficaces son óxidos de metales que tienen varios estados de oxidación [11] y los elementos Al (aluminio) y Ti (titanio) son metales que forman fácilmente óxidos [9].

Considerando que los catalizadores de W con mayor actividad fueron los de soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}$ y comparándola con la actividad del soporte de Al_2O_3 , la impregnación del W en el soporte aumentan la actividad catalítica en desulfuración oxidativa.

4.2.8. Constantes de velocidad.

En el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular catalizada heterogéneamente, se presenta la adsorción de un oxígeno del H_2O_2 en la superficie del catalizador. Posteriormente se da la formación del producto en la superficie, finalizando con la desorción de éste. En la Figura 4.33 se muestra el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular [24]:

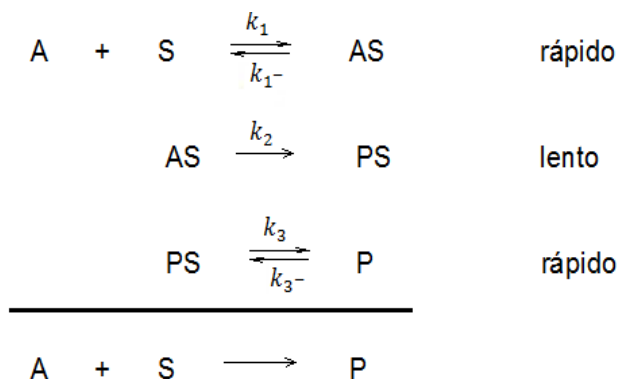


Figura 4.33 Mecanismo de Langmuir- Hinshelwood para una reacción unimolecular.

Dónde:

A corresponde al H_2O_2
AS corresponde al complejo
 formado entre el metal y el H_2O_2
P corresponde a la sulfona

S corresponde al catalizador
PS corresponde a la interacción
 de complejo formado entre el
 metal y el H_2O_2 con el DBT.

Ecuación de velocidad:

$$V = \frac{k_2 [S] K_A [A]}{1 + K_A [A]} \quad K_A = \frac{k_1}{k_{1-}}$$

Tratamiento propuesto por *Lineweaver-Burk*:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{k_2 [S] K_A} \left(\frac{1}{[A]} \right) + \frac{1}{k_2 [S]}$$

Con el tratamiento propuesto por *Lineweaver-Burk* es posible expresar la ecuación de velocidad como la ecuación de una recta, para conocer el valor de $[S]k_2$, dónde k_2 es la constante de velocidad. Las Figuras 4.34-4.36 representan el método de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular (ver Apéndice IV).

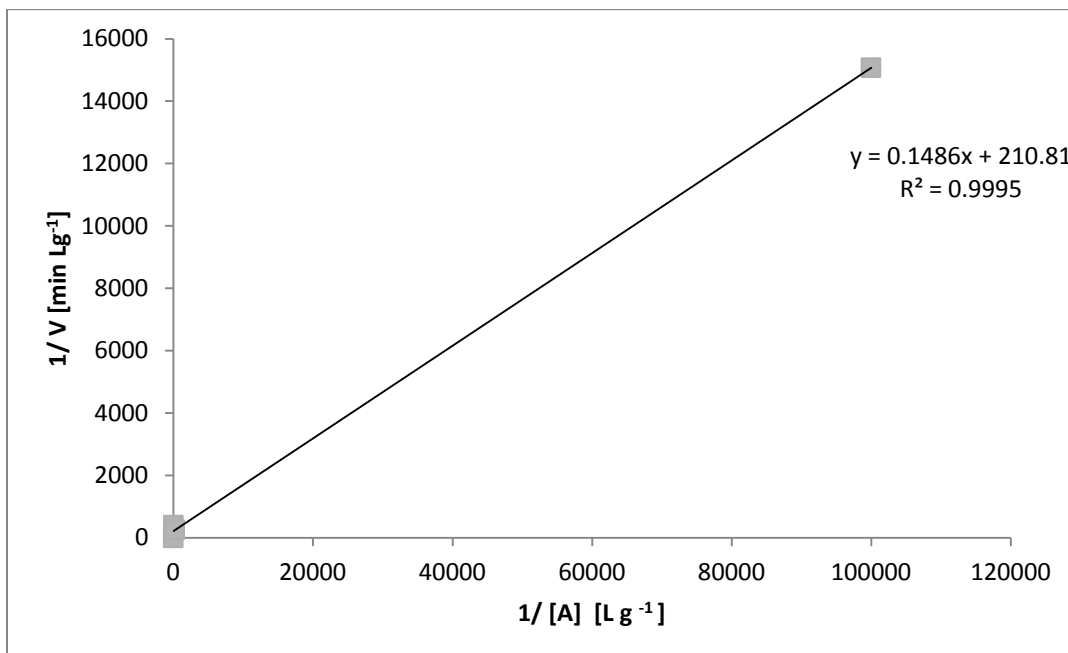


Figura 4.34 Modelo Langmuir- Hinshelwood para WAT17 reducido por TPR para la oxidación del DBT.

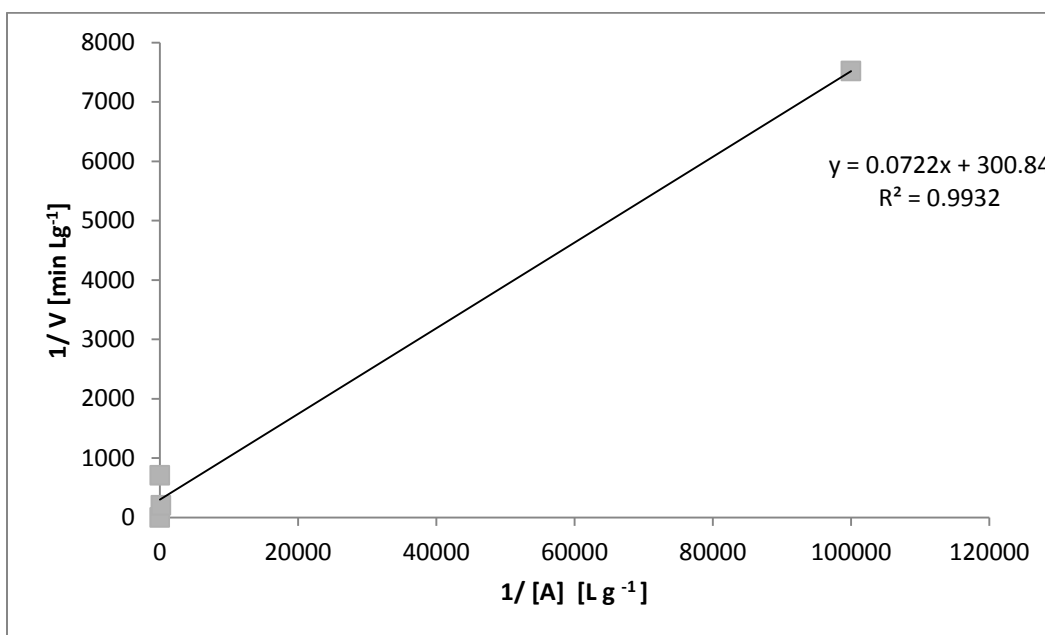


Figura 4.35 Modelo Langmuir- Hinshelwood para WAT17 reducido por TPR para la oxidación de 4-MDBT.

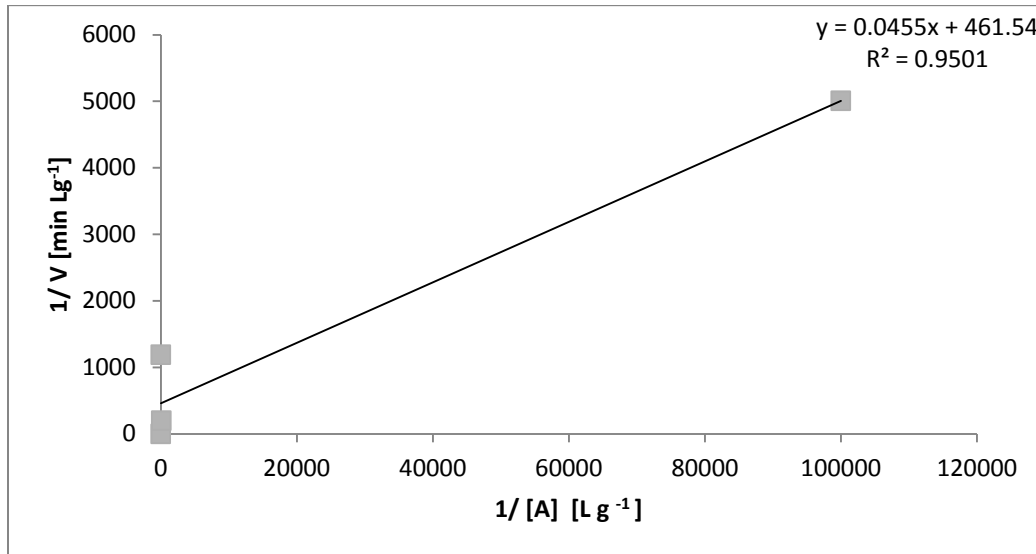


Figura 4.36 Modelo Langmuir- Hinshelwood para WAT17 reducido por TPR para la oxidación de 4-MDBT.

Realizando los cálculos correspondientes de los datos obtenidos en las Figuras 4.34-4.36, es posible obtener los valores de K_A para: WO_3 , WA12, WAT17 y sus especies reducidas por TPR. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2 Valores de K_A , k_2S y R^2 para WA12, WAT17, WO_3 y especies reducidas por TPR.

Catalizador	Compuesto	$K_A [min^{-1}]$	$k_2 [S] [min^{-1} g L^{-1}]$	R^2
WO_3	DBT	-0.01	-1.47×10^{-1}	0.99
	4MDBT	-0.09	-1.38×10^{-2}	0.91
	46DMDBT	0.02	5.48×10^{-2}	0.99
WO_3 reducido por TPR	DBT	9.49×10^4	2.85×10^{-3}	0.97
	4MDBT	4.92×10^4	2.95×10^{-3}	0.99
	46DMDBT	1.05×10^5	2.33×10^{-3}	0.97
WA12	DBT	7.20×10^4	1.39×10^{-3}	0.90
	4MDBT	-1.81	-1.00×10^{-2}	0.97
	46DMDBT	-2.37	-1.16×10^{-2}	0.98
WA12 reducido por TPR	DBT	3.91×10^3	3.90×10^{-3}	0.92
	4MDBT	2.29×10^4	1.81×10^{-3}	0.90
	46DMDBT	0.24	7.43×10^{-2}	0.97
WAT17	DBT	-3.39×10^3	-4.78×10^{-5}	0.98
	4MDBT	-4.09×10^3	-3.23×10^{-5}	0.96
	46DMDBT	-6.66	-2.38×10^{-3}	0.98
WAT17 reducido por TPR	DBT	1.42×10^3	4.74×10^{-3}	0.99
	4MDBT	1.88×10^3	3.32×10^{-3}	0.99
	46DMDBT	1.01×10^4	2.17×10^{-3}	0.95



Con este breve análisis cinético se pretendía encontrar un modelo para conocer la cinética de la reacción de ODS catalizada por W soportado, no se obtuvieron resultados con una interpretación física. Por lo que los resultados del análisis cinético no aportan información a esta investigación.

4.2.9. Nanotubos de TiO_2 .

Las Figuras 4.37-4.42 muestran la producción de sulfonas de los compuestos dibenzotiofénicos catalizados con las muestras proporcionadas por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP): W5TN, TN, TNC300, TNC400 Y TNC500, que corresponden a nanotubos de TiO_2 . Con la finalidad de facilitar la lectura de los resultados obtenidos la Tabla 3.1 contiene las características de las muestras.

Tabla 3.1 Características de las muestras correspondientes a los nanotubos de TiO_2 .

Nombre	Temperatura de Calcinación	Contenido de W
W5TN	-	5%
TN	-	-
TNC300	300 °C	-
TNC400	400 °C	-
TNC500	500 °C	-

Para observar la actividad catalítica en los compuestos dibenzotiofénicos por los nanotubos de TiO_2 calcinados, se realizaron pruebas de actividad con los catalizadores: TN (nanotubos de TiO_2), TNC300 (nanotubos de TiO_2 calcinados a 300°C), TNC 400 (nanotubos de de TiO_2 calcinados a 400°C) y TNC500 (nanotubos de de TiO_2 calcinados a 500°C). Los resultados se muestran en las Figuras 4.37-4.39.

En la Figura 4.37 los catalizadores utilizados son: TN, TN300, TNC400 y TNC500 para la oxidación del DBT. El catalizador más activo es TN, pues a los 90 min tiene una producción del 100%, el TN300 de 20%, TNC400 con 83% y TNC500 12%.

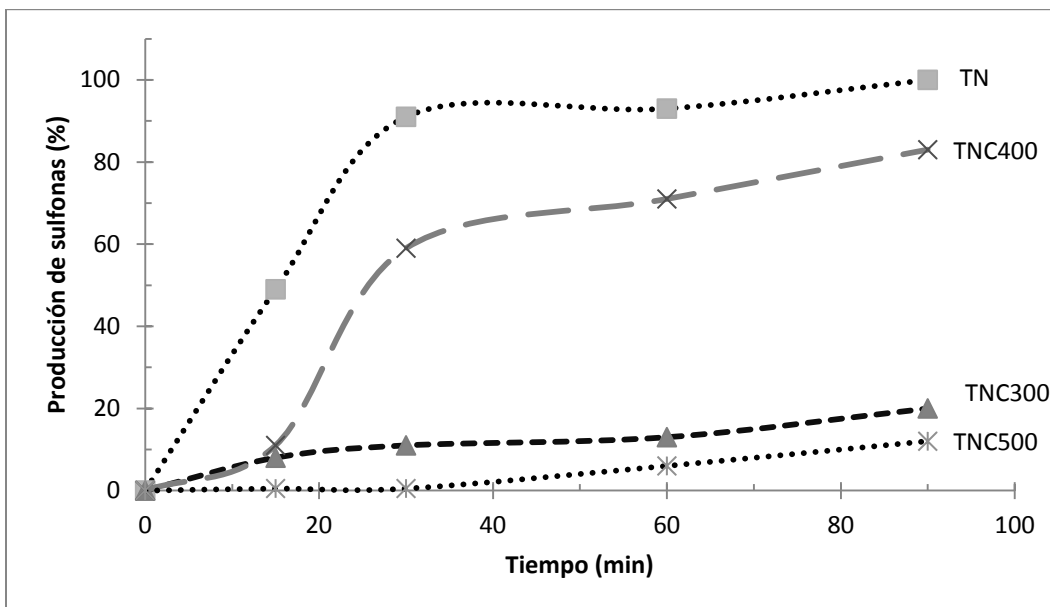


Figura 4.37 Producción de DBT 5,5-dióxido, catalizados por nanotubos calcinados de TiO_2 .

En la Figura 4.38 se observa que los catalizadores con actividad para la producción de sulfona del 4-MDBT son: TN, TN300 y TNC400. A los 90 min tienen una producción de sulfonas del TN de 64%, el TN300 de 19%, TNC400 con 44% y TNC500 9%.

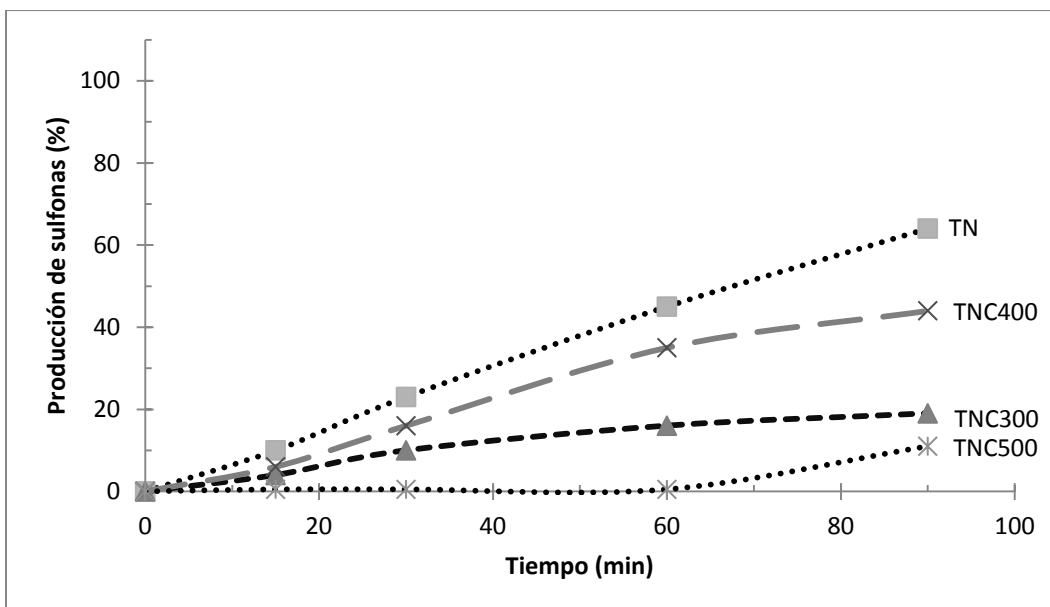


Figura 4.38 Producción de 4-MDBT 5,5-dióxido, catalizados por nanotubos calcinados de TiO_2 .



En la Figura 4.39 los catalizadores utilizados: TN, TN300, TNC400 y TNC500 para la oxidación del 4,6-DMDBT. El catalizador más activo es TN, pues a los 90 min tiene una producción del 20%, el TN300 de 8%, TNC400 con 15% y TNC500 5%.

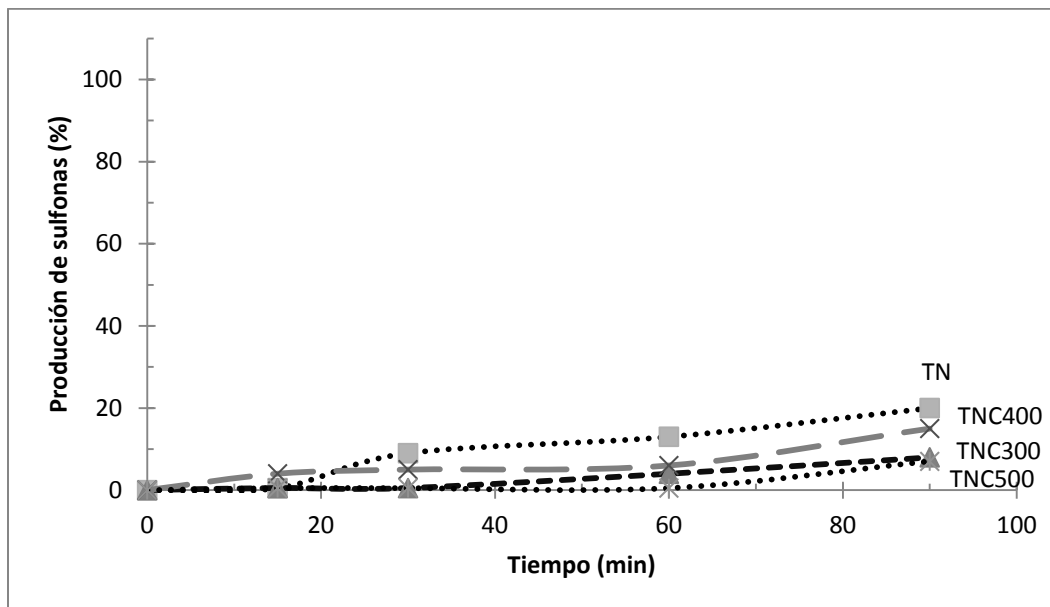


Figura 4.39 Producción de 4,6-DMDBT 5,5-dióxido, catalizados por nanotubos calcinados de TiO_2 .

En las Figuras 4.37-4.39, se mostró la actividad catalítica en nanotubos de TiO_2 . El catalizador con mayor actividad es el TN que corresponde a nanotubos de TiO_2 . El nanotubo de menor actividad catalítica es el calcinado a 500°C (TNC500). Los resultados inferiores de actividad en los nanotubos calcinados se explican por un cambio de fase en la estructura de los nanotubos, formándose la anatasa [23, 18, 33]. También se muestra que el TN disminuye su actividad en presencia de sustituyentes metilos en el DBT, lo que indica una débil interacción de los nanotubos de TiO_2 con 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

En las Figuras 3.40-4.42, se muestran la producción de sulfona con las muestras TN (nanotubos de TiO_2), W5TN (5% de W soportado en nanotubos de TiO_2) y TNC400 (nanotubos de TiO_2 calcinados a 400°C).

En la Figura 4.40 los catalizadores: TN, W5TN y TNC400, para la oxidación del DBT muestran que a los 30 min tienen una producción de sulfona para el TN del 91%, W5TN 70% y TNC400 59%. A los 90 min W5TN y TN llegan al máximo de producción de sulfonas, mientras que TNC400 formo el 83%. Por lo que el catalizador con mayor actividad en la oxidación del DBT es W5TN, por lo que el



nanotubo de TiO_2 impregnado de W tiene mayor interacción con el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT que TN y TNC400.

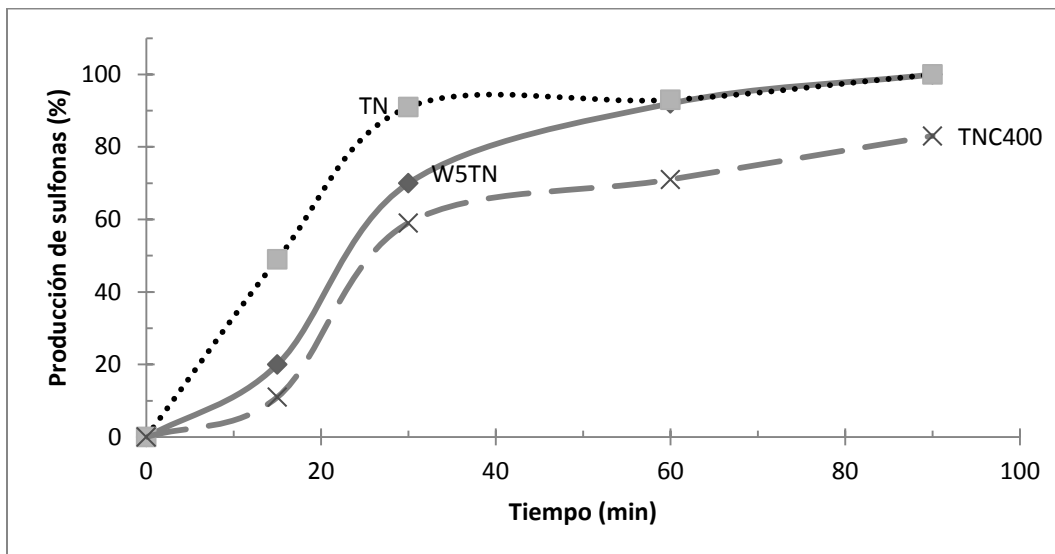


Figura 4.40 Producción de DBT 5,5-dióxido, catalizados por nanotubos de TiO_2 .

La Figura 4.41 muestra la producción de sulfona del 4-MDBT catalizada por: TN, W5TN y TNC400. A los 60 min los catalizadores tienen una producción de sulfona para el TN 45%, W5TN de 50% y TNC400 de 35%. A los 90 min W5TN muestra un 87%, TN 64% y TNC400 44%. El catalizador con mayor actividad en la oxidación del 4-MDBT es W5TN.

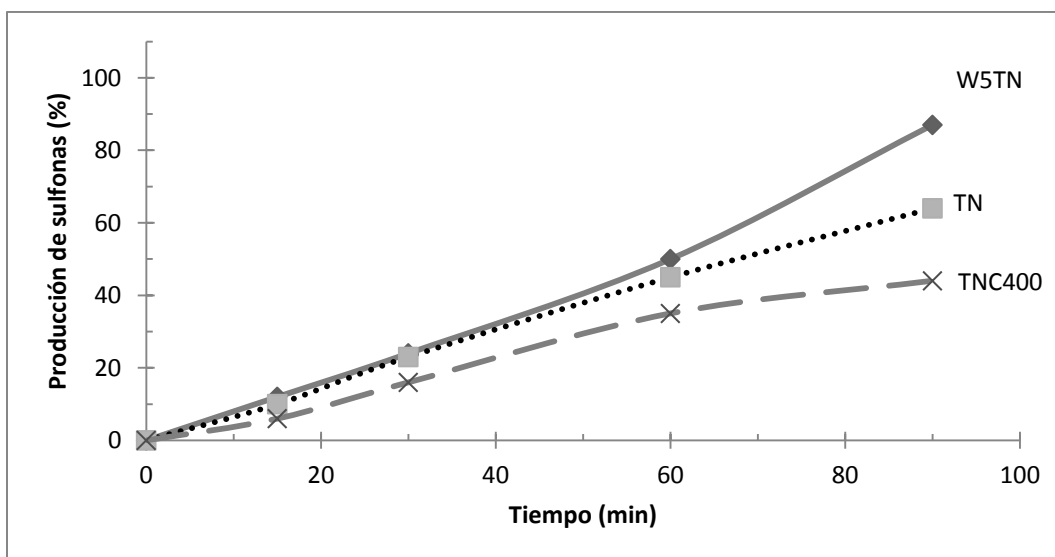


Figura 4.41 Producción de 4-MDBT 5,5-dióxido, catalizados por nanotubos de TiO_2 .



En la Figura 4.42 se observa la producción de sulfona del 4,6-DMDBT catalizada por: TN, W5TN y TNC400. A los 60 min los catalizadores tienen una producción de sulfona menor al 15%. A los 90 min W5TN muestra un 52%, TN 20% y TNC400 15%. El catalizador con mayor actividad en la oxidación del 4,6-DMDBT es W5TN.

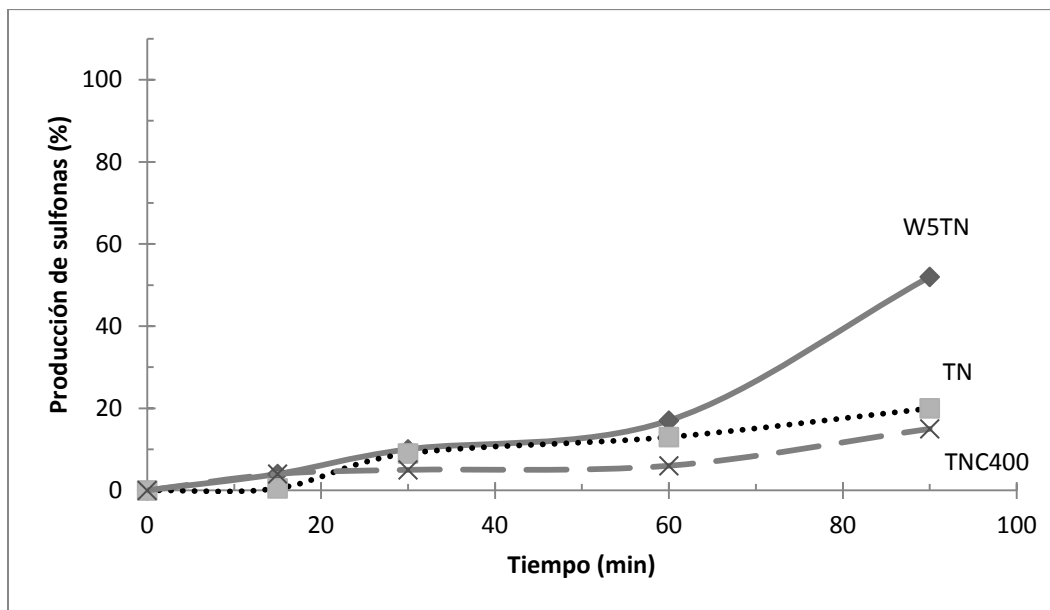


Figura 4.42 Producción de 4,6-DMDBT 5,5-dióxido, catalizados por nanotubos de TiO_2 .

De acuerdo a las Figuras 4.40-4.42 el catalizador con mayor actividad es el W5TN que corresponde a un nanotubo de TiO_2 con 5% de W, la incorporación del W en el nanotubo incrementa la actividad catalítica con los dibenzotiofénicos ramificados. El catalizador TN que corresponde al nanotubo de TiO_2 no es tan activo con los dibenzotiofenos sustituidos, el impedimento estérico influye en su actividad. También es posible observar que el de menor actividad catalítica es el calcinado a 400°C (TNC400). Por lo que la calcinación en los nanotubos afecta su actividad catalítica en la oxidación de compuestos dibenzotiofénicos.



En la Tabla 4.4 se muestra una comparación entre W5TN y WAT5 del porcentaje de producción de sulfonas de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT a los 90 min.

Tabla 4.4 Comparación de producción de sulfonas entre W5TN y WAT5 a los 90 min.

Catalizador	Sulfona del DBT	Sulfona del 4MDBT	Sulfona del 46DMDBT
W5TN	100%	87.04%	52.19%
WAT5	100%	95.37%	81.79%

Los resultados en la Tabla 4.4, muestran que el WAT5 tiene mayor actividad catalítica en la oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos que el W5TN. Así que el catalizador que da mayor actividad catalítica es el W soportado en Al_2O_3 - Ti_2O .



Conclusiones



Los objetivos de la investigación se cumplieron, ya que se sintetizaron 6 formulaciones de catalizadores de W^{6+} , soportado en Al_2O_3 y $Al_2O_3-TiO_2$. Los cuales fueron caracterizados por: SEM, difracción de rayos X y TPR. Se les determinó la actividad catalítica para la oxidación de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

Los resultados de SEM mostraron que la preparación de los catalizadores de WA4, WA8, WA12, WAT5, WAT17 y WATV se llevó adecuadamente ya que la distribución en el soporte de la fase activa no mostró conglomerados. El catalizador de WAT11 no fue preparado adecuadamente ya que su mapeo indica una distribución de conglomerados de W^{6+} sobre el soporte.

Con las pruebas realizadas a los soportes se sabe que el Al_2O_3 , $Al_2O_3-TiO_2$ y TN (nanotubos de TiO_2) son especies catalíticas. Entre los soportes de Al_2O_3 y $Al_2O_3-TiO_2$, la Al_2O_3 mostró una producción del 50% de la sulfona del DBT, 45% de la sulfona del 4-MDBT y 32% de la sulfona de 4,6-DMDBT; comparando con los resultados de actividad de los catalizadores de W^{6+} soportados, se mostró que el tungsteno incrementa la actividad catalítica en la reacción de desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos.

El catalizador con mayor actividad catalítica soportado en Al_2O_3 es WA12, mostró una producción de sulfona del DBT del 100%, la sulfona del 4-MDBT del 76% y la sulfona de 4,6-DMDBT del 71%. El catalizador con mayor actividad catalítica soportado en $Al_2O_3-TiO_2$, es el WAT17, que mostró una producción de sulfona del DBT del 100%, la sulfona del 4-MDBT con un 100% y la sulfona de 4,6-DMDBT con 94 %. Siendo el WAT17 el catalizador más activo que WA4, WA8, WA12, WAT5, WAT11.

Al realizar las pruebas de actividad, se mostró que el tungsteno modifica su actividad dependiendo el soporte, las especies más activas fueron las soportadas en $Al_2O_3-TiO_2$. Se comprobó que la producción de sulfona se ve afectada por el impedimento estérico de los compuestos, pues la producción de sulfonas decrece entre mayor sea la cantidad de sustituyentes presentes en los dibenzotiofenos.

La actividad catalítica entre WATV y WAT17 es muy similar, pero la actividad catalítica es mayor con una impregnación seca (WAT17) para la producción de sulfona del 4,6-DMDBT, así que el método de preparación está relacionado con el impedimento estérico para la oxidación a sulfonas. En el método de impregnación seca la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte.



De los catalizadores reducidos por TPR: los catalizadores soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se encontró la reducción de W^{6+} a W^{4+} a W^0 según los difractogramas de las especies reducidas por TPR de los catalizadores de WAT17 y WATV, por lo que se confirma que se dan dos reducciones del tungsteno cuando está soportado en TiO_2 : de W^{6+} a W^{4+} y W^0 [27, 28, 30, 32]. En cuanto a los catalizadores soportados en Al_2O_3 , el difractograma de la especie reducida por TPR del WA12 confirmó la presencia de W^0 [27, 28, 30].

De las pruebas de actividad a 30°C entre el WAT17 y las especies reducidas: W^{4+} y W^0 , dónde el más activo es W^{4+} y W^0 en la sulfona del DBT fue de 100%, la sulfona del 4-MDBT con un 100% y la sulfona de 4,6-DMDBT con 94%. Por lo que las especies W^{4+} y W^0 son más activas catalíticamente que W^{6+} .

Al evaluar la actividad catalítica de cuatro muestras proporcionadas por el IMP, correspondientes a nanotubos de TiO_2 se mostró que: los nanotubos de TiO_2 si presentan actividad catalítica para la desulfuración oxidativa y que el tungsteno en el nanotubo incrementa la actividad catalítica.

Los nanotubos de TiO_2 calcinados disminuyen su actividad catalítica, lo cual se puede deber a que existe un reordenamiento en la estructura, perdiéndose la formación de nanotubo, formándose la anatasa [23, 18, 33].

Al comparar la actividad entre WAT5 (W soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) y W5TN (W soportado en el nanotubo de TiO_2) ambos con 5% de W. El de mayor actividad fue el WAT5. Por lo que el tungsteno es más activo soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Los catalizadores de W son viables para la desulfuración oxidativa del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. A mayor carga de W en el soporte mayor actividad catalítica. El catalizador óptimo para la ODS es la reducción por TPR de WAT17 con 13.8% de W soportado. Las especies reducidas son W^{4+} y W^0 , las cuales son más activas que W^{6+} .



Referencias



- [1] Jiménez, B., La contaminación ambiental en México causas, efectos y tecnología apropiada. LIMUSA, 319-320, (2005).
- [2] SO₂ emissions per populated area (most recent) by country, [en línea]. [03 septiembre de 2013]. Disponible en la Web: <http://www.nationmaster.com>
- [3] Diario Oficial de la Federación, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Segunda Sección. Estatuto Orgánico de la Comisión Nacional Forestal. Miércoles 11, 1–18 (2001). Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005
- [4] SENER, Prospectiva de petróleo crudo, [en línea]. Agosto 2012, [03 septiembre 2013]. Disponible en la Web:
http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2012/PPCI_2012_2026.pdf
- [5] Instituto Mexicano del Petróleo. Composición, [en línea]. 05 de septiembre 2011, [18 de febrero 2014]. Disponible en la Web:
<http://www.imp.mx/petroleo/?imp=comp>
- [6] Leiva, M. & Rodríguez, N., El diesel, [en línea]. [04 septiembre 2013]. Disponible en la Web: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>
- [7] Becerra, J. S., Gómez, H., Navarro, J. & Cedeño, L. Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos con catalizadores soportados de V₂O₅. Revista Mexicana de Ingeniería Química 5, 301–310 (2006).
- [8] Flores, R., Desulfurization of fuel oils using an advanced oxidation method (Desulfuración de combustibles usando un método de oxidación avanzada), [en línea], [03 septiembre de 2013]. Disponible en Web:
<http://www.iie.org.mx/boletin042008/inv.pdf>
- [9] Kotz, J., Treichel, P. & Weaver, G. Química y reactividad química. CENGAGE Learning, sexta edición, 629-632 (2008).
- [10] Carballo, L. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia, primera edición, 171-176 (2002).
- [11] Ismagilov, Z. Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. Catalysis Reviews 53, 199–255 (2011).



- [12] Academia Mexicana de la Lengua, “Diccionario de la lengua española”, [en línea], [18 febrero de 2014]. Disponible en la Web:
<http://www.academia.org.mx/rae2.php>
- [13] Gomez, H. & Cedeño L. Solvent effect on during oxidation-extraction. Desulfuration process of aromatic sulfur compounds from fuels. International Journal of chemical reactor engineering 3. A28 (2005).
- [14] Daniel, C., Análisis químico cuantitativo. REVERTE, tercera edición, 361-362 (2003).
- [15] SENER, Refinación, [en línea], [18 febrero 2014]. Disponible en la Web:
<http://www.energia.gob.mx/portal/Default.aspx?id=1498>
- [16] Blanco, J. & Linarte, R. Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales. Editorial Trillas, primera edición, 142-143 (1976).
- [17] Kraus, S., Petróleo y gas natural industrias químicas, [en línea], [24 octubre 2013]. Disponible en la Web:
http://184.182.233.153/rid=1280442336403_948013214_18082/petroleo.pdf
- [18] Cedeño, L., Ramos, M., Méndez, M. & Ramírez, J. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene compounds with titania based catalysts. Catalysis Today 172, 189–194 (2011).
- [19] Stanislaus, A., Marafi, A. & Rana, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. Catalysis Today 153, 1–68 (2010).
- [20] Smith, M. Organic Synthesis. McGraw-Hill, segunda edición, (1994).
- [21] Garcia, J., Fuentes, G., Hernandez, M., Garsia, P., Murrieta, F. & Jimenez, F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity. Applied Catalysis A: General 334, 366–373 (2008).
- [22] Rodríguez, A. & Ramos, L. Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores sólidos (parte I). Tecnología Química 31, 70-74 (2011).
- [23] Capula, S., Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de nanopartículas Pt-Ir sobre nanotubos de titania. Tesis que para obtener



- el grado de maestro en ciencias con especialidad en ingeniería metalúrgica, Instituto Politécnico Nacional, Agosto (2007).
- [24] Macías, N., Catálisis Heterogénea, [en línea], [13 de marzo de 2014]. Disponible en la Web:
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/apuntesparte6_10177.pdf
- [25] Al-Shahrani, F., Xiao, T., Simon, A., Llewellyn, S., Barri, S., Jiang, Z., Shi, H., Martinie, G. & Green, M. Desulfurization of diesel via the H₂O₂ oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 311–316 (2007).
- [26] Wachs, I. E., Kim, T. & Ross, E. I. Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts. *Catalysis Today* 116, 162–168 (2006).
- [27] Gutiérrez, A. & Ramírez, J. The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy. *Catalysis letters* 56, 29–33 (1998).
- [28] Ramirez, J. & Gutierrez, A. Characterization and hydrodesulfurization activity of W-based catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides. *Journal of catalysis* 170, 108–122 (1997).
- [29] Hurst, N., Gentry, S., Jones, A. & McNicol, B. Temperature programmed reduction. *Catalysis Reviews* 24, 233–309 (1982).
- [30] Dirk, C., Vermaire, & Van Berge, P. The preparation of WO₃/TiO₂ and WO₃/Al₂O₃ and characterization by temperature-programmed reduction. *Journal of Catalysis* 116, 309-317 (1989).
- [31] Skoog, D., Holler, F. & Nieman, T. *Principios de análisis instrumental*. Mc Graw Hill, quinta edición, 314-316 y 593-596 (2001).
- [32] Aguayo, A. & Murrieta, G. Estudio de primeros principios de la estructura cristalina y electrónica del WO₃. *Superficies y Vacío* 23, (2010).
- [33] Mogyorosi, K., Dekany, I. & Fendler, J. Preparation and characterization of clay mineral intercalated titanium dioxide nanoparticles. *Langmuir* 19, 2938–2946 (2003).



Apéndices



Apéndice I

Yodometría.

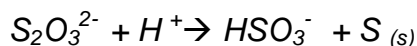
La *yodometría* se refiere a las valoraciones de sustancias reductoras mediante soluciones que contienen yoduros, un analito oxidante se añade al exceso de yoduros para producir yodo, que luego se valora con disolución estándar de tiosulfato. Es un método de análisis químico volumétrico, una valoración redox. La yodometría se utilizó para determinar la cantidad de H_2O_2 sin reaccionar en la reacción de ODS. Se dice que es una valoración indirecta, porque se involucra al yodo molecular como intermediario, el cual se valorara con tiosulfato de sodio que es el reductor estándar.

Se usa almidón como indicador del yodo, en una disolución que no tenga otra especie coloreada. El almidón se puede añadir al principio de la valoración, después del punto de equivalencia, éste colorea de azul oscuro la solución. Los disolventes orgánicos disminuyen la afinidad del yodo por el almidón [14].

l.i. Soluciones para la yodometría.

Solución de KI: Para una concentración de 0.24 M de KI, se pesaron 4g de yoduro de potasio granular Baker LOT G19470, se depositó en un matraz aforado de 100 mL y se llevó a la marca de aforo con agua estilada.

Solución de $Na_2S_2O_3$: El agua destilada con la que se preparara la solución debe ser hervida previamente y se le deberá adicionar 0.1g de Na_2CO_3 , con el fin de evitar la formación del ácido carbónico, que contribuiría a la dismutación del tiosulfato:



Para una concentración de 0.01M, se pesaron 1.6g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ Baker LOT X251146, fue depositado en un matraz aforado de 500 mL, y llevado a la marca de aforo con el agua destilada previamente preparada.

Solución de almidón: Se utilizó una muestra comercial de almidón marca Niagara, de Lote 27B/MAR07, para la cual se pesó 0.1 g y se adicionó a 50mL de agua destilada, tibia y en agitación. Se debe dejar en ebullición por minutos, posteriormente se deja enfriar.

Solución de molibdato de amonio: Para una concentración al 20% se preparó con 20 g de molibdato de amonio en 100 mL de agua destilada.



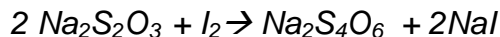
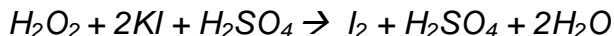
Solución de H₂SO₄: A 50 mL de H₂SO₄ se le adiciona 1000 mL de agua destilada, quedando una concentración de 1:20. Es importante recordar no darle de beber agua al ácido.

I.ii. Procedimiento.

El procedimiento para la yodometría consiste en:

- ✓ En un matraz Erlenmeyer adicionar 20 mL la solución de H₂SO₄ (1:20).
- ✓ Se le agrega 2.5mL de la solución de KI (0.24M).
- ✓ Se adicionan 3 gotas de la disolución de molibdato de amonio (20%).
- ✓ Se adiciona una alícuota de 0.5 mL de la reacción de ODS.
- ✓ La muestra que se tiene en el matraz Erlenmeyer, se valora con la solución Na₂S₂O₃ (0.01M), hasta llegar a un amarillo pálido.
- ✓ Posteriormente se adiciona 2 mL de la solución del almidón, para obtener un color entre azul y negro.
- ✓ Se continúa adicionando Na₂S₂O₃ (0.01M) hasta que la solución sea transparente.

I.iii. Reacciones involucradas.



El H₂O₂ reacciona en un medio ácido (H₂SO₄) con una solución de KI o NaI, liberando I₂. Este I₂ liberado es titulado con una solución estandarizada de Na₂S₄O₆.

Al conocer la concentración del tiosulfato de sodio y la relación de volumen gastado en la valoración, se calculó el número de mol del tiosulfato de sodio gastado en la titulación, por la relación estequiométrica de (2:1) con el yodo elemental, se calculó las mol de yodo y por estequiometría de (1:1) con el peróxido de hidrógeno, se tiene los mol que no reaccionaron en la ODS.



Apéndice II

Ángulos y distancias interplanares característicos para la interpretación de los difractogramas.

Especie	2θ	d (Å)	Intensidad
γ -alúmina	37.7	2.41828	80
	39.5	2.28399	50
	45.9	1.97516	100
	67.0	1.39905	100
δ -alúmina	32.8	2.72810	30
	34.8	2.60232	25
	45.8	1.98878	75
corondum de alúmina	25.8	3.48316	72
	43.0	2.08668	100
	52.5	1.74124	48
	57.5	1.60263	96
	66.7	1.40487	38
	68.1	1.37460	57
rutilo	27.5	3.24889	100
	41.2	2.18922	25
	54.3	1.68765	60
	56.7	1.62391	20
	69.7	1.36005	20
WO ₃	23.1	3.84267	85
	23.6	3.76026	100
	24.3	3.65504	100
WO ₂	35.0	2.55245	25
	35.5	2.52055	187
	36.1	2.48778	91
W metálico	40.2	2.23506	100
	58.2	1.58207	15
	73.1	1.29034	23
	39.9	2.23506	999
	43.9	2.06029	731
	63.9	1.45666	64
	69.7	1.34903	275
	75.3	1.26234	102



Apéndice III

Termograma.

Con el fin de conocer las especies reducidas presentes en el TPR, se utilizó como patrón primario el pentóxido de vanadio (V_2O_5), a 20.9 mg se le hizo pasar una mezcla de H_2/Ar , con un calentamiento de $10^\circ C$ por minuto, hasta llegar a los $600^\circ C$. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El termograma que se obtiene se muestra en la Figura AIII.1, con el propósito de conocer el área bajo el pico de reducción.

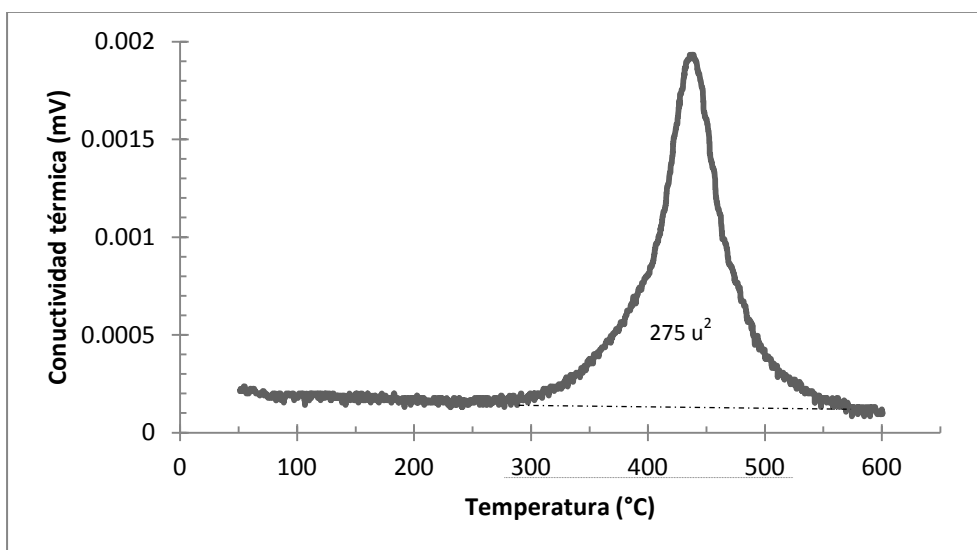


Figura AIII.1 Termograma del V_2O_5

Calculando la cantidad de H_2 empleados en la reducción del V_2O_5 :

$$n \text{ de } H_2 = 20.9 \text{ mg} \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{181.88 \text{ g}} V_2O_5 \right) \left(\frac{1 \text{ mol de } H_2}{1 \text{ mol } V_2O_5} \right)$$

$$n \text{ de } H_2 = 2.3 \times 10^{-4} \text{ mol}_{H_2}$$

Una vez calculada la cantidad de mol de H_2 empleados en la reducción del V_2O_5 , se obtiene un factor que relaciona el mol de H_2 y el área bajo el pico de reducción la cual es proporcional al hidrógeno gastado.

$$f = \frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{Área } V_2O_5}$$



La reacción que se propone en la reducción de los catalizadores de W es la siguiente:



Dónde X se define como:

$$X = \frac{n \text{ de } H_2}{\text{mol de } WO_3}$$

Sabemos que n de H₂ viene de:

$$n \text{ de } H_2 = f [\text{área del } TPR_W]$$

Para el ejemplo del cálculo se usara el termograma del catalizador WA8, que corresponde a la Figura 4.10. Para saber la especie a la que se redujo, se calcula el área correspondiente debajo del pico de reducción W⁶⁺.

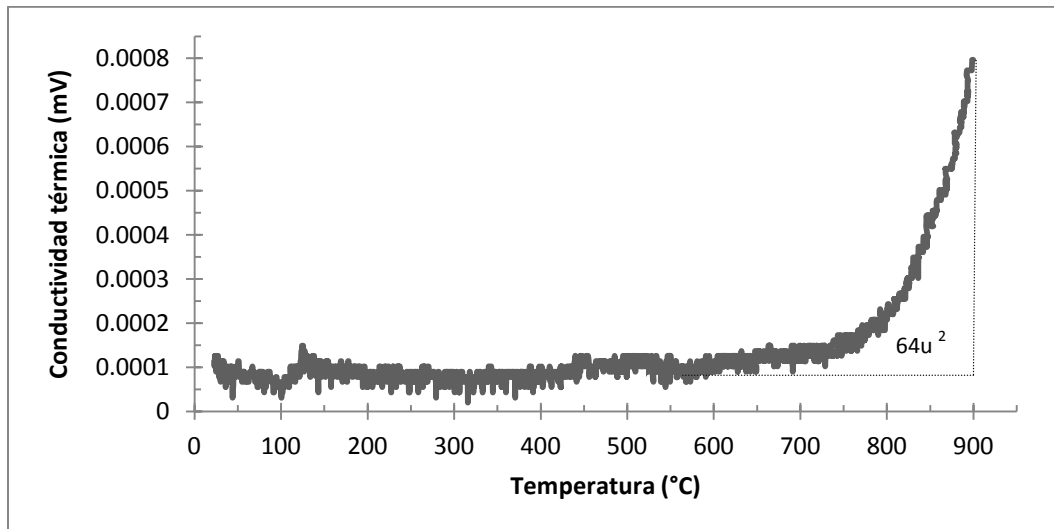


Figura 4.10 Termograma del catalizador WA8.

Es necesario calcular el número de mol de WO₃ que contiene el catalizador WA8, entonces:

$$n_{WO_3} = 0.25 \text{ g WA8} \left(\frac{8 \text{ g de } WO_3}{100 \text{ g WA8}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{231.85 \text{ g}} WO_3 \right)$$

$$n_{WO_3} = 8.8 \times 10^{-5} \text{ mol de } WO_3$$

Cálculo del factor:

$$f = \frac{2.3 \times 10^{-4} \text{ mol}_{H_2}}{275 \text{ u}^2 V_2O_5} = 8.4 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{u}^2}$$

n de H₂ viene de:



$$n \text{ de } H_2 = 8.4 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}_{H_2}}{u^2} [64u^2] = 5.4 \times 10^{-5} \text{ mol de } H_2$$

Obteniendo el valor de X:

$$X = \frac{5.4 \times 10^{-5} \text{ mol de } H_2}{8.8 \times 10^{-5} \text{ mol de } WO_3} = 0.6$$

Sustituyendo en la reacción de reducción:



Así que la reducción queda:



Para el cálculo de porcentaje de reducción:

$$\% \text{ de reducción de } W^{6+} = \frac{100}{3}(x)$$

$$\% \text{ de reducción de } W^{6+} = \frac{100}{3}(0.6) = 20\%$$

La Figura AIII.2 corresponde al termograma de $Al_2O_3-TiO_2$ dónde el pico de reducción de 300- 700°C es la reducción de TiO_2 .

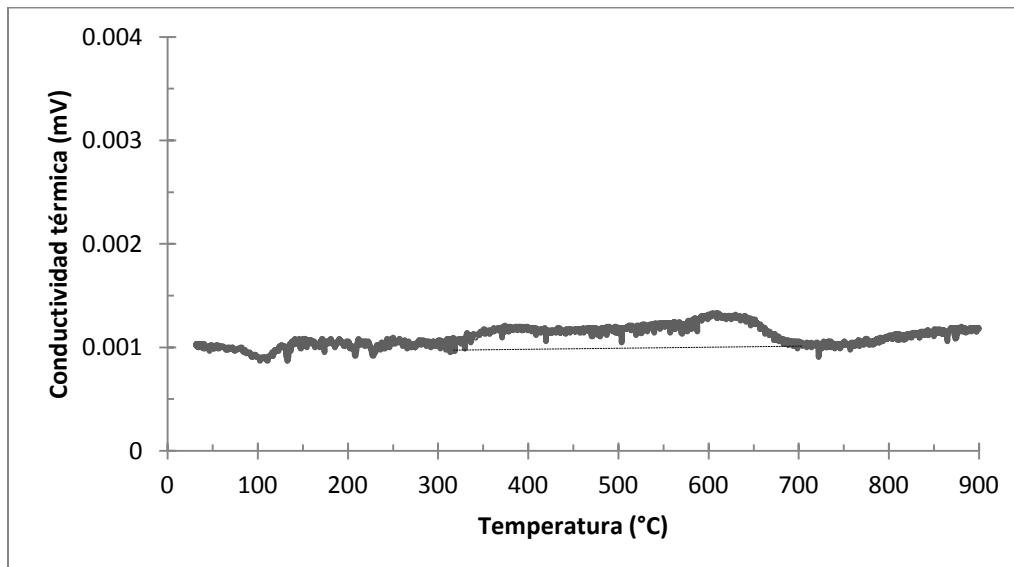


Figura AIII.2 Termograma del soporte $Al_2O_3-TiO_2$.



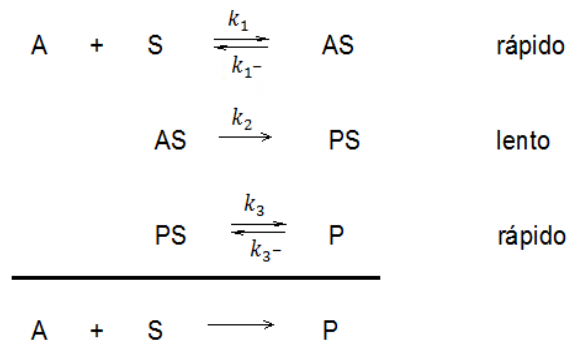
Apéndice IV

Modelo Langmuir- Hinshelwood para una reacción unimolecular [24].

La velocidad de reacción se define como la cantidad de sustancia que reacciona por unidad de tiempo. La ecuación de velocidad expresa el hecho de que la velocidad de la reacción química es proporcional a las concentraciones de los reactivos y cada una de estas concentraciones se encuentra elevada a una potencia.

En el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular catalizada heterogéneamente, tiene lugar a través del encuentro del H_2O_2 con el catalizador de WO_3 , permitiendo así la adsorción de un oxígeno del H_2O_2 en el sólido. Posteriormente se da la formación del producto en la superficie del catalizador, finalizando con la desorción de este.

Mecanismo de Reacción:



Dónde:

A corresponde al H_2O_2
AS corresponde al complejo formado entre el metal y el H_2O_2
P corresponde a la sulfona

S corresponde al catalizador
PS corresponde a la interacción de complejo formado entre el metal y el H_2O_2 con el DBT.

La ecuación (1) define el paso determinante:

$$\frac{d}{dx} [PS] = k_2 [AS] \quad \text{ecuación (1)}$$

Con Langmuir tenemos:

$$[AS] = S\theta_A$$



Donde θ_A representa la fracción de superficie cubierta por moléculas de A.
Sustituyendo en la ecuación (1) queda:

$$\frac{d}{dx} [PS] = k_2 S \theta_A$$

$$V = k_2 S \theta_A \quad \text{ecuación (2)}$$

De la primera reacción en el mecanismo tenemos:

$$\begin{array}{ll} \text{Adsorción} & V_A = k_1 [A](1 - \theta_A) S \\ \text{Desorción} & V_D = k_1^{-1} S \theta_A \end{array}$$

Como se encuentran en el equilibrio tenemos:

$$k_1 [A](1 - \theta_A) S = k_1^{-1} S \theta_A$$

Tratamiento algebraico:

$$\frac{k_1 S[A]}{k_1^{-1} S} = \frac{\theta_A}{(1-\theta_A)} \quad \text{definiendo } K_A = \frac{k_1}{k_1^{-1}}$$

Despejando θ_A :

$$\begin{aligned} \theta_A &= K_A [A] - \theta_A K_A [A] \\ K_A [A] &= \theta_A K_A [A] + \theta_A \\ K_A [A] &= \theta_A (K_A [A] + 1) \\ \theta_A &= \frac{K_A [A]}{1 + K_A [A]} \quad \text{ecuación (3)} \end{aligned}$$

Sustituyendo la ecuación (3) en la ecuación (2), tenemos la ecuación de velocidad:

$$V = \frac{k_2 S K_A [A]}{1 + K_A [A]}$$

Calculando el inverso:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} &= \frac{1 + K_A [A]}{k_2 S K_A [A]} \\ \frac{1}{V} &= \frac{K_A [A]}{K_A [A] k_2 S} + \frac{1}{K_A [A] k_2 S} \end{aligned}$$

Tratamiento propuesto por Lineweaver-Burk:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{k_2 S K_A} \left(\frac{1}{[A]} \right) + \frac{1}{k_2 S}$$