



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Mo/W EN LA
DESULFURACIÓN OXIDATIVA (ODS)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A :
MIGUEL ALEJANDRO FLORES SÁNCHEZ



México, D.F

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente: Dr. Jorge Fernando Ramirez Solis

Vocal: Dr. Luis Cedeño Caero

Secretario: Dr. Rafael Herrera Najera

1er. Suplente: Dra. Perla Yolanda Castillo Villalon

2do. Suplente: Dra. Aida Gutierrez Alejandre

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:

Miguel Alejandro Flores Sánchez

CONTENIDO

Resumen 1

Capítulo I

Introducción..... 3

1.1 Hipótesis..... 5

1.2 Objetivos 5

Capítulo II

Marco teórico..... 7

2.1 Petróleo..... 7

2.2 Azufre en los combustibles..... 11

2.3 Hidrodesulfuración..... 15

2.4 Desulfuración oxidativa 19

Capítulo III

Desarrollo experimental..... 24

3.1 Preparación de catalizadores 24

3.1.1 Catalizadores por impregnación simultánea (Sm)..... 24

3.1.2 Catalizadores por impregnación consecutiva (Cs) 25

3.1.3 Catalizadores Mo₂, W₄ y W₁₂..... 27

3.2 Caracterización de catalizadores. 28

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) 28

3.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR) 28

3.3 Pruebas de actividad a dos fases.....	29
3.4 Pruebas de actividad en reactor continuo	31
3.4.1 Reactor continuo a dos fases.....	33
3.4.2 Reactor continuo a tres fases.....	33

Capítulo IV

Resultados y discusión	36
4.1 Caracterización de catalizadores	36
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	39
4.1.2.1 Comparación de TPR para catalizadores preparados por impregnación consecutiva.....	40
4.1.2.1.1 Para primera impregnación con W.....	40
4.1.2.1.2 Para primera impregnación con Mo.....	42
4.1.2.1.3. Para catalizadores preparados por impregnación simultánea	43
4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) en catalizadores reducidos.....	45
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) en catalizadores de W	46
4.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) en catalizador de Mo	48
4.2 Reactividad de compuestos tiofénicos	48
4.3 Pruebas batch a dos fases	49
4.4 Yodometría en reactor batch.....	51
4.5 Efecto del método de preparación en la actividad del catalizador.....	52
4.5.1 Catalizadores preparados por impregnación simultánea (Sm).....	52
4.5.2 Catalizadores preparados por impregnación consecutiva (Cs)	53
4.5.2.1. Primera impregnación con W.....	53
4.5.2.2. Primera impregnación con Mo.....	54
4.6 Catalizadores Mo ₂ , W ₄ y W ₁₂	55

4.6.1 Catalizador W4.....	56
4.7 Elección de catalizador para prueba en reactor continuo.....	57
4.8 Pruebas en reactor continuo a 2 fases.....	57
4.9 Pruebas en reactor continuo a 3 fases.....	59
4.10 Recapitulación de resultados	62
Conclusiones	67
Referencias	69
Apéndice I.	71
Apéndice II.	73

RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio para conocer la actividad de catalizadores bimetalicos de tungsteno-molibdeno soportados en alúmina. Estos catalizadores se pretenden utilizar en el proceso de desulfuración oxidativa, el cual elimina los compuestos organoazufrados refractarios presentes en el diesel.

Para los experimentos, fueron preparados catalizadores bimetalicos por impregnación incipiente, utilizando las correspondientes sales precursoras: heptamolibdato de amonio para el molibdeno y metatungstato de amonio para el tungsteno. Se prepararon dos series de catalizadores, simultáneos y consecutivos. La serie de simultáneos fueron aquellos en los que se impregnó en el soporte (pellets de alúmina) una solución que contenía disueltas las dos sales precursoras en las proporciones molares Mo/W = 0.5, 1 y 2, tomando como base 4% en peso de W nombrados WMo.5Sm WMoSm y Wmo2Sm respectivamente. Los catalizadores consecutivos por su parte, fueron preparados impregnando al soporte en diferente orden soluciones con las sales precursoras, los que fueron impregnados inicialmente con la solución de metatungstato seguido de la solución de heptamolibdato en proporción Mo/W = 0.5, 1 y 2 fueron denominados WMo.5Cs, WMoCs y WMo2Cs. Para el caso de los catalizadores en los que se impregnó primero con la solución de heptamolibdato seguido de la solución de metatungstato en proporción Mo/W = 0.5, 1 y 2 fueron nombrados MoW.5Cs, MoWCs y MoW2Cs respectivamente.

Por otra parte para tener un punto de referencia fueron preparados por impregnación incipiente con sus respectivas sales precursoras un catalizador con 2% en peso de Mo (Mo2) y dos catalizadores de tungsteno, uno con 4% en peso (W4) y otro con 12% (W12).

Todos los catalizadores fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y reducción a temperatura programada (TPR).

Se realizaron pruebas de actividad con cada catalizador en un reactor tipo batch, el cual contenía dibenzotiofenos disueltos en acetonitrilo junto con H_2O_2 como agente oxidante. En estas pruebas se determinó que los catalizadores monometálicos de W al 4% dan una actividad de 13% para el caso del DBT, mientras que los catalizadores de Mo al 2% dan una actividad de 14% para la misma molécula, mientras que los catalizadores bimetalicos con la misma proporción en peso de Mo y W dan una actividad de aproximadamente 25% por lo que se podría inferir que no hay un efecto de sinergia catalítica entre el W y el Mo. Por otra parte el catalizador al que se aumentó la carga de tungsteno a 12% en peso (W12) resultó ser el más activo, ya que se logró obtener conversiones de 21% para la molécula de DBT.

El catalizador W12 fue utilizado para realizar pruebas a dos y tres fases en un reactor empacado de flujo continuo. En la operación a dos fases se logro obtener hasta 85% de conversión de DBT a su sulfona correspondiente. Mientras que para el caso de las pruebas a tres fases, el catalizador cumple con el propósito de remover los dibenzotiofenos de la fase diesel al disolvente de extracción y convertirlos a su sulfona correspondiente. Obteniendo conversiones de 40% para el compuesto más refractario: 4,6-DMDBT.

Los resultados indican que, en pequeñas proporciones, no hay una aportación considerable en la actividad catalítica si a un catalizador de tungsteno se agrega molibdeno, incluso es posible que durante la preparación se formen aglomeraciones en la superficie del soporte. Por lo anterior, es conveniente utilizar catalizadores que solo contengan W en la reacción de ODS.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Los combustibles utilizados como recurso energético a nivel industrial contienen una gran variedad de compuestos que durante la combustión generan contaminantes atmosféricos, entre los que se encuentran óxidos de azufre (SO_x), mismos que perjudican la salud, en un estudio realizado por el instituto nacional del cáncer NCI (*Silverman y col., 2012*) se llega a la conclusión que las emisiones del diesel pueden causar cáncer de pulmón.

Debido a la situación actual de contaminación atmosférica es importante proponer una solución para disminuir el contenido de azufre presente en los combustibles, y respetar los límites que exigen las normas, en el caso de México la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 exige que el contenido de azufre total en el Diesel no rebase el valor de 15 ppm (Enero 2007), mientras que para las gasolinas “Premium” y “Magna” exige mantener un valor promedio de 30 ppm y un máximo de 80 ppm.

Como respuesta al problema, en la industria petrolera se lleva a cabo la desulfuración del petróleo. Uno de los procesos más utilizados para este fin es la hidrodeshulfuración (HDS), la cual se lleva a cabo tratando el combustible con hidrógeno a altas presiones y temperaturas. La HDS es un proceso en el cual el combustible ligero es calentado, mezclado con hidrógeno y alimentado a un reactor empacado con pellets catalíticos. Para la producción de diesel o keroseno se usan presiones de hasta 30 bar. Sin embargo, para esta tecnología el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son poco reactivos, debido a su impedimento estérico, incluso a condiciones extremas. Al ser poco eficiente la hidrodeshulfuración, surge como tecnología complementaria

la desulfuración oxidativa (ODS), ésta tecnología incluye dos etapas: (i) oxidación como primer paso; y (ii) extracción líquida al final. Las grandes ventajas de la ODS son la operación a bajas temperaturas y presiones, además que no requiere hidrógeno (*J.M. Campos Martin y col. 2010*). Otra gran ventaja es que el 4,6-DMDBT se oxida fácilmente. Por eso, la ODS tiene un gran potencial como proceso complementario a la HDS para la producción de combustibles con bajo contenido de azufre.

En la ODS los compuestos que contienen azufre son oxidados utilizando un agente oxidante selectivo para formar compuestos que puedan ser extraídos preferencialmente de las gasolinas debido al aumento de su polaridad relativa. Entre los agentes oxidantes se incluyen los peróxidos de ácidos orgánicos, hidroperóxidos, óxidos de nitrógeno y ozono. Dichos oxidantes pueden donar átomos de oxígeno al azufre en los DBTs, para formar sulfóxidos o sulfonas. Para la oxidación, se pone en contacto un agente oxidante con el combustible a condiciones óptimas para poder formar compuestos con contenido de azufre oxidados. Los compuestos oxidados pueden ser extraídos del combustible al poner en contacto el combustible “oxidado” con un solvente inmisible. Este solvente es selectivo para la polaridad relativa de los compuestos con contenido de azufre oxidados.

En el proceso de ODS se han utilizado catalizadores que contienen óxidos de Mo ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) (*Azam Akbari y col., 2012*) y también catalizadores que contienen óxidos de tungsteno (WO_x/ZrO_2) (*G.Rodriguez-Gattorno y col., 2009*). Estos catalizadores han presentado actividad con los DBTs. En este trabajo se busca desarrollar un proceso catalítico para eliminar los compuestos organoazufrados presentes en el diesel con formulaciones bimetálicas de óxidos de Mo y W.

A nivel industrial se utilizan catalizadores a base de óxidos de tungsteno y molibdeno en el proceso de HDS, por lo que el propósito de este trabajo es conocer si es posible utilizar los catalizadores de W y Mo gastados provenientes de la hidrodesulfuración en el proceso de ODS.

Para el estudio, se realizó la síntesis de catalizadores bimetálicos a base de óxidos de W y Mo en diferentes proporciones soportados en alúmina, los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación húmeda incipiente. Posteriormente se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y reducción a temperatura programada. Finalmente se hicieron pruebas para estudiar la actividad en un reactor por lotes y un reactor continuo. Para la síntesis del catalizador se tomó como base el WO_3 soportado en alúmina en un 4% peso de W, mientras que para el Mo se propusieron tres proporciones molares de Mo/W: 0.5, 1 y 2.

1.1 Hipótesis

Sulfuros de tungsteno y molibdeno son fases activas en los catalizadores utilizados para hidrodesulfuración y existen formulaciones que contienen ambos, por lo que su reuso como catalizadores para ODS puede ser factible si son reactivados adecuadamente.

1.2 Objetivos

Objetivo General del proyecto

Evaluar catalizadores bimetálicos de óxidos tungsteno y molibdeno en la desulfuración oxidativa para conocer su desempeño.

Objetivos particulares

Los objetivos particulares de este trabajo, derivados del objetivo general son:

1. Sintetizar por impregnación húmeda incipiente y caracterizar con microscopía electrónica de barrido y reducción a temperatura programada catalizadores a base de óxidos de molibdeno y tungsteno soportados en alúmina.

2. Evaluar la actividad de los catalizadores preparados para la Desulfuración Oxidativa (ODS) en un reactor por lotes.

3. Elegir el catalizador con mejor desempeño, para realizar pruebas en un reactor continuo a dos y tres fases.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En éste capítulo se resumen las bases teóricas para la realización de los experimentos. Así como la importancia de mejorar los procesos utilizados en la actualidad para la producción de combustibles de ultra bajo azufre, como es el caso de la hidrodesulfuración (HDS).

2.1 Petróleo

La formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal, que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos.

Por si mismo, el petróleo no tiene una gran utilidad, sin embargo, es la materia prima de la industria de refinación, por este medio, el petróleo se separa en una gran variedad de productos de utilidad para la vida cotidiana, entre los cuales se encuentran los combustibles.

Para poder generar los combustibles, es necesario el proceso de refinación, el cual consiste en una serie de procesos físicos y químicos para transformar al petróleo crudo en sus derivados. Esta transformación se logra mediante los procesos de: destilación atmosférica, destilación al vacío, hidrodesulfuración, desintegración térmica, desintegración catalítica, alquilación y reformación catalítica entre otros. Del proceso de refinación se obtienen los productos petrolíferos que se comercializan en el mercado: gasolina automotriz, diesel, combustóleo, turbosina y coque de petróleo.

El valor del petróleo crudo se determina por su rendimiento en productos refinados, el cual depende de sus características físico-químicas, siendo las principales su contenido de azufre y densidad.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo). La clasificación de estos crudos se resume en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Tipos de crudo

Aceite crudo	Densidad (g/ cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Mientras que por su contenido de azufre se clasifica en:

Amargo: Mayor de 1.5% de S

Semi-Amargo: Mayor a 0.5% y menor que 1.5% en S

Dulce: Menor a 0.5 % de S

En México se tienen tres variedades de petróleo crudo para el mercado de exportación, con las siguientes características:

Crudo Maya: Petróleo pesado mexicano que se produce principalmente en el mar. Su gravedad es de 21.4 a 22.3°API.

- Contenido de azufre (%): 3.3 (amargo)

- Contenido de (%Vol.):

Gasolina: 17.0

Destilados intermedios: 28.0

Gasóleos: 16.0

Crudo Istmo: Petróleo ligero mexicano con gravedad de 33 a 34°API.

- Contenido de azufre (%): 1.3 (semi amargo)

- Contenido de (%Vol.):

Gasolina: 26.0

Destilados intermedios: 32.0

Gasóleos: 18.0

Crudo Olmeca: Mezcla de crudos súper-ligeros que se producen en la Región mesozoica de Chiapas y Tabasco, con gravedad de 39.3 °API o mayores.

-Contenido de azufre (%): 0.77 (semiamargo)

- Contenido de (%Vol.):

Gasolina: 38.0

Destilados intermedios: 33.7

Gasóleos: 20.5

La mayor cantidad de crudo que se produce a nivel nacional es de tipo pesado (Maya). En 2013, la producción del crudo pesado fue de 53.8% (1,367 mbd), no obstante se prevé una reducción a 35.6% (1,118 mbd) del total para el 2027. Esta reducción se debe a la declinación natural de los Activos en la Región marina Noreste (Activos Cantarell y Ku-Maloob-Zaap). La tasa de declinación en la producción de este crudo es -1.3% en promedio anual.

En cuanto a la producción de crudo ligero (Itsmo), se refinan 875 mbd, y se espera un incremento promedio anual de 3.2% entre 2013 y 2027. Los incrementos de aceite ligero están vinculados al desarrollo de proyectos como ATG y Crudo Ligero Marino, entre otros.

Finalmente se espera aumentar la producción del crudo súper-ligero (Olmecca), ya que este es el que en la actualidad se ha encontrado en menor proporción.

La principal problemática, es que, entre más pesado es el crudo, se requiere de un mayor gasto energético para obtener los hidrocarburos deseados, y por lo tanto una mayor inversión económica.

Con respecto a la demanda de los petrolíferos en México, ilustrada en la figura 2.1 se observa que la mayor demanda corresponde al sector transporte, seguida de la generada por el sector eléctrico.

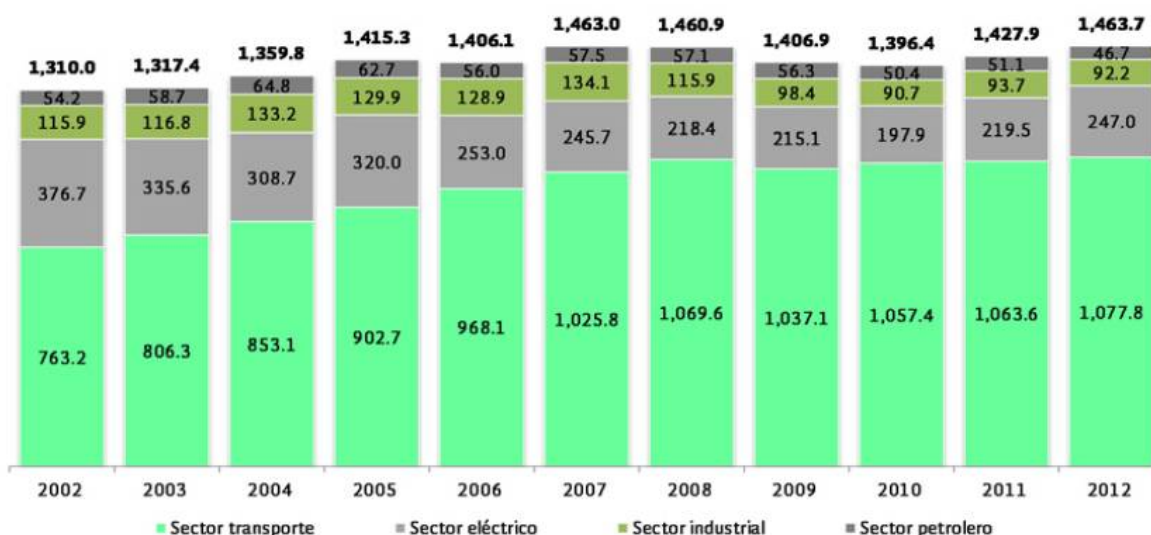


Fig. 2.1 Demanda de petrolíferos por sector 2002-2012 en miles de barriles diarios de petróleo crudo equivalente (Estrada Estrada y col., 2013)

En el sector transporte, la mayor demanda proviene de los camiones, los cuales mayoritariamente consumen diesel. Mientras que en el sector eléctrico, los petrolíferos de mayor consumo en la generación pública y privada son el combustóleo, coque de petróleo y diesel. Aunque la tendencia a futuro es sustituir estos combustibles por gas natural. (Estrada Estrada y col., 2013)

Al final de 2012 el combustóleo y diesel en el sector eléctrico público representaron el 25.8% y 1.5% de la demanda total de combustibles fósiles. La demanda de combustóleo para el sector eléctrico fue de 211.9 mbd, mientras que para el diesel, se reporta una demanda de 12.5 mbd.

En el caso del diesel utilizado en el autotransporte, se reporta una demanda de 326.7 miles de barriles diarios en el 2012.

El problema con la demanda de combustibles en la generación de electricidad y el transporte, es que contienen compuestos de azufre que pueden generar problemas ambientales y de salud.

2.2 Azufre en los combustibles

El azufre es el heteroátomo (átomo diferente a carbono e hidrógeno) más abundante en el crudo del petróleo. Cuando es sólido no representa un gran riesgo, incluso es usado en productos del cuidado personal. Sin embargo, cuando llega a oxidarse y se encuentra en forma gaseosa, es nocivo para la salud.

El azufre está presente en el petróleo en muchas formas moleculares diferentes. Las formas del azufre predominantes en los petróleos son tiofenos y sulfuros cíclicos, en algunos crudos también disulfuro y tioles. Un resumen de los compuestos más comunes se muestra en la figura 2.2.

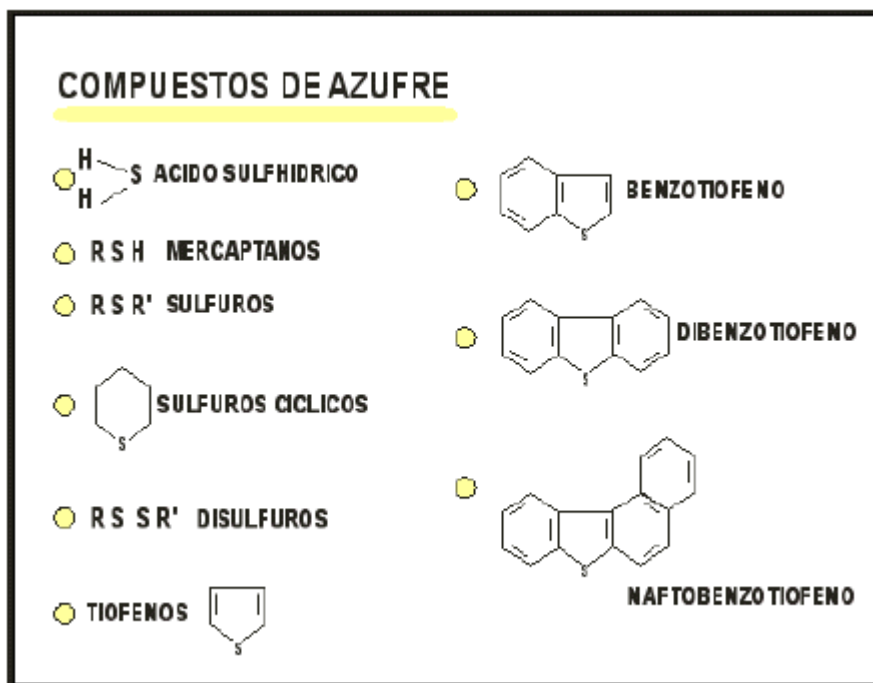


Fig. 2.2 Compuestos de azufre en el crudo

Los petróleos conteniendo menos del 1 % de azufre total se denominan de bajo azufre y los que contienen mas son de alto azufre. En general los petróleos con alto azufre provienen de rocas carbonáticas y evaporíticas y los de bajo azufre de secuencias clásticas. La problemática con los compuestos de azufre es que entre un 60 y 80 % de compuestos organoazufrados se concentra en las fracciones con puntos de ebullición superiores a 300 °C. En estas fracciones se concentran los compuestos azufrados que debido a su estructura molecular, tienen una naturaleza refractaria (benzotiofenos). En la figura 2.3 se muestran los compuestos de azufre que se encuentran en los combustibles comerciales. (Song y col. 2003).

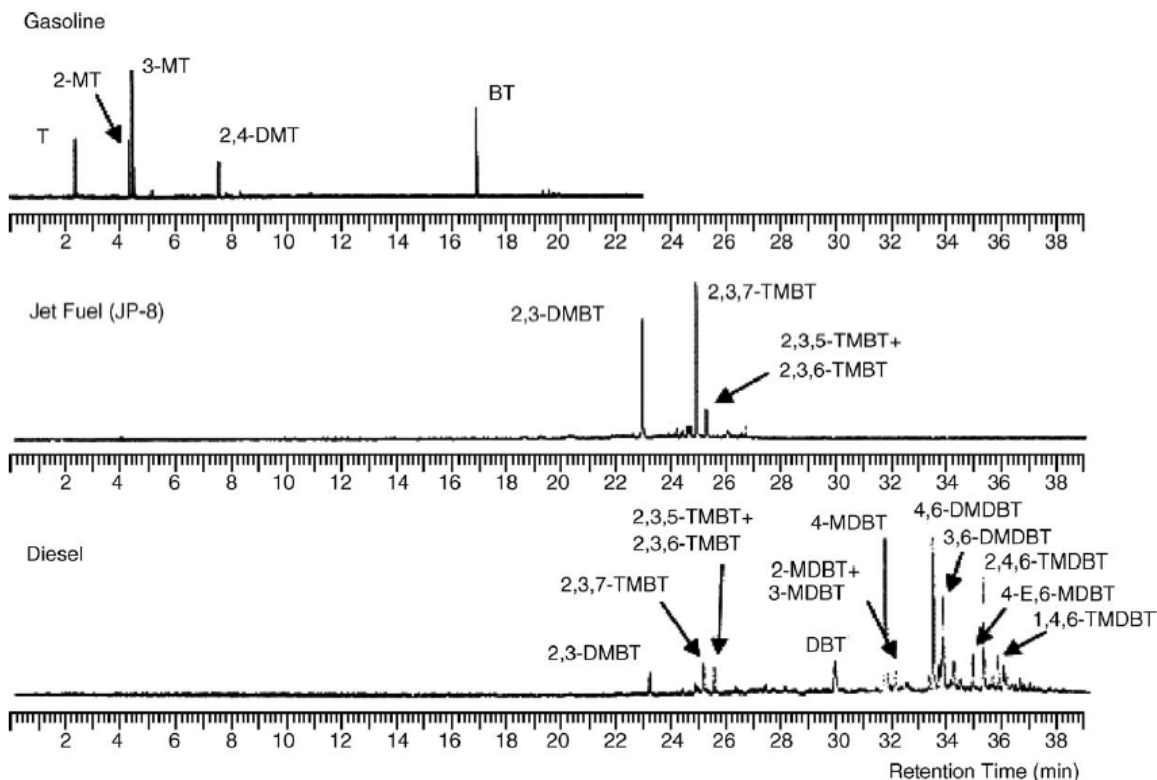


Fig. 2.3 Compuestos de azufre presentes en los combustibles

Entre las fracciones del petróleo con puntos de ebullición altos se encuentran las gasolinas y el diesel, los cuales son utilizados para el autotransporte. Durante la combustión, los compuestos organoazufrados presentes, se liberan a la atmósfera en forma de dióxido de azufre y material particulado. El dióxido de azufre es un gas que al mezclarse con el agua, se convierte en ácido sulfúrico, causando la lluvia y neblina ácida que afecta la agricultura, malogra edificios y monumentos, etc.

Por otra parte la maquinaria también se ve afectada, ya que se reduce la vida útil de los motores de los autos al dañar los pistones, las válvulas, las bujías y deteriorar los sistemas de inyección de combustible. Cuando el combustible diesel con azufre se consume en la cámara de combustión de un motor, se forman óxidos de azufre que reaccionan con el vapor de agua para formar el ácido

sulfúrico. Al igual que el sulfuro de hidrógeno, si estos vapores de ácidos se condensan, atacan químicamente las superficies de metal de las guías de válvula.

Los óxidos de azufre, emitidos principalmente como bióxido de azufre (SO_2), se forman por la oxidación de azufre del combustible durante la combustión. Normalmente cerca del 100% del contenido de azufre en el combustible se emitirá como SO_2 . En el mundo industrializado, las fuentes de transporte tienden a ganar una mayor proporción del total de las emisiones. Siendo las fuentes del sector transporte responsables de menos de aproximadamente 3% de las emisiones (Estrada Estrada y col., 2013).

El bióxido de azufre es un irritante respiratorio que puede agravar las condiciones cardiopulmonares y contribuir a enfermedades respiratorias y a la dificultad para respirar, cuando las partículas son muy pequeñas, se alojan en los bronquios y pulmones produciendo distintos tipos de cáncer, asma y otras enfermedades del corazón y pulmón, así como aumenta el riesgo de muerte prematura. El ácido sulfúrico que se forma al hidratarse el SO_2 es la otra especie crítica en la formación de la lluvia ácida, que contribuye a un amplio daño en los ecosistemas. Los sulfatos en forma de partículas son una preocupación significativa en la salud pública así como uno de los grupos de contaminantes responsables de la disminución de la visibilidad.

Por lo anterior, han surgido respuestas a la alta demanda de combustibles y los contaminantes que estos generan, siendo necesario mejorar las tecnologías para obtener combustibles más limpios. Actualmente un proceso para reducir el azufre presente en las fracciones del petróleo es la hidrosulfuración, también conocida como HDS.

2.3 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso catalítico utilizado para remover los compuestos organoazufrados presentes en los hidrocarburos, lo anterior con la finalidad de reducir el azufre para cumplir con las especificaciones de los combustibles de uso comercial. En este proceso, se añade hidrógeno a la corriente de hidrocarburo para romper el enlace C-S del compuesto organoazufrado, formando el compuesto orgánico correspondiente y H₂S.

Las fracciones del petróleo con un punto de ebullición elevado, son las que contienen los compuestos organoazufrados con mayor peso molecular. Entre estos compuestos, los de mayor interés para la HDS son los mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos (BT) y dibenzotiofenos (DBTs) con sus respectivos alquil derivados. Dentro de estos compuestos mencionados, los sulfuros, tioles y tiofenos de bajo peso molecular, son más activos que los BT y DBT presentes en el crudo, debido a su solubilidad y propiedades químicas. En los compuestos pertenecientes al grupo tiofeno, la reactividad se incrementa con la disminución del número de anillos, siempre y cuando estos no sean cuatro o más, en cuyo caso la reactividad de los compuestos se incrementa, con el aumento en el número de anillos aromáticos presentes.

La reactividad de los compuestos de azufre en la HDS en orden decreciente es: tiofenos > benzotiofenos > DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. Los dibenzotiofenos alquil sustituidos en la posición 4 y 6 son los más difíciles de remover en HDS por el impedimento estérico del átomo de azufre en la molécula durante la absorción de estos compuestos en la superficie del catalizador heterogéneo.

En cuanto a la reacción de hidrodesulfuración de compuestos dibenzotiofénicos, se han reportado dos mecanismos de reacción, ilustrados en la figura 2.4. En el primer mecanismo (hidrogenolisis), el átomo de azufre es directamente desplazado de la molécula por el hidrógeno. El segundo (hidrogenación), consiste

en la saturación de los dobles enlaces y la remoción del azufre presente en la molécula.

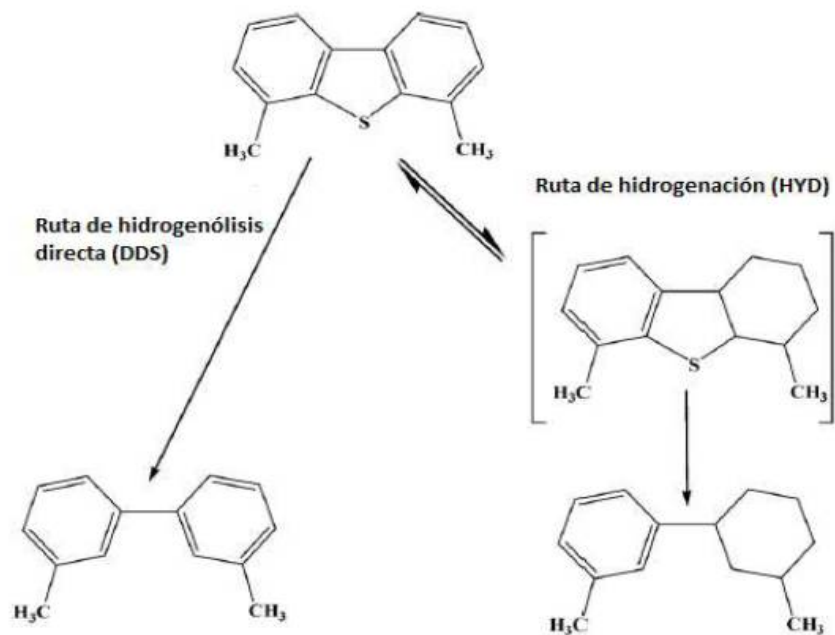


Fig. 2.4 Mecanismos de reacción de HDS

Se ha propuesto que el DBT reacciona predominantemente por hidrogenólisis, mientras que el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT, reaccionan por ambos mecanismos.

Los catalizadores utilizados en la HDS comúnmente son de sulfuro de molibdeno promovidos por cobalto o níquel y soportados en γ -alúmina, también existen catalizadores de cobalto-tungsteno, sin embargo, estos últimos presentan una actividad catalítica baja. Los catalizadores se encuentran sulfurados, ya que la fase activa son los sulfuros metálicos.

Actualmente, los catalizadores empleados, solo cubren una quinta parte de la actividad requerida para cumplir con las regulaciones ambientales y son susceptibles a la degradación térmica, química o mecánica, envenenamiento por absorción fuerte sobre los sitios activos e incrustación de metales y carbón en concentraciones altas. Maity y col. (2013), estudiaron la tendencia de actividad en HDS, para corriente de destilados, encontrando que las corrientes de alimentación

con contenidos de metales altos, muestran una desactivación elevada. También reportan la regeneración catalítica, por el tratamiento térmico del coque, depositado sobre los sitios activos del catalizador, siendo la principal causa de desactivación. Lo anterior conlleva a un ineficiente aprovechamiento del crudo a hidrotratar.

Las fracciones más pesadas del crudo contienen un alto contenido de DBTs, los cuales son compuestos difíciles de remover vía hidrodesulfuración. Las condiciones necesarias para obtener una buena remoción son severas, como altas temperaturas y presiones, lo cual aumenta los costos de operación. (*Babich y Moulijn, 2003*).

En general, las variables de proceso en la reacción son la temperatura, presión parcial de H_2 y velocidad espacial (LHSV). Las condiciones de operación para las fracciones más pesadas (keroseno y gasóleo) son: temperaturas de 315 a 400 °C, presiones de 3.45 a 10.30 MPa y espacios velocidades LHSV de 0.5 a 3.0 h⁻¹ (Song 2003). Por otra parte, si se desea obtener una mayor remoción de DBTs en la HDS es necesario cambiar las variables de operación como el LHSV, temperatura, presión parcial de H_2 . Los valores de estas variables, dependen de la calidad del crudo alimentado y las especificaciones de los productos. Hay que considerar que una temperatura alta en el reactor reduce la vida de catalizador, un tiempo de residencia grande reduce el rendimiento y una presión parcial de hidrógeno alto aumenta el consumo de los costos de hidrógeno y operación.

Una desventaja de utilizar temperaturas altas en el proceso de desulfuración es que a su vez inhiben la actividad del catalizador

Finalmente, las operaciones de HDS se pueden agrupar según la presión total del reactor en tres grupos: baja, media y alta presión. Las condiciones de operación se resumen en la tabla 2.2. En donde VELH es la velocidad espacial de líquido por hora

Tabla 2.2 Condiciones de operación de HDS

	Unidad de presión		
	Baja	Media	Alta
Presión (bar)	27 - 41	34 - 55	48 - 89
Presión Parcial H ₂	14 - 31	27 - 45	45 - 65
LHSV (h ⁻¹)	0.5 - 1.5	0.5 - 1.5	0.5 - 1.0
Consumo de H ₂ (PCE/Barril)	< 250	200 - 500	> 500
Catalizador	CoMo	CoMo/ NiMo/ CoNiMo	NiMo

Las unidades de baja presión generalmente se utilizan para HDS fracciones de crudo como el gasóleo atmosférico (GOA) usando catalizadores de CoMo, las unidades de media presión se utilizan para HDS de fracciones de crudo como el gasóleo al vacío (GOV) o el gasóleo ligero de vacío (GOLV) utilizando catalizadores de CoMo o NiMo, dependiendo del grado de HDS deseado y la cantidad de hidrógeno disponible. Las unidades de presión alta son utilizadas para HDS de fracciones de crudo como el gasóleo pesado (GOP) y gasóleo de coquización (GOC), utilizando catalizadores preferiblemente NiMo, que facilita la remoción de los alquil-DBT los cuales están estéricamente impedidos. (Ortega Garcia F. y col. 2006).

El inconveniente principal de la desulfuración con hidrógeno es que a pesar de presentar buenos rendimientos en la remoción de tioles, sulfuros y sulfuros cíclicos, presenta un rendimiento bajo en la eliminación de benzotiofenos, aún operando a condiciones más severas, por lo que uno de los retos principales de la HDS, es lograr una remoción significativa de estos compuestos refractarios, en especial los alquil-sustituidos como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), y así cumplir con los requerimientos mínimos de contenido de azufre.

Debido a la dificultad del proceso para cumplir con las normas ambientales, han surgido propuestas de tecnologías alternativas o complementarias que permitan

obtener combustibles de ultra bajo azufre, entre las cuales se encuentra la desulfuración oxidativa (ODS).

2.4 Desulfuración oxidativa

La desulfuración oxidativa es un proceso que permite producir diesel de ultra bajo azufre, consiste en la oxidación selectiva de compuestos heterocíclicos azufrados presentes en las fracciones más pesadas del petróleo. La reacción ocurre en presencia de un agente oxidante que convierte los compuestos organoazufrados en sulfóxidos y sulfonas. Posteriormente las sulfonas son extraídas con algún solvente polar, ya que son altamente polares y por tanto se extraen con facilidad.

Esta tecnología se propuso para ser utilizada en las fracciones del crudo de mayor punto de ebullición, ya que en estas fracciones se encuentran los compuestos de azufre más refractarios, los cuales son difíciles de remover por los procesos utilizados en la actualidad como el hidrotreatment. Varios estudios han demostrado que los compuestos más refractarios en HDS son los más reactivos en ODS.

Las condiciones de operación comúnmente son presión atmosférica y temperaturas menores a 120 °C. Por lo cual, a estas condiciones, el diesel alimentado se mantiene en estado líquido. El proceso es aplicable a hidrocarburos con contenido de azufre mayor a 3% en peso. Este es un proceso que ha sido considerado para complementar la HDS, es decir, se puede alimentar una corriente proveniente de HDS con 500 ppm para alcanzar hidrocarburos con hasta 10 ppm de contenido de azufre.

La reacción ocurre en presencia de un catalizador heterogéneo, generalmente compuesto de óxidos de W, V, Mo, Mn, Fe o Co soportados en alúmina, sílice o titanía. Comúnmente se utilizan reactores de tipo lecho empacado. (*Ismagilov y col.*, 2011)

Uno de los óxidos más estudiados es el de molibdeno soportado en alúmina (*Wan Azelee y col.*, 2012) con el cual se han obtenido conversiones de DBT mayores a 90% en condiciones óptimas. En el mismo estudio, se demostró que al usar tungsteno como promotor aumenta un poco la conversión a sulfonas, sin embargo, un exceso mayor al 4% en carga de óxido de tungsteno, disminuye la actividad debido a un efecto de aglomeración en la superficie del catalizador.

Por otra parte, se ha estudiado el óxido de tungsteno soportado en zirconia WO_x/ZrO_2 (*Ramirez Verduzco y col.*, 2004), el cual mostró buena actividad, obteniendo 90 ppm de DBT a partir de una alimentación de 320 ppm a 60 °C y una atmósfera de presión. Lo cual indica que es un buen catalizador para obtener diesel con bajo contenido en azufre.

Con respecto a la oxidación de los DBTs, se logra gracias a la afinidad del azufre por el oxígeno, lo que permite la formación selectiva de un enlace entre el oxígeno y el azufre contenido en los derivados de benzotiofeno sin la necesidad de romper enlaces de tipo C-C y C-S. Es importante que el agente oxidante sea muy selectivo con el azufre, para evitar la oxidación de olefinas o compuestos aromáticos presentes en la alimentación. (*Ron Gatan y col.*, 2004).

Los agentes oxidantes comúnmente utilizados son el peróxido de hidrógeno y el ter-butil hidroperóxido (TBHP), aunque en algunos casos se han reportado el uso de ozono, óxidos de nitrógeno, oxígeno y aire. Para el presente estudio se utilizó el peróxido de hidrógeno.

La reacción entre los compuestos de azufre y el peróxido de hidrógeno en fase líquida ocurre en un sistema de dos líquidos inmiscibles: el agente oxidante se encuentra en la fase del solvente orgánico, mientras que en la corriente del diesel, solo se encuentran los compuestos a oxidar. Los compuestos de azufre pueden ser transformados a sulfóxidos, los cuales son químicamente inestables, por lo

que son convertidos a sulfonas. En la figura 2.5 se muestra el caso de oxidación para el 4,6-DMDBT.

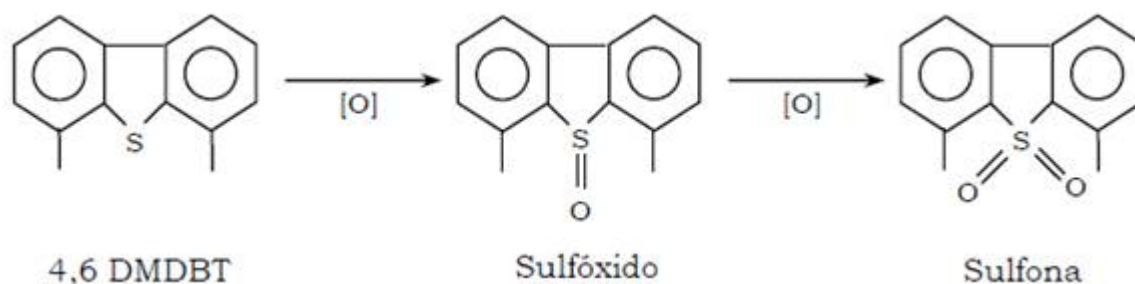


Fig. 2.5 Esquema de reacción de oxidación.

Las sulfonas resultantes de la reacción de oxidación, son compuestos altamente polares y son separadas fácilmente de la fase diesel por medio de extracción con un solvente polar como el acetonitrilo o butirolactona.

Para fines experimentales, el decano funciona como solvente modelo (matriz) ya que representa los hidrocarburos presentes en el diesel (fase no polar). Mientras que como solvente extractor se usa el acetonitrilo (fase polar) el cual ha demostrado un buen desempeño en experimentos a tres fases (*Gomez Bernal y Cedeño Caero, 2005*).

Un diagrama general de cómo ocurre la reacción a tres fases se muestra en la figura 2.6.

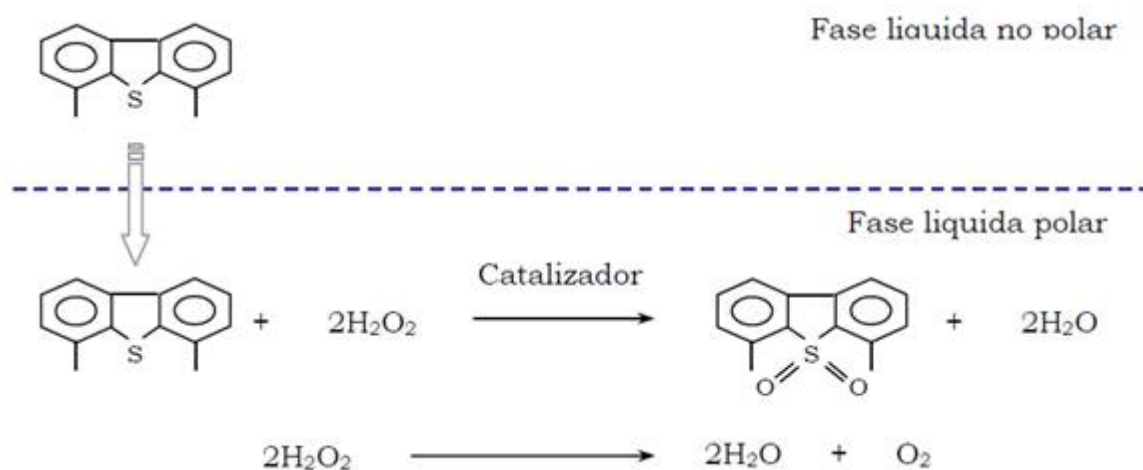


Fig. 2.6 Esquema de reacción ODS a tres fases

La conversión total de DBTs a sulfonas es consecuencia de dos contribuciones, la extracción del DBT al disolvente y la oxidación del mismo.

El proceso de oxidación-extracción se lleva a cabo en tres fases (diesel-disolvente-catalizador), primero los compuestos de azufre son extraídos del diesel y posteriormente son oxidados a su sulfona correspondiente. Generalmente la extracción ocurre rápido, por lo que la velocidad de conversión está determinada por la oxidación del DBT.

Existen disolventes que presentan una gran remoción de DBTs, como en el caso de la butirolactona, sin embargo, el proceso de oxidación/extracción (O/E) se ve limitado por la oxidación de los compuestos organoazufrados, los cuales al ser extraídos por la butirolactona, no presentan conversiones altas a sulfonas en comparación con las obtenidas con acetonitrilo.

El proceso de O/E ha sido estudiado desde la década de los 60's, dando como resultando diversas alternativas en relación al sistema catalítico, agente oxidante, sistema de extracción y condiciones de operación. De estos estudios se destacan los sistemas catalíticos heterogéneos basados en óxidos de W, Mo y V, los cuales han presentado alta actividad en la oxidación de compuestos organoazufrados.

La ODS es una buena opción para obtener combustibles de ultra bajo azufre. Pero para la implementación exitosa de ODS en la industria, se requiere de logros sustanciales en el desarrollo de un catalizador altamente activo y selectivo para la oxidación de compuestos de azufre con oxígeno y el diseño del proceso para una desulfuración efectiva. (*Ismagilov y col.*, 2011)

La ventaja que tiene la ODS frente a la HDS convencional, es que los dibenzotiofenos refractarios difíciles de remover son fácilmente oxidados a bajas temperaturas y presiones para formar sus sulfonas correspondientes. Sin embargo, si se alimentaran fracciones del crudo con un contenido de azufre mayor a 500 ppm, la desulfuración oxidativa no sería suficiente, ya que existen otros compuestos azufrados como los disulfuros que son fáciles de hidrodeshulfurizar pero son oxidados lentamente. Por lo que la oxidación desulfurativa es utilizada como una etapa posterior a la HDS, de donde provienen concentraciones de aproximadamente 500 ppm y la ODS permite rebajar a <10 ppm. De esta manera el diesel obtenido contiene una menor cantidad de compuestos de azufre difíciles de remover y la concentración final contiene mayoritariamente compuestos organoazufrados altamente refractarios.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología de trabajo consistió en la preparación y caracterización de catalizadores $W\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $W/\text{Al}_2\text{O}_3$, así como las respectivas pruebas de actividad, realizadas en un reactor por lotes a dos fases. Finalmente fueron realizadas pruebas de actividad en un reactor continuo a dos y tres fases.

A continuación, se describen detalladamente la preparación y los experimentos realizados.

3.1 Preparación de catalizadores

Para la preparación de catalizadores fue utilizada la técnica de impregnación incipiente. Esta técnica consiste en medir el volumen de líquido que admite el soporte. Una vez conocido el volumen, se prepara una solución de la sal precursora (heptamolibdato de amonio y/o metatungstato de amonio) con la concentración deseada y se impregna en el soporte. Posteriormente se elimina el solvente por medio de secado y finalmente se oxida la fase activa por medio de calcinación.

Fueron preparadas dos series de catalizadores bimetálicos con igual contenido de W elemental (4% en peso), una por impregnación simultánea y otra por impregnación consecutiva, por otra parte fueron preparados dos catalizadores monometálicos con contenido de 4% y 12% en peso de W, denominados W4 y W12 respectivamente.

3.1.1 Catalizadores por impregnación simultánea (Sm)

Estos catalizadores son aquellos en los que se preparó una solución acuosa con la concentración deseada de las dos sales precursoras (heptamolibdato de amonio y metatungstato de amonio), las cuales fueron disueltas simultáneamente en el

volumen correspondiente al admitido por los poros del soporte. Posteriormente se realiza la impregnación.

Para estos catalizadores se calculó la concentración necesaria para preparar catalizadores, partiendo de una base de 4% en peso de W para todos los catalizadores de la serie y agregando la cantidad de molibdeno que corresponde a las relaciones molares de $Mo/W = 0.5, 1$ y 2 (Apéndice I). Los catalizadores obtenidos fueron nombrados como WMo.5Sm, WMoSm y WMo2Sm respectivamente.

Seguido de la impregnación, se dejó reposar el catalizador por 24 horas con la finalidad de que la solución acuosa penetre todos los poros del soporte. Después de la maduración, se elimina el agua por medio del secado a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas y finalmente se lleva a cabo la activación del catalizador por medio de la calcinación en una mufla a una temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas.

En la tabla 3.1 se resume el contenido nominal de W y Mo de cada catalizador

Tabla 3.1 Contenido nominal de W y Mo

Catalizador	Contenido de W (% peso)	Contenido de Mo (% peso)	Relación Mo/W molar
WMoSm	4	2.1	1.0
WMo2Sm	4	4.2	2.0
WMo.5Sm	4	1.0	0.5

3.1.2 Catalizadores por impregnación consecutiva (Cs)

Esta serie de catalizadores a diferencia de los preparados por impregnación simultánea, se disuelve inicialmente en el volumen de agua equivalente al admitido por los poros alguna de las dos sales precursoras para su posterior impregnación al soporte, una vez impregnado se lleva a cabo el madurado,

secado y calcinado. Después de esta calcinación, se disuelve en el volumen de agua equivalente al admitido por los poros la segunda sal precursora para impregnar el soporte que contiene la primera sal precursora, de nueva cuenta, se realiza el madurado, secado y calcinación.

Por este método fueron preparadas dos series: una con primera impregnación de W (metatungstato de amonio) y otra con primera impregnación de Mo (heptamolibdato de amonio). De nueva cuenta se tomó como base un contenido de 4% de W elemental en el soporte.

A continuación se resume la nomenclatura utilizada para identificar los catalizadores preparados.

Comenzando con el W como primer sal precursora impregnada

WMoCs	Tungsteno y molibdeno en proporción equimolar
WMo2Cs	Tungsteno y molibdeno en proporción molar $Mo/W = 2$
WMo.5Cs	Tungsteno y molibdeno en proporción molar $Mo/W = 0.5$

Comenzando con el Mo como primer sal precursora impregnada

MoWCs	Tungsteno y molibdeno en proporción equimolar
MoW2Cs	Tungsteno y molibdeno en proporción molar $Mo/W = 2$
MoW.5Cs	Tungsteno y molibdeno en proporción molar $Mo/W = 0.5$

En la tabla 3.2 se resumen los contenidos nominales de cada catalizador preparado por impregnación incipiente consecutiva.

Tabla 3.2 contenido de W y Mo en las series Cs

Catalizador	Contenido de W (% peso)	Contenido de Mo (% peso)	Relación Mo/W molar
WMoCs	4	2.1	1.0
WMo2Cs	4	4.2	2.0
WMo.5Cs	4	1.0	0.5
MoWCs	4	2.1	1.0
MoW2Cs	4	4.2	2.0
MoW.5Cs	4	1.0	0.5

3.1.3 Catalizadores Mo₂, W₄ y W₁₂.

Con la finalidad de tener una referencia para los catalizadores bimetálicos y evaluar la existencia de un efecto de sinergia catalítica, fueron preparados catalizadores monometálicos de molibdeno y tungsteno.

El método de preparación consistió en la impregnación incipiente de una solución acuosa del volumen correspondiente a los poros del soporte con la concentración necesaria de las sales precursoras: heptamolibdato de amonio para el caso del catalizador de molibdeno y metatungstato de amonio para los catalizadores de tungsteno. Una vez impregnados se lleva a cabo la maduración por 24 horas, seguido del secado por 24 horas a 120°C y la calcinación a 500°C por 6 horas.

El catalizador Mo₂ contiene 2% en peso de molibdeno, mientras que los catalizadores W₄ y W₁₂ contienen 4% y 12% en peso de tungsteno respectivamente.

3.2 Caracterización de catalizadores.

Para conocer el contenido de tungsteno y molibdeno en los catalizadores, así como su distribución en el soporte, se utilizaron dos técnicas de caracterización, la microscopía electrónica de barrido y la reducción a temperatura programada. A continuación se presenta una breve descripción de dichas técnicas.

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Esta caracterización consiste en formar una imagen de la superficie del soporte, esto se logra haciéndose pasar un haz de electrones que permite conocer la morfología de la superficie, mientras que, con ayuda de un detector se recolectan espectros de rayos X emitidos por los elementos presentes en el soporte del catalizador (EDX). De esta manera es posible cuantificar los elementos de interés en el catalizador.

Los análisis fueron realizados en una muestra de de aproximadamente 0.1 g de cada catalizador (en forma de pellet), tomando 15 puntos de muestreo al azar en la base del cilindro. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900 con detector de dispersión de rayos X.

3.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Este método de caracterización consiste en la reducción química de una pequeña muestra del catalizador en polvo (0.20 g) dentro de un reactor de cuarzo en forma de U, en donde se hace pasar una corriente de H₂/Ar (30% H₂ v/v) y se calienta a una velocidad de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C. Durante el calentamiento, un equipo registra la conductividad térmica de los gases generados a lo largo de la reducción. Como resultado se obtiene un termograma donde se grafica la temperatura contra la señal obtenida debida a la conductividad (TCD)

Lo anterior se hace con la finalidad de conocer las especies químicas de interés en el catalizador ya que en el caso de los catalizadores bimetálicos de Mo/W/Al₂O₃, existen dos especies de Mo: el tetraédrico (th) y el octaédrico (oh). La importancia de esta caracterización es que los termogramas permiten conocer la interacción de las especies de Mo en el soporte, así como su proporción.

Una vez realizada la caracterización de los catalizadores, se hicieron las correspondientes pruebas de actividad en un reactor por lotes a dos fases.

3.3 Pruebas de actividad a dos fases.

Para evaluar la actividad de los catalizadores, se utilizó un reactor por lotes tipo batch, el cual consiste en un matraz de bola con tres bocas, en una de las bocas se colocó un termómetro para monitorear la temperatura, mientras que en la boca central, cuenta con un tubo vertical refrigerante para evitar que escapen los vapores de acetonitrilo, finalmente la tercer boca se utiliza como puerto de muestreo. Para mantener la temperatura constante a 60°C el matraz cuenta con un enchaquetado por el que circula agua caliente y el sistema cuenta con agitación magnética. El reactor se ilustra en la figura 3.1.



Fig. 3.1 Reactor batch

El sistema se utilizó para simular la reacción de oxidación de los dibenzotiofenos en el disolvente de extracción, reduciendo el sistema a dos fases: disolvente de extracción (líquido) y catalizador (sólido).

La desulfuración oxidativa se lleva a cabo en tres fases: diesel (líquido), disolvente de extracción (líquido) y catalizador (sólido). Sin embargo en las pruebas realizadas en el reactor batch, se simplifica el sistema, estudiando el comportamiento la reacción de oxidación de DBTs en la fase del disolvente de extracción.

Para las pruebas de cada catalizador, se agregaron al reactor 50 ml de mezcla reactiva, la cual contiene dibenzotiofeno y sus alquil derivados (DBTs) disueltos en acetonitrilo (disolvente de extracción) con 0.1 g de catalizador. Se inicia la agitación y comienza a calentarse el matraz con la mezcla hasta alcanzar una

temperatura de 60 °C, una vez alcanzada esta temperatura, se agrega peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para dar inicio a la reacción.

La mezcla reactiva utilizada en las pruebas consiste en disolver en un litro de acetonitrilo: 1g de dibenzotiofeno (DBT), 1g de 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 1 g de 4,6-dimetildibenzotiofeno. En el caso de las pruebas con los catalizadores Mo2 W4 y W12 se hizo una excepción, disolviendo exclusivamente 1g de DBT en un litro de acetonitrilo.

Durante la reacción se tomaron muestras de 0.5 ml a los 15, 30, 60 y 90 min de transcurrida la reacción, las cuales fueron introducidas en viales y analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II con columna capilar PONA (50 m × 0.2 mm × 0.5 μm de grosor de película). Para identificar los reactivos y productos en el cromatograma, se hizo en base al tiempo de retención reportado en trabajos simultáneos y anteriores.

Simultáneamente, para monitorear la concentración de peróxido de hidrógeno en el transcurso de la reacción, se extrajeron 0.5 ml del sistema a los 15, 30, 60 y 90 min para analizar la relación O/S por yodometría (Apéndice II).

3.4 Pruebas de actividad en reactor continuo

Concluidas las pruebas en el reactor batch a dos fases, se elige el catalizador más activo para simular el proceso en un reactor continuo, primero se hacen pruebas a dos fases en donde solamente se encuentra el disolvente de extracción y el catalizador. Para finalmente dar paso a la prueba a tres fases (diesel – solvente de extracción – catalizador).

El reactor consiste en un tubo vertical de 29 cm de largo y un diámetro interno de 0.6 cm. El interior se encuentra empacado con el catalizador en forma de pellet (partido en fracciones de 0.25 mm) y chaquiras de plástico que permiten distribuir

uniformemente el líquido y aumentar la superficie de contacto líquido-catalizador. El reactor se ilustra en la figura 3.2.

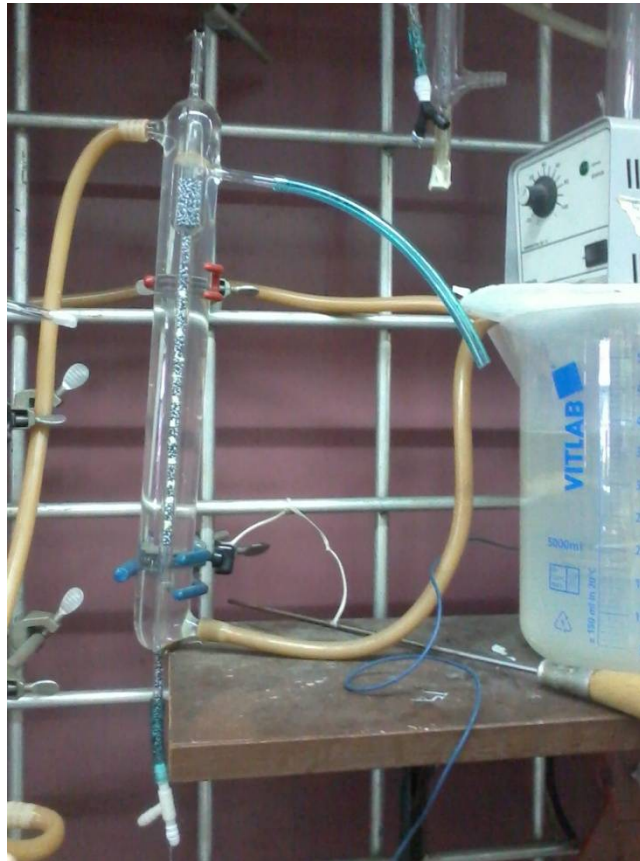


Fig. 3.2 Reactor continuo

La entrada de flujo se ubica en la parte inferior del tubo. Por otra parte, cuenta con dos salidas en la parte superior, una para medir la temperatura con un termopar, y una salida perpendicular a la dirección del flujo para tomar muestreo del reactor. Para mantener la temperatura constante, el tubo cuenta con un enchaquetado por donde circula agua caliente.

Las pruebas realizadas en dos y tres fases se describen a continuación.

3.4.1 Reactor continuo a dos fases

En estas pruebas se operó el reactor en diferentes corridas ya que no es posible operarlo por 24 horas seguidas, por lo que se dividió la operación en corridas de 8 a 10 horas deteniendo la reacción y volviendo a empezar al siguiente día.

La mezcla reactiva preparada contiene 1g de dibenzotiofeno (DBT) disuelto en un litro de acetonitrilo.

Las pruebas se realizaron con 1 g de catalizador, a un flujo de 0.5 ml/min y 60 °C.

Al inicio de la reacción se pone en contacto la mezcla reactiva con peróxido de hidrógeno e inmediatamente se alimenta al reactor por medio de una bomba peristáltica Cole Parmer Masterflex 7553-70 y una manguera de Tygon marca Masterflex.

Para conocer el avance de la reacción, se tomaron muestras de 0.5 ml a la salida del reactor transcurridos 30 minutos del inicio de la reacción y posteriormente cada 60 minutos para ser analizadas en el cromatógrafo de gases.

El acetonitrilo con DBT y sulfóxidos a la salida del reactor es sometido a un proceso de destilación para una futura reutilización.

3.4.2 Reactor continuo a tres fases

Una vez estudiado el comportamiento de la reacción en el disolvente de extracción en un reactor continuo, se realizan las pruebas del sistema a tres fases (diesel - disolvente de extracción - catalizador) en el mismo reactor utilizado para las pruebas a dos fases, con 1 g de catalizador nuevo. Lo anterior con la finalidad de conocer el comportamiento de los compuestos dibenzotiofenicos estudiados en un proceso de extracción-oxidación.

Para los experimentos realizados en esta etapa, fue utilizada una mezcla reactiva que contiene: 1 g de dibenzotiofeno (DBT), 1 g de 4-metilbenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) disueltos en 1 litro de decano, el cual

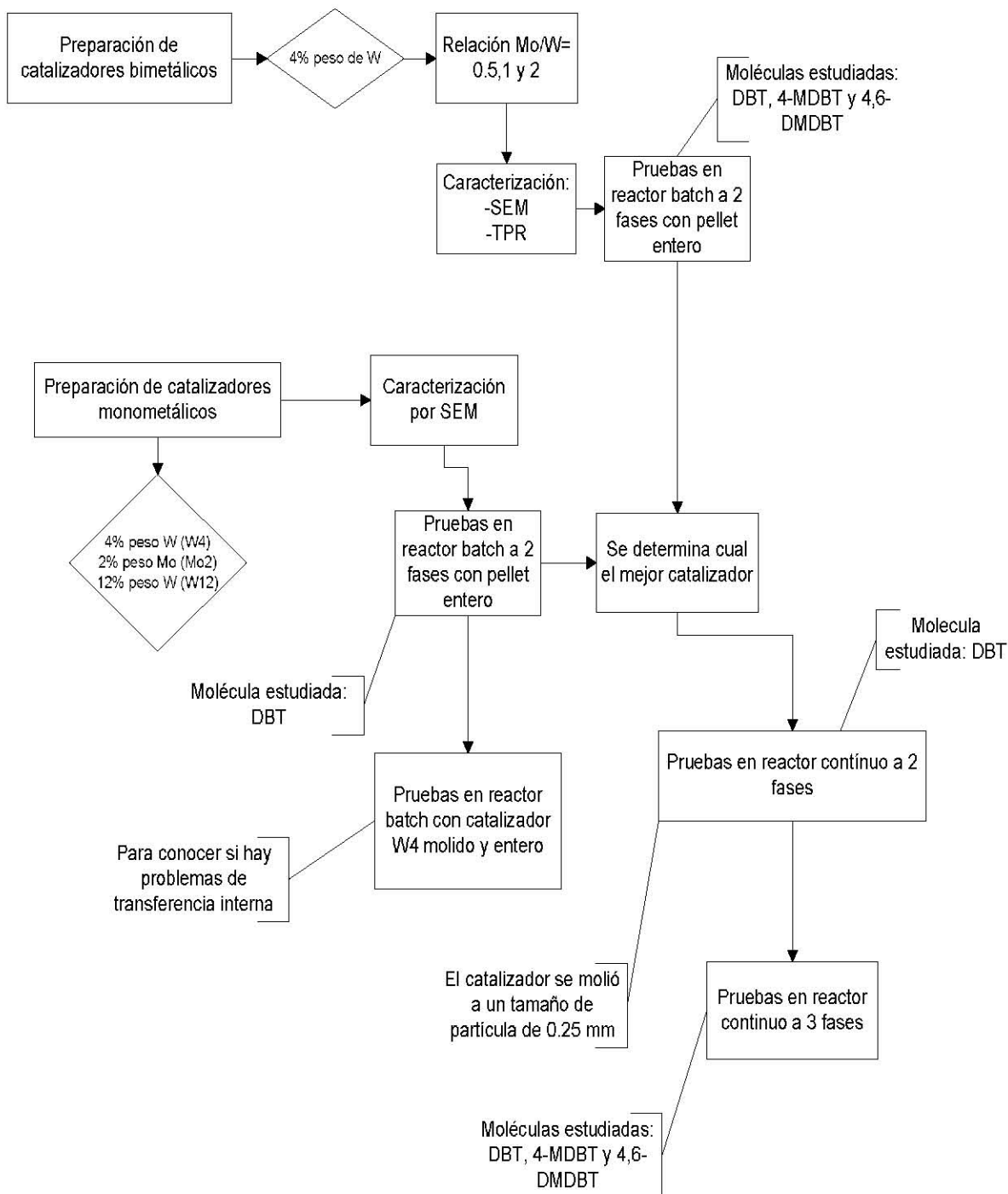
simula la fase diesel. Por otra parte se uso acetonitrilo como disolvente de extracción.

En la operación del reactor a tres fases, se alimentaron dos corrientes por separado, la primera con la mezcla reactiva (fase diesel) y la segunda con el disolvente de extracción y el agente oxidante. Este último se encontraba en relación O/S = 6 con respecto al azufre contenido en la mezcla reactiva.

Las dos corrientes se alimentan al reactor por medio de bombas peristálticas, con mangueras conectadas al reactor por medio de una Y de plástico. El flujo de cada corriente era de 0.5 ml/min, debido a que es el mínimo flujo permisible por cada bomba, obteniendo un flujo total de 1 ml/min y una relación decano/acetonitrilo 1:1.

Al igual que las pruebas a dos fases, la reacción ocurre a 60 °C y presión atmosférica. Para dar seguimiento a la reacción se tomaron muestras a la salida del reactor, ya que el decano y el acetonitrilo son inmiscibles, se tomaron 0.5 ml de cada fase a los 30 minutos de iniciada la reacción a la entrada del reactor y posteriormente cada 60 minutos. Las muestras se analizaron por cromatografía de gases.

Para tener un mejor entendimiento del trabajo, las actividades realizadas se resumen en el siguiente diagrama de flujo:



CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestra el análisis de los resultados obtenidos en los experimentos de caracterización de los catalizadores, así como las pruebas realizadas en el reactor batch y para finalizar, la operación del reactor continuo a dos y tres fases.

4.1 Caracterización de catalizadores

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores, los cuales fueron analizados por medio de diferentes técnicas, en las cuales se incluye la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la reducción a temperatura programada TPR.

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía de barrido se utilizó para hacer un análisis elemental de W y Mo en los catalizadores preparados, así como para conocer la distribución de los elementos en la superficie del soporte.

En la tabla 4.1 se presentan los resultados del análisis elemental de la base del pellet. Al comparar los valores experimentales con el valor teórico, se observa que el contenido de W en los catalizadores: WMoCs y MoW₂Cs se aproxima al valor teórico, mientras que para las demás formulaciones no existen similitudes.

Por otra parte, sólo el catalizador WMo.5Sm tiene un contenido de Mo similar al teórico, mientras que en las demás formulaciones no existe similitud con los valores esperados. Finalmente, los catalizadores que se aproximan al valor teórico en la relación molar Mo/W son los siguientes: WMo.5Sm, WMo₂Cs, WMo.5Cs y MoWCs.

Tabla 4.1 Comparación del análisis elemental de W y Mo

Catalizador	Contenido de W (% peso)		Contenido de Mo (% peso)		Relación Mo/W molar	
	exterior	teórico	exterior	teórico	exterior	teórico
WMoSm	5.4	4	9.1	2.1	3.2	1
WMo2Sm	4.9	4	16.0	4.2	6.3	2
WMo.5Sm	7.3	4	1.5	1.0	0.4	0.5
WMoCs	3.7	4	4.6	2.1	2.4	1
WMo2Cs	7.5	4	7.1	4.2	2.0	2
WMo.5Cs	9.3	4	3.2	1.0	0.6	0.5
MoWCs	9.9	4	3.9	2.1	0.8	1
MoW2Cs	4.2	4	9.2	4.2	4.2	2
MoW.5Cs	5.5	4	2.3	1.0	0.8	0.5

La diferencia en los valores teórico y experimental puede ser atribuida a una posible aglomeración de especies químicas en la superficie del soporte que impidió la entrada de W y/o Mo al interior del pellet.

Para ejemplificar los mapeos, se muestra en las figuras 4.1 y 4.2 el resultado de las micrografías obtenidas de los catalizadores WMo.5Sm y WMoSm respectivamente.

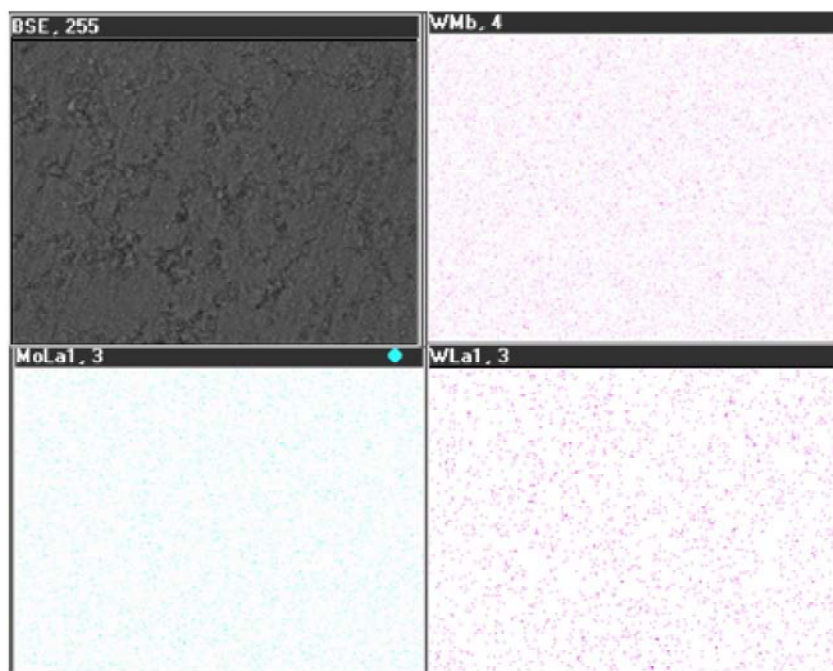


Fig. 4.1 Mapeo elemental de WMo.5Sm

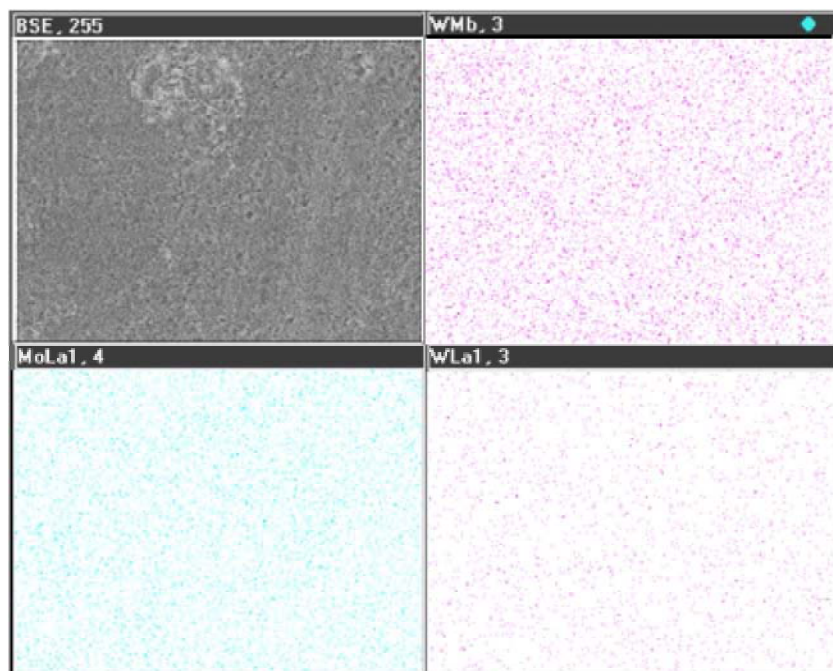


Fig. 4.2 Mapeo elemental de WMoSm

Por otra parte, en la figura 4.3 se muestra la micrografía del catalizador WMoSm, la cual permite hacer un acercamiento a la superficie del pellet para conocer cómo se encuentra dispersa la fase activa y si hay irregularidades en la superficie. En el

caso de este catalizador, aparentemente no existen grandes irregularidades en el soporte, ni siquiera se ve la presencia de poros, lo cual podría afectar la reacción.

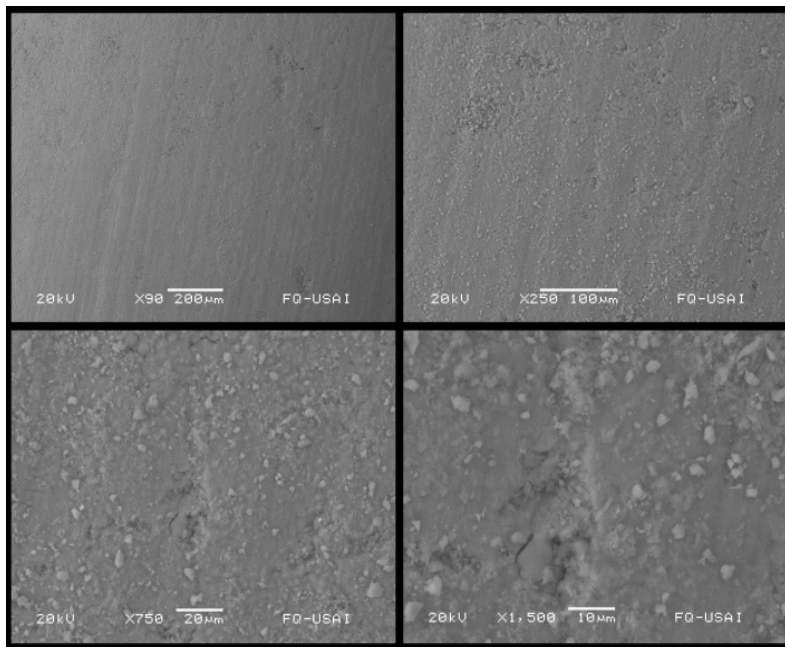


Fig 4.3 Micrografía de catalizador WMoSm.

Los elementos de interés son tungsteno y molibdeno. Aparentemente hay una buena dispersión de los elementos en el soporte, sin embargo, de acuerdo a un estudio realizado por Wan Azelee (2012) un exceso en la impregnación de W sobre el molibdeno favorece la formación de partículas aglomeradas con poca distribución en la superficie de la alúmina. Posiblemente esto ocurre de igual forma si las sales precursoras se impregnan simultáneamente. Lo anterior podría explicar porque la mayor cantidad de W y Mo impregnado se encuentra en la parte externa.

4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Para complementar los resultados obtenidos del análisis elemental, se realizaron caracterizaciones en el equipo de Reducción a Temperatura Programada (TPR). Este método consiste en la reducción de la fase activa del catalizador con H_2 , como resultado se obtienen termogramas que indican las temperaturas a las

cuales se reducen las especies químicas de interés, cada pico en la gráfica corresponde a una especie química reducida.

Para la reducción de los catalizadores preparados, fueron pulverizados 0.20 g del pellet correspondiente, por lo que el termograma resultante representa un promedio del contenido de W y Mo en todo el soporte.

4.1.2.1 Comparación de TPR para catalizadores preparados por impregnación consecutiva

Se hizo una comparación de los catalizadores preparados por diferentes métodos, en este apartado se hablará de los catalizadores preparados por impregnación consecutiva. El método de preparación de estos catalizadores consiste en disolver las sales precursoras de la especie química (W o Mo) en un volumen de agua destilada y posteriormente se impregnan al soporte, para este estudio, el soporte fue impregnado en diferente orden, una primera impregnación con W o Mo. Una vez impregnado, el catalizador se dejaba secar y calcinar para después impregnar la segunda especie, con la sal precursora correspondiente.

4.1.2.1.1 Para primera impregnación con W

En la figura 4.4 se muestran los termogramas de reducción de catalizadores WMo soportados en alúmina preparados por el método de impregnación consecutiva. Los resultados del comportamiento en la reducción de Mo en catalizadores soportados sobre alúmina ya han sido estudiados anteriormente (López y col., 1988). En dichos estudios, se menciona la reducción de dos especies de Mo: octaédrico (oh) y tetraédrico (th). El Mo(oh) sufre dos reducciones, mientras que el Mo(th) solo se reduce una vez. En los termogramas obtenidos experimentalmente en este trabajo se reporta la reducción de estas dos especies.

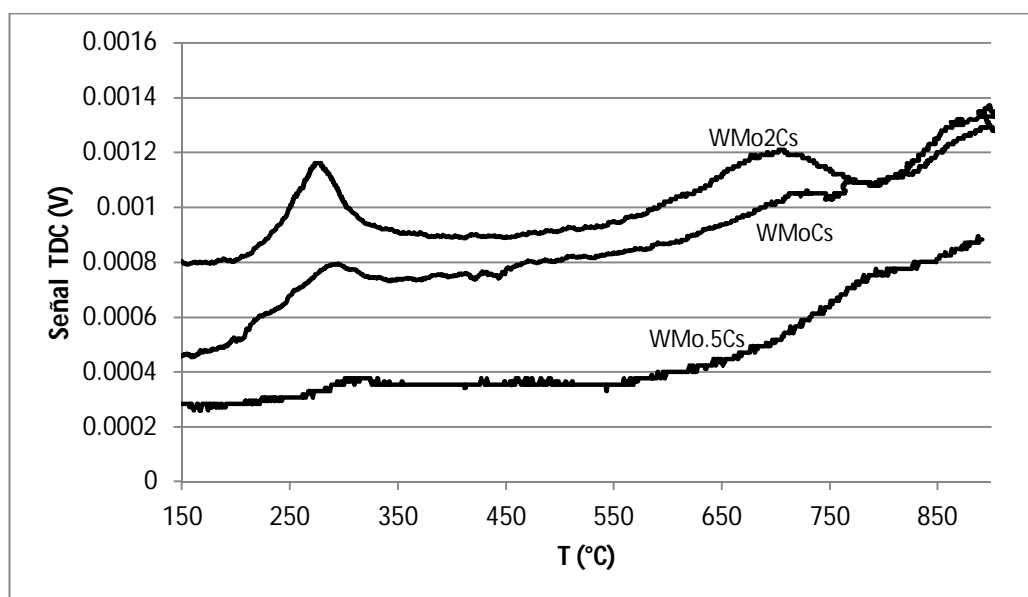


Fig. 4.4 Termogramas de catalizadores con primera impregnación de W.

Para el catalizador WMo2Cs, el pico que representa la primera reducción de Mo(oh) aparece a una T_{max} (temperatura a la cual la velocidad de reducción es máxima) de aproximadamente 300 °C, a su vez, este pico está más definido que el de los otros dos catalizadores, esto indica que hay una gran cantidad de Mo(oh), indicio de que el Mo se encuentra en la monocapa. Por otra parte, se observa un segundo pico, sin embargo este pico es más ancho, esto sucede por la segunda reducción de Mo(oh) junto con la reducción de Mo(th) (Cedeño, 2012). En cuanto al W, se obtiene un pico incompleto, ya que los 900°C es la temperatura máxima a la cual se calienta el equipo, para posteriormente ser enfriado, por lo cual, se plantea que el W llega a una $T_{máx}$ de 900 °C y que presenta un pico simétrico.

El termograma del catalizador WMoCs presenta un pico menos definido de la primera reducción de Mo(oh) que el obtenido para el catalizador WMo2Cs, lo cual indica que hay una interacción más fuerte de Mo con el soporte, ya que la especie que se encuentra en mayor cantidad es el Mo(th), el cual se reduce a altas temperaturas. Por otro lado, al tener dos picos no resueltos, indica que hay una dispersión uniforme de Mo en la superficie del catalizador, sin embargo no es tan buena como la que resulta del catalizador WMo2Cs.

Finalmente, el Mo contenido en el catalizador WMo.5Cs tiene una fuerte interacción con el soporte, esto se ve reflejado en que la primera oxidación de Mo(oh) es casi imperceptible y aparece un pico visible relacionado con la segunda reducción de Mo(oh) y la reducción de Mo(th) a una T_{max} de 800°C, indicando que en este catalizador predomina el arreglo tetraédrico del molibdeno. El pico que representa el tungsteno en este catalizador comienza a una temperatura aproximada de 850°C y tiene la misma tendencia que los otros dos termogramas, lo cual puede ser indicio de que los tres catalizadores contienen la misma cantidad de W.

4.1.2.1.2 Para primera impregnación con Mo

Se compararon los resultados de los termogramas obtenidos con los catalizadores preparados por el método de impregnación consecutiva en el cual se impregna primero el Mo y después el W.

En la figura 4.5 puede observarse que en el catalizador que contiene la menor relación Mo/W (MoW5Cs) predomina el Mo en arreglo tetraédrico y por tanto se una interacción más fuerte con el soporte, mas no se presenta la monocapa en la superficie. El pico que corresponde a la reducción de Mo(oh), es casi imperceptible y presenta una T_{max} de aproximadamente 320°C.

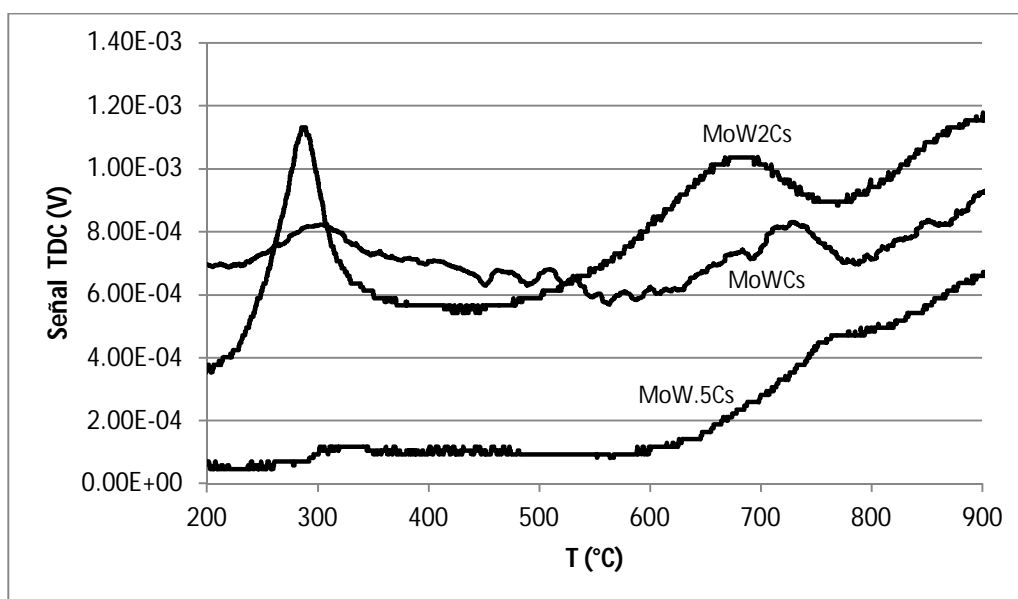


Fig. 4.5 Termogramas de catalizadores con primera impregnación de Mo.

Al aumentar la carga de Mo, aparecen picos de baja temperatura más definidos, lo que indica que aumenta la cantidad de Mo(oh) junto con la relación Mo/W. La presencia de los dos picos resueltos indica una mayor dispersión de Mo en la superficie del catalizador. Sin embargo, el primer pico muestra el Mo que en su mayoría no fue adsorbido en la superficie del catalizador, y por tanto su interacción con la alúmina es débil.

4.1.2.1.3. Para catalizadores preparados por impregnación simultánea

Los termogramas correspondientes a los catalizadores preparados por el método de impregnación simultánea se muestran en la figura 4.6

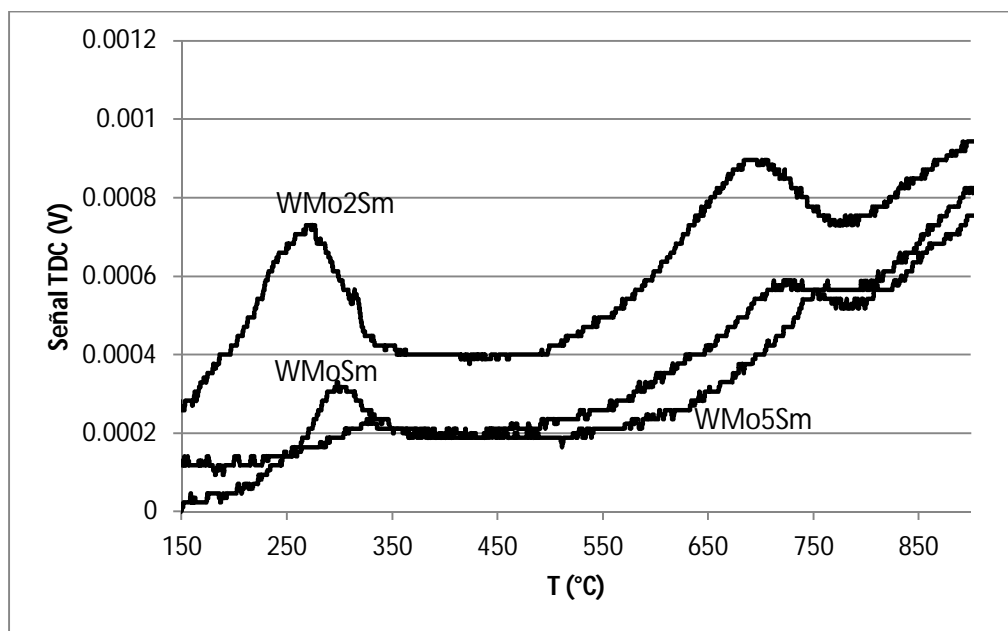


Fig 4.6 Termogramas de catalizadores por impregnación simultánea.

El catalizador WMo.5Sm, al igual que en la serie de catalizadores preparados por impregnación consecutiva, presenta una pequeña cantidad de Mo(oh), mientras que el segundo pico que corresponde a la segunda reducción de Mo(oh) y la reducción de Mo(th) muestra que la especie química Mo(th) es predominante en esta formulación.

El WMoSm muestra una mayor presencia de Mo en comparación con el catalizador WMo5Sm, en la figura 4.6 se observa un pico más definido para la primera reducción de Mo(oh), así como un pico correspondiente a la reducción de Mo(th) y la segunda reducción de Mo(oh). Esto indica que hay una mayor dispersión de Mo en la superficie del catalizador.

El termograma correspondiente al WMo2Sm parece indicar que al aumentar la proporción de Mo/W con respecto al WMoSm, aumenta la cantidad de Mo(oh) en el catalizador pues se aprecia un primer pico más grande y definido. Este catalizador tiene una mayor dispersión de Mo en la superficie, sin embargo la mayoría interactúa débilmente con la superficie del catalizador.

4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) en catalizadores reducidos.

Posterior a la reducción de los catalizadores en el TPR se realizó una microscopía electrónica de barrido para conocer el contenido de W y Mo en el catalizador y así compararla con los resultados obtenidos en microscopía previamente.

En la tabla 4.2 se hace una comparación del contenido de W y Mo en el pellet entero contra el catalizador pulverizado y reducido resultante del TPR. Se observa que los resultados obtenidos después del TPR (reducido), se asimilan más al contenido teórico que en el caso del pellet completo. Sin embargo para el caso del W no se obtuvo el contenido esperado en ningún catalizador, la mayoría rebasa el valor teórico en 1%. De igual forma en el caso del contenido de Mo, se asemejan más los valores obtenidos después del TPR, sin embargo, existen algunas desviaciones con respecto al valor teórico.

Tabla 4.2 Comparación de contenido en catalizadores pellet (exterior) y pulverizados (reducidos).

Catalizador	Contenido de W (% peso)			Contenido de Mo (% peso)			Relación Mo/W molar		
	exterior	reducido	teórico	exterior	reducido	teórico	exterior	reducido	teórico
WMoSm	5.4	5.3	4	9.1	3.2	2.1	3.2	1.2	1.0
WMo2Sm	4.9	5.1	4	16.0	5.7	4.2	6.3	2.1	2.0
WMo.5Sm	7.3	5.2	4	1.5	1.6	1.0	0.4	0.6	0.5
WMoCs	3.7	6.2	4	4.6	2.5	2.1	2.4	0.8	1.0
WMo2Cs	7.5	4.8	4	7.1	4.1	4.2	2.0	1.6	2.0
WMo.5Cs	9.3	5.5	4	3.2	1.8	1.0	0.6	0.6	0.5
MoWCs	9.9	4.9	4	3.9	2.4	2.1	0.8	1.0	1.0
MoW2Cs	4.2	5.0	4	9.2	5.1	4.2	4.2	1.9	2.0
MoW.5Cs	5.5	5.0	4	2.3	1.6	1.0	0.8	0.6	0.5

Finalmente, la relación Mo/W en los catalizadores pulverizados se asemeja al valor teórico, mientras que en el pellet entero solo coincide el valor numérico en algunos casos: WMo.5Sm, WMo2Cs y MoWCs. Existen más similitudes entre el valor teórico y experimental para el caso de catalizadores reducidos. Mientras que en la parte externa del catalizador, los valores experimentales en su mayoría se desvían del valor teórico.

Los resultados obtenidos en SEM para el catalizador pulverizado y reducido demuestran que posiblemente la dispersión de Mo y W quedo mayoritariamente

en la superficie del catalizador, siendo la adsorción en los poros mínima. Al pulverizar el pellet, se obtiene un promedio del contenido de W y Mo con respecto al soporte

4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) en catalizadores de W

Por otra parte, fueron analizados los catalizadores que solo contenían tungsteno (W4 y W12). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Análisis elemental de W

Catalizador	Contenido de W (% peso)		
	exterior	interior	teórico
W4	3.1	3.6	4
W12	11.4	--	12

Para el caso del catalizador W4 se hizo un análisis elemental tanto en el exterior como en el interior del pellet. Mientras que en el catalizador W12, se hizo un análisis del contenido en la parte externa del soporte, ya que previo a la impregnación, el pellet fue dividido en 4 porciones más pequeñas. Ambos catalizadores tienen un contenido de tungsteno similar al valor teórico, lo que sugiere que la preparación se hizo correctamente.

En el mapeo de la parte exterior del catalizador W12 y su micrografía correspondiente mostrados en las figuras 4.6 y 4.7 respectivamente, puede observarse que hay una buena dispersión de tungsteno en la superficie del soporte. En la micrografía, además, puede observarse la existencia de poros que pueden favorecer a la reacción.

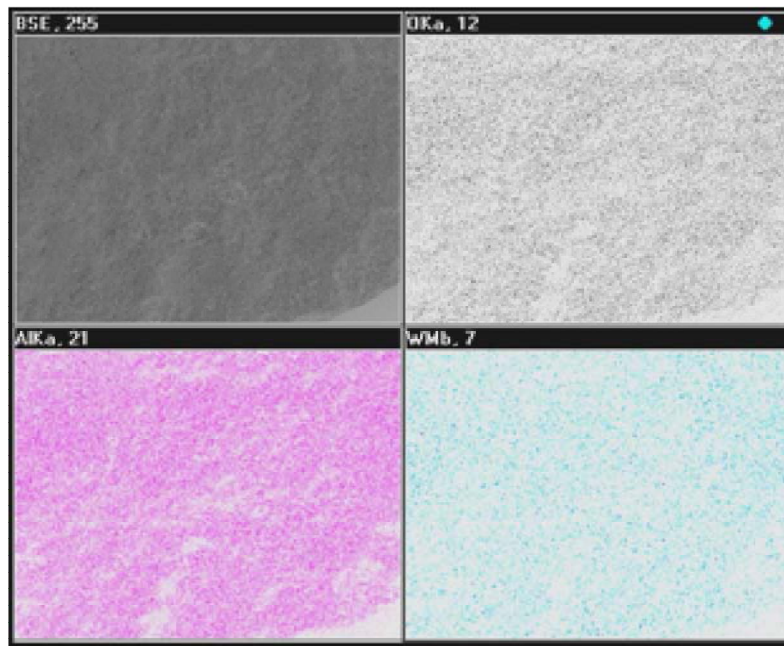


Fig. 4.6 Mapeo elemental exterior de W12

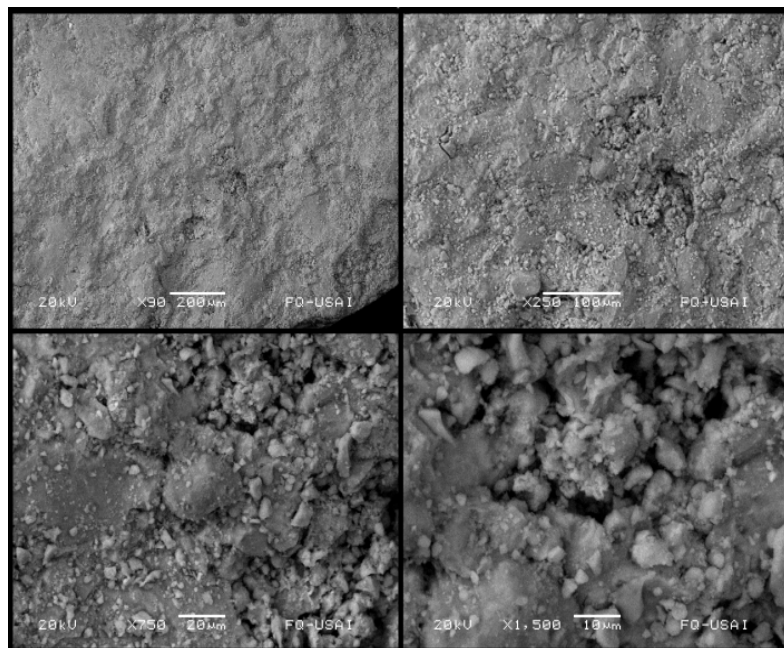


Fig. 4.7 Micrografía catalizador W12

4.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) en catalizador de Mo

Para tener otra referencia con respecto a la actividad del catalizador relacionada al metal presente como fase activa, fue preparado un catalizador de molibdeno con 2% en peso (Mo_2). Dicho catalizador fue analizado por medio de SEM, como resultado se obtuvo 5% de Mo en la parte exterior del pellet mientras que en el interior presentaba un 2%. Esto puede significar que hubo errores al momento de la impregnación, ya que el catalizador no presenta una distribución uniforme de la fase activa en el soporte.

4.2 Reactividad de compuestos tiofénicos

Un parámetro importante de la ODS es la reactividad de los compuestos tiofénicos. De acuerdo con la Figura 4.8, se muestra que los DBTs tienen el siguiente orden de reactividad: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. Lo cual es consistente con los resultados obtenidos en investigaciones previas con catalizadores sólidos, donde además, ésta tendencia no varía con la fase activa del catalizador (Cedeño y col., 2008).

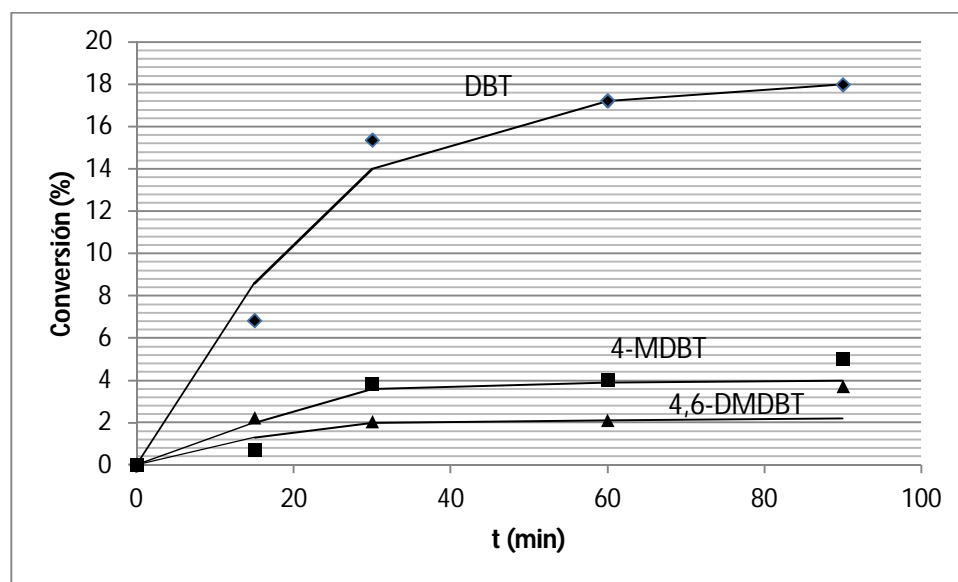


Fig. 4.8 Conversión de DBTs obtenida con WMo.5Sm

Para el caso del catalizador utilizado en la figura 4.8, hay una mayor conversión de DBT con respecto a los otros dos compuestos tiofénicos: aproximadamente 14 % con respecto al 4-MDBT y 16% con respecto al 4,6-DMDBT.

4.3 Pruebas batch a dos fases

Para conocer la actividad de los catalizadores, fueron realizados experimentos en un reactor tipo batch. En la figura 4.9, se compara la reactividad obtenida a los 60 minutos de operación en el reactor a una temperatura de 60 °C para cada uno de los catalizadores preparados.

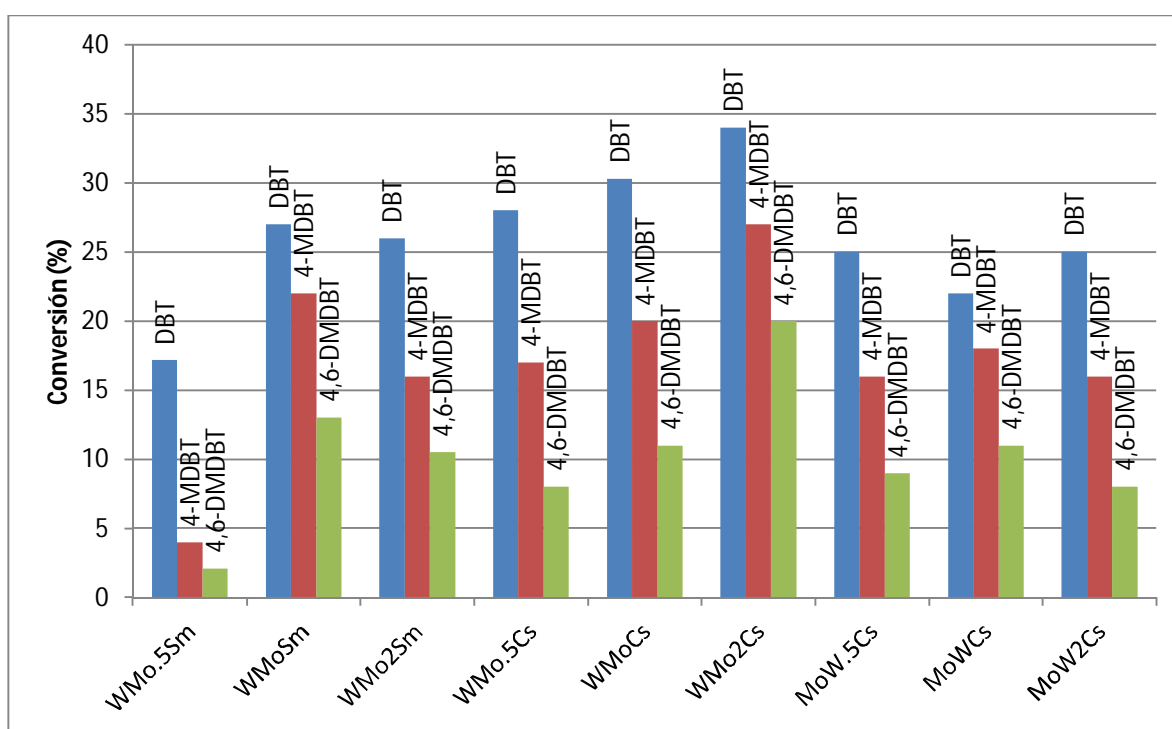


Fig. 4.9 Conversión de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDB en reactor batch

Al comparar la conversión de DBTs, se observa que no se tiene la misma proporción con todos los catalizadores. Para el caso del catalizador WMo.5Sm existe una diferencia de conversión entre el DBT y el 4,6-MDBT de aproximadamente 14%, mientras que con el catalizador WMo2Sm existe una diferencia de conversión entre el DBT y el 4,6-MDBT de 11%.

Analizando la conversión obtenida con cada serie de catalizadores puede observarse que, para la serie de catalizadores preparados por el método de

impregnación simultánea, la mayor conversión se obtiene con la relación Mo/W equimolar. Mientras que para la serie de catalizadores preparados por impregnación consecutiva con primera impregnación de W, la mayor conversión corresponde a la relación $\text{Mo/W} = 2$. Por último, la serie de catalizadores preparados por el método de impregnación consecutiva con primera impregnación de Mo, no se puede apreciar una diferencia significativa en la conversión obtenida, presentando la menor actividad el catalizador con relación molar $\text{Mo/W} = 1$.

Para el caso de la serie de catalizadores preparados por impregnación simultánea, es posible que se obtenga la mayor conversión con la relación equimolar debido a que, como muestra el TPR, para estas formulaciones existe una mejor dispersión de fase activa tanto en el exterior del pellet como en el interior, por lo que existen más sitios activos dispersos en todo el catalizador que favorecen la reacción. En cambio, para la serie de catalizadores preparados por el método de impregnación consecutiva, con primera impregnación de Mo puede que la dispersión de la fase activa se vea afectada por la impregnación de W sobre el Mo. En un estudio, Wan Azelee y col. (2012) menciona que al impregnar tungsteno sobre molibdeno y hay un exceso del primero ($>4.35\%$ wt), se forman aglomeraciones que superan la capacidad de absorción del soporte y que cubren a las especies de molibdeno, disminuyendo la actividad catalítica.

La serie de catalizadores preparados por impregnación consecutiva con primera impregnación de tungsteno, tienen una tendencia a aumentar su actividad junto con la carga de molibdeno, esto puede ser debido a que al ser impregnado el Mo sobre el W permite una menor aglomeración y una mejor distribución de la fase activa tanto en la superficie como dentro de los poros del catalizador.

El catalizador que presenta mayor actividad para la conversión DBTs es el WMo₂Cs, el cual fue preparado por el método de impregnación consecutiva con una primera impregnación de tungsteno. Mientras que la menor conversión se obtuvo con el catalizador WMo₅Sm, el cual se preparó por impregnación simultánea de W y Mo en una relación molar $\text{Mo/W} = .5$

4.4 Yodometría en reactor batch

Para monitorear la cantidad de peróxido presente durante la reacción en el reactor batch, se utilizó la yodometría (Apéndice I), los resultados se reportan como relación de O/S en donde la cantidad de oxígeno al inicio de la reacción está en exceso ($O/S = 7$).

En la figura 4.10 se reporta el perfil de O/S para los catalizadores con relación $Mo/W = 1$ (W_{Mo}Cs, MoWCs y W_{Mo}Sm). En el perfil de concentraciones, se puede inferir que no hay una descomposición de peróxido que pueda afectar a la reacción, ya que para ésta, es necesario una cantidad mínima de $O/S = 2$. Mientras que con estos tres catalizadores la relación solo baja en una unidad, lo cual indica a su vez, que los catalizadores utilizados no son muy activos, lo cual coincide con los resultados obtenidos en batch, pues la mayor conversión de esta serie $Mo/W = 1$ es de 30%.

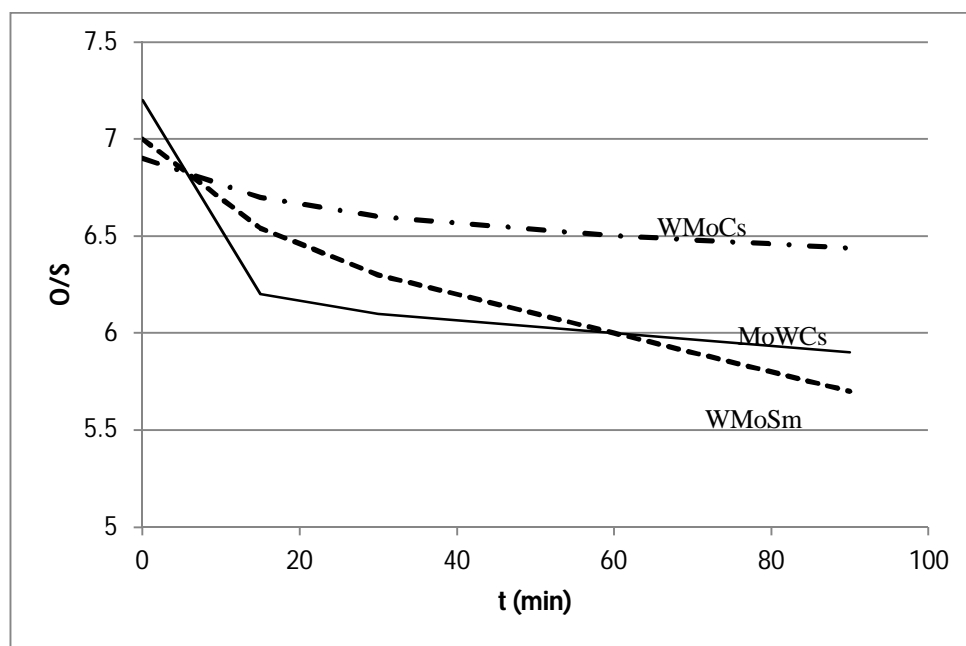


Fig. 4.10 Relación O/S en reactor batch.

La relación O/S de los demás catalizadores no se muestra ya que presentan el mismo comportamiento, es decir, no se descompone el peróxido de manera significativa durante toda la reacción con ninguno de los catalizadores.

4.5 Efecto del método de preparación en la actividad del catalizador

Para el estudio de la influencia que puede tener el método de preparación del catalizador se reporta la conversión del dibenzotiofeno (DBT) ya que es el compuesto tiofénico más reactivo.

4.5.1 Catalizadores preparados por impregnación simultánea (Sm)

La actividad de los catalizadores preparados por el método de impregnación simultánea se muestra en la figura 4.11. Puede observarse en los catalizadores WMo.5Sm y WMo2Sm la conversión máxima se obtiene a un tiempo aproximado de 60 minutos, mientras que para el catalizador WMoSm puede considerarse que la conversión máxima ocurre a los 90 minutos ya que después de los 60 minutos la conversión sigue aumentando, sin embargo a los 90 minutos la pendiente de la curva disminuye, presentando una tendencia a un punto asintótico cercano a 31%. En el caso de estos catalizadores, se alcanza la mayor conversión de DBT con el WMoSm, el cual contiene una relación molar Mo/W = 1. La actividad catalítica lleva el siguiente orden: WMoSm > WMo2Sm > WMo.5Sm.

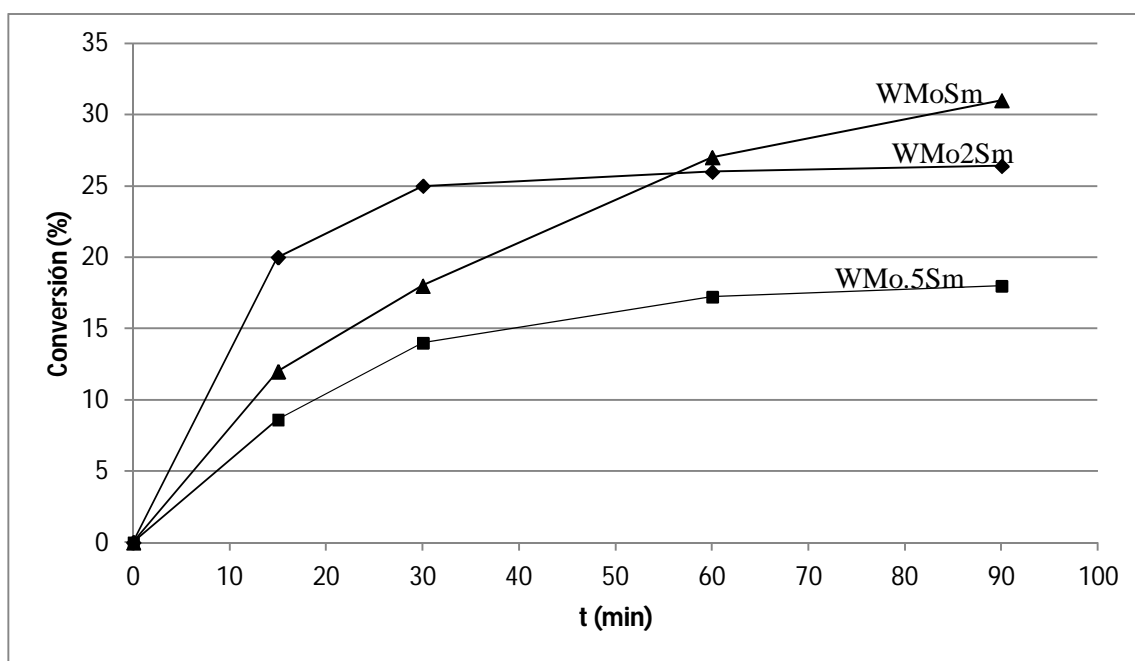


Fig. 4.11 Conversión de DBT obtenida con catalizadores preparados por impregnación simultánea.

4.5.2 Catalizadores preparados por impregnación consecutiva (Cs)

A continuación se mostraran los resultados de actividad obtenidos con los catalizadores preparados por el método de impregnación consecutiva.

En esta sección se reportan los catalizadores de acuerdo al orden en el que fueron impregnadas las sales precursoras en el soporte.

Nuevamente la conversión se reporta para el DBT debido a su alta reactividad con relación al 4-MDBT y el 4,6-DMDBT.

4.5.2.1. Primera impregnación con W

En la figura 4.12 se reporta la actividad que presentan los catalizadores que fueron preparados con el método de impregnación consecutiva con una primera impregnación de W y una segunda impregnación con Mo.

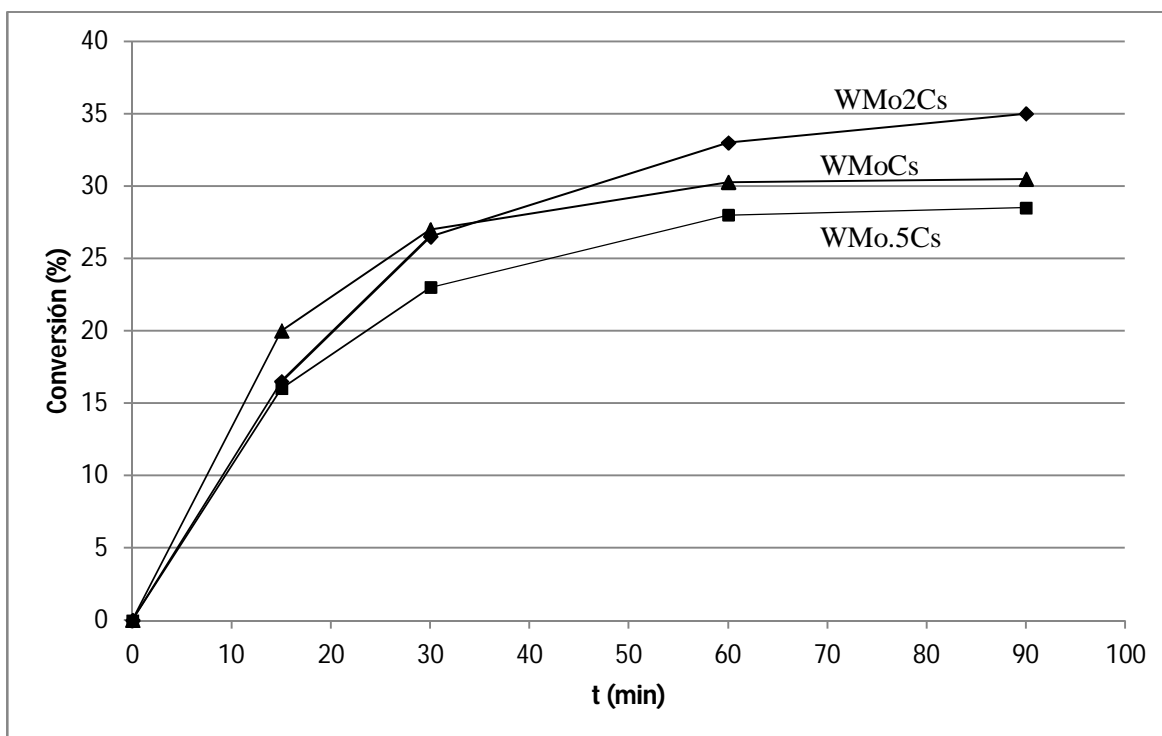


Fig 4.12 Conversión de DBT obtenida con catalizadores preparados por primera impregnación con W.

En comparación con los resultados obtenidos con los catalizadores preparados por el método de impregnación simultánea, los catalizadores de la figura 4.12 no siguen la misma tendencia, ya que la mayor conversión de DBT se obtiene con el catalizador con relación molar $\text{Mo/W} = 2$. Cambiando el orden de actividad a: $\text{WMo}_2\text{Cs} > \text{WMoCs} > \text{WMo}_5\text{Cs}$. Este cambio en el orden de actividad puede atribuirse al orden de impregnación.

Por otra parte, también aumenta el máximo valor de conversión obtenido, pues con la serie de catalizadores preparados por impregnación simultánea se obtuvo una conversión máxima de 27%, mientras que para la serie de catalizadores preparados por impregnación consecutiva con primera impregnación de W, se obtiene una conversión máxima de aproximadamente 34%.

4.5.2.2. Primera impregnación con Mo

La actividad catalítica para la serie de catalizadores preparados por impregnación consecutiva, comenzando con Mo, se muestran en la figura 4.13.

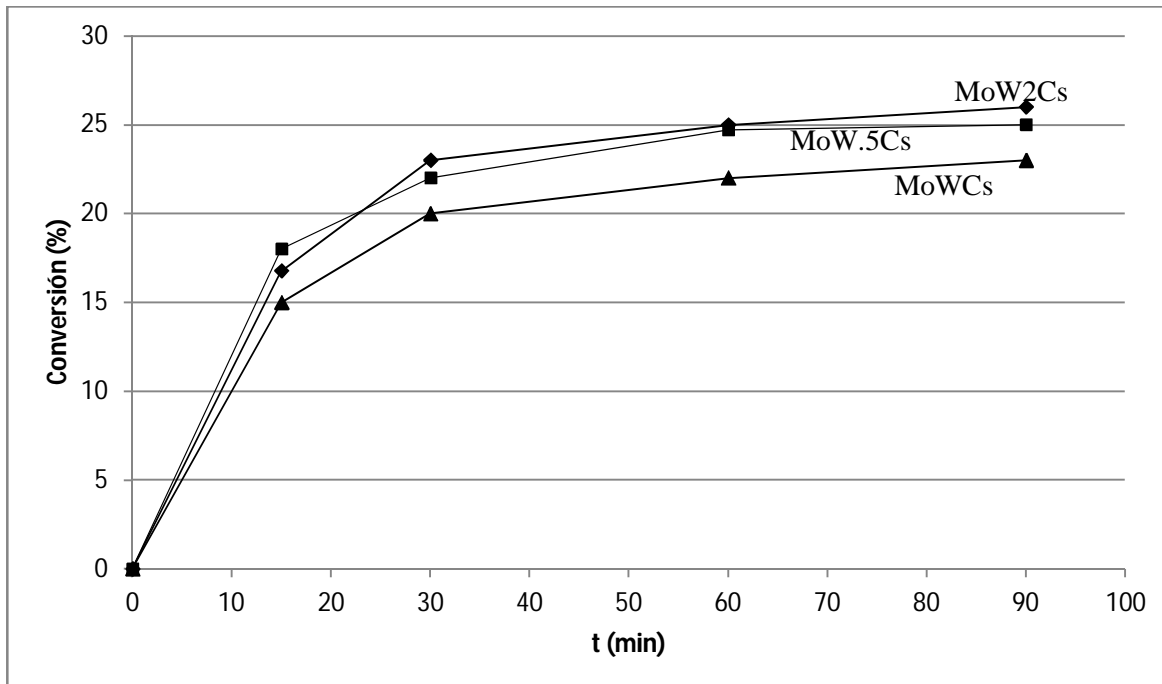


Fig 4.13 Conversión de DBT obtenida con catalizadores preparados por primera impregnación con Mo.

Para esta serie de catalizadores no existe una gran diferencia en la conversión, obteniéndose con los tres catalizadores una conversión de 22-26 %. En donde la mayor actividad reportada corresponde al catalizador WMo2Cs. Al igual que los catalizadores preparados por impregnación simultánea, la mayor conversión se obtiene con la relación molar $Mo/W = 2$. El orden de conversión que presentan los catalizadores de la figura 4.13 es: WMo2Cs > WMo.5Cs > WMoCs.

En comparación con las dos series anteriores se observa que en esta serie no hay una diferencia considerable en la conversión final obtenida de DBT con las relaciones $Mo/W = .5, 1$ y 2 , lo cual podría ser indicio de que hay un efecto relacionado con el orden de impregnación, favoreciéndose el impregnar primero el W seguido del Mo.

4.6 Catalizadores Mo2, W4 y W12

Con el fin de conocer la conversión que se puede obtener con el tungsteno y el molibdeno por separado, se tomo como referencia el catalizador WMoSm, el cual contiene una relación $Mo/W = 1$. Dicho catalizador tiene un contenido de 4% de tungsteno y 2% de molibdeno, por lo que se prepararon dos catalizadores con ese contenido (W4 y Mo2 respectivamente).

Adicionalmente, para conocer si hay una mejora en la actividad con el aumento de la carga de tungsteno, se añadió 8% de esta especie al catalizador W4, para obtener un catalizador con 12% de tungsteno, éste catalizador fue denominado con las siglas W12.

Se eligió aumentar la carga de tungsteno en lugar de molibdeno debido a que en trabajos anteriores, se ha estudiado el efecto del tungsteno en la ODS, obteniéndose mejores resultados que con el molibdeno para el mismo proceso. En este trabajo se busca utilizar pellets para llevar la reacción a cabo en un reactor continuo.

En la tabla 4.4 se reporta la conversión de DBT obtenida a los 60 minutos de reacción en el reactor tipo batch.

Tabla 4.4 Conversión de DBT en reactor batch

Catalizador	conversión DBT (%)
Mo2	14
W4	12.4
W12	21

La conversión obtenida con los catalizadores Mo2 y W4 no difiere significativamente, lo anterior podría explicar porque todos los catalizadores bimetalicos preparados en este trabajo, tienen actividades similares. Cantidades tan bajas de molibdeno (de 1 a 4%) adicionadas a un catalizador de tungsteno, no es suficiente para aumentar en gran medida la actividad.

Por otra parte, la cantidad de molibdeno en el catalizador Mo2 es muy pequeña tomando en cuenta que en trabajos anteriores, se reporta buena actividad con catalizadores que contienen mínimo 14% de molibdeno.

4.6.1 Catalizador W4

Se realizaron dos pruebas batch con el catalizador W4: una con un pellet entero y otra con un pellet molido. Lo anterior con la finalidad de saber si se puede mejorar la conversión al cambiar la forma del catalizador, ya que hipotéticamente al hacer polvo el catalizador, aumenta la superficie de contacto donde ocurre la reacción.

En la figura 4.14 se reporta la actividad obtenida con 0.1g de catalizador. Los resultados muestran que si se utiliza el pellet completo la actividad es de aproximadamente 12%, este valor se alcanza desde el minuto 30, lo cual puede ser indicio de que el sistema deja de reaccionar, pues en experimentos anteriores el máximo de la conversión se obtiene a los 60 minutos.

Posteriormente se pesaron 0.1 g de otro pellet y fue triturado para ver si en la reacción hay un aumento en la conversión, el resultado muestra que la actividad aumenta en un 18%, además que, en comparación con la reacción con el pellet entero, el valor máximo de la conversión se obtiene a los 60 minutos, lo cual es congruente con los experimentos de este trabajo.

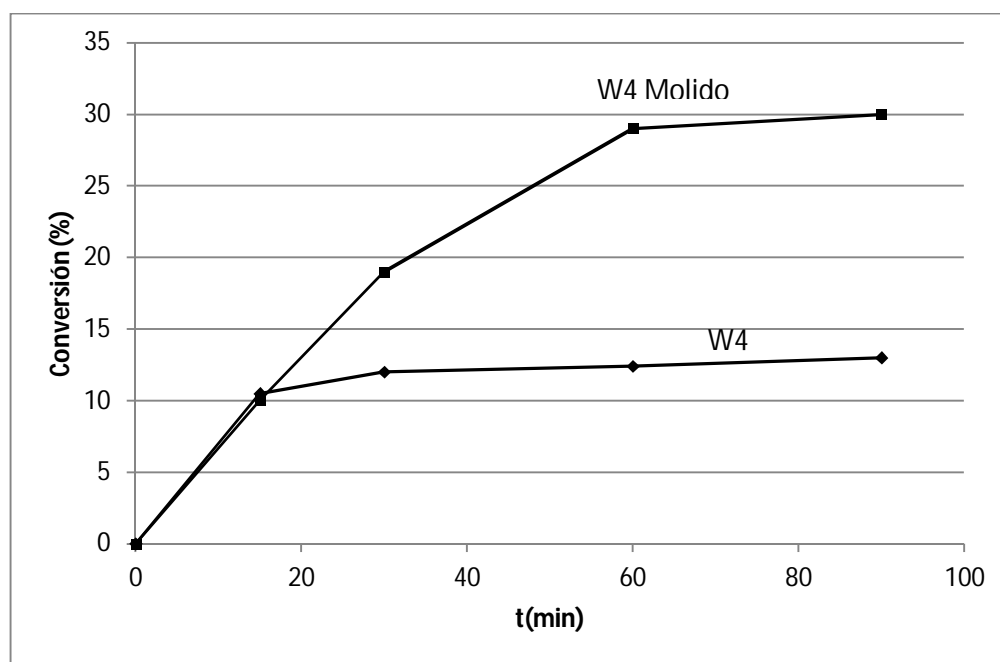


Fig 4.14 Conversión de DBT obtenida con catalizadores de W

Las conversiones obtenidas con el catalizador entero y molido no son considerablemente altas, esto puede ser debido a que el contenido de W es muy bajo con respecto a la alúmina, por otra parte, en el pellet entero la fase activa no se encuentra dispersa por igual tanto dentro como fuera de los poros, dando como resultado conversiones bajas.

4.7 Elección de catalizador para prueba en reactor continuo.

Analizando las pruebas anteriores, se eligió el catalizador W12 para ser utilizado en el reactor continuo, ya que con éste catalizador se obtiene la mejor conversión (utilizando solamente tungsteno), por otra parte, no es conveniente utilizar un catalizador bimetálico W/Mo, ya que en pequeñas proporciones el molibdeno no genera una sinergia catalítica que aumente considerablemente la actividad durante la reacción.

4.8 Pruebas en reactor continuo a 2 fases.

Se realizaron 3 corridas de 8 a 10 horas en el reactor continuo con 1 g de catalizador, el flujo de alimentación fue de aproximadamente 0.5 ml/min de acetonitrilo con DBT disuelto. Mientras que el volumen del reactor empacado es de 12 ml, obteniendo así un espacio velocidad (WHSV) de 23.6 h^{-1} .

Las líneas en la figura 4.15 delimitan el momento en el que cada prueba es detenida. Se observa que en estado estacionario la conversión obtenida es de aproximadamente 80% en todas las corridas, lo cual indica que durante el tiempo que se operó el reactor no hubo desactivación del catalizador.

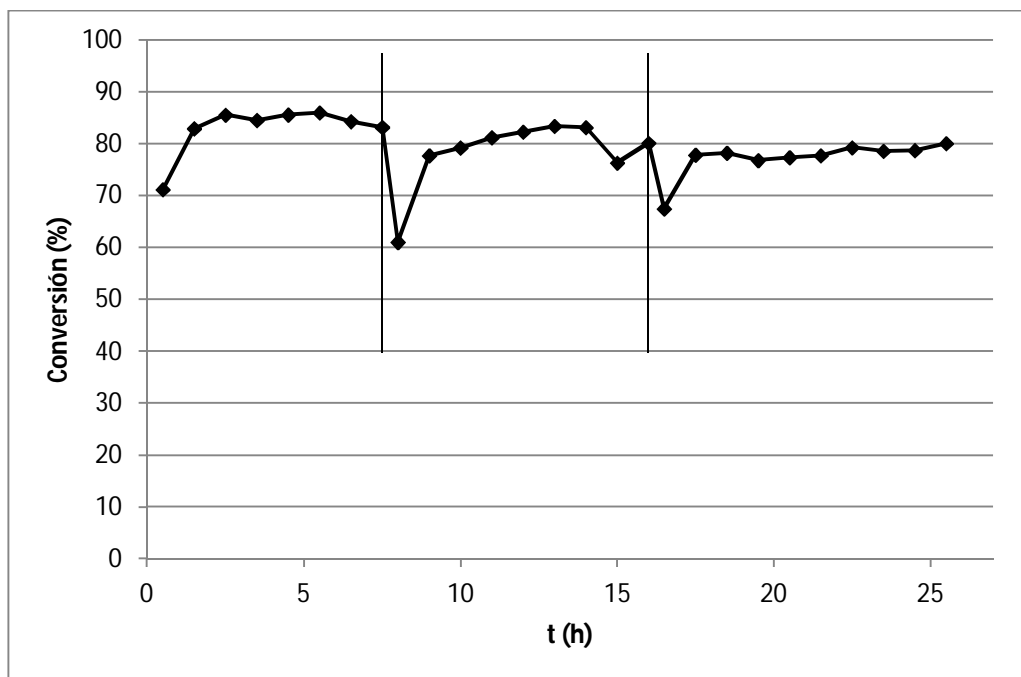


Fig. 4.15 Conversión de DBT en reactor continuo a 2 fases

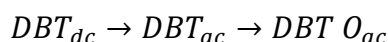
Al inicio de cada prueba, se obtiene una conversión menor a la que se alcanza en el estado estacionario, esto se debe a que la primera muestra a la salida del reactor se toma a los 30 minutos de reacción, tomando como tiempo inicial el tiempo en el que el fluido entra al reactor, por lo que hay un estado transitorio previo a la primera hora de operación, punto a partir del cual se reporta un estado estacionario.

En este reactor se alcanzan conversiones más altas que en las prueba batch correspondiente debido a que se tiene una mayor cantidad de catalizador, además de que al partir el pellet catalítico en fracciones de 0.25 mm, aumenta la superficie de contacto entre el líquido y el catalizador, mejorando la actividad.

4.9 Pruebas en reactor continuo a 3 fases.

Una vez conocido el comportamiento de la reacción en el disolvente, se realizaron pruebas a tres fases. Debido a que el catalizador W12 tuvo un buen desempeño en las pruebas a 2 fases, obteniendo conversiones de dibenzotiofeno de hasta 80%, se decidió realizar la prueba a tres fases con los tres DBTs refractarios (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT), en esta serie de pruebas, los DBTs se disuelven en decano, mientras que el acetonitrilo se utiliza como disolvente de extracción.

La reacción a tres fases ocurre de la siguiente manera: los DBTs en la fase diesel, son extraídos por el acetonitrilo, que contiene peróxido. Una vez extraídos, se producen las sulfonas correspondientes. Para ejemplificar lo anterior, la reacción se puede escribir de la siguiente manera:



Los subíndices dc y ac corresponden a decano y acetonitrilo respectivamente, mientras que DBT O se refiere a la sulfona correspondiente

En esta prueba se utilizó una relación de flujo de alimentación de decano/acetonitrilo = 1, sin embargo, no es posible alimentar el mismo flujo utilizado en dos fases (0.5 ml/min), ya que las bombas peristálticas permiten un flujo mínimo de 0.5 ml/min, por lo que al activar las dos bombas de alimentación al mínimo, se obtiene un flujo total de 1 ml/min, aumentando el espacio velocidad WHSV a 47.2 h⁻¹.

El perfil de remoción de DBTs en la fase diesel se muestra en la figura 4.16, las líneas verticales delimitan el paro de cada prueba. Puede observarse que en todas las pruebas se obtienen valores similares para la extracción de los compuestos organoazufrados, en el mismo orden de su reactividad, es decir DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. La cantidad removida para el caso del DBT es de casi 90%, mientras que para el 4-MDBT es de 70% y el 4,6-DMDBT es removido de 50 a 60%, este último puede variar más que los demás debido a la interacción del 4,6-DMDBT con el disolvente de extracción.

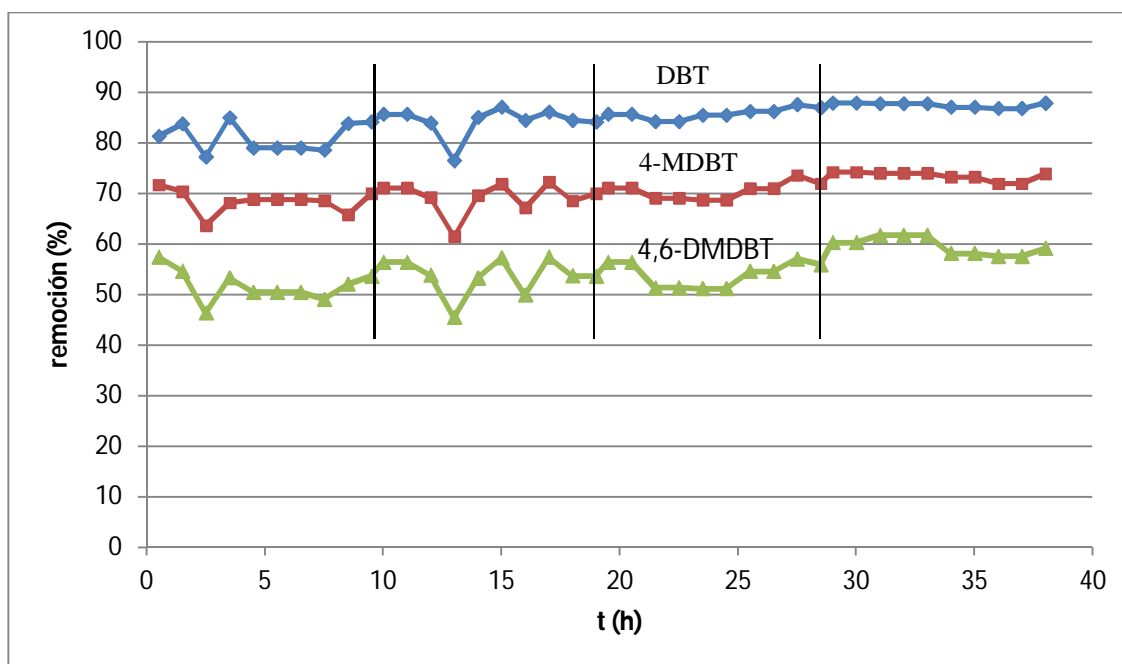


Fig. 4.16 Remoción de DBTs en decano.

En la figura 4.17, se reporta la conversión a sulfonas con respecto a la cantidad de DBTs que fue extraída del decano, en las pruebas se observa un comportamiento parecido para los tres reactivos. El punto reportado al tiempo 13 h es menor a los demás debido a un desajuste en los flujos, que posteriormente fue corregido. En estas pruebas, se obtuvo una conversión de DBT de aproximadamente 70% en estado estacionario, 10% menor que en las pruebas a dos fases, esto puede ser debido al aumento en el flujo, el cual disminuye el tiempo de residencia en el reactor. En el caso del 4-MDBT se reporta una conversión de aproximadamente 55% en estado estacionario, mientras que para el 4,6-DMDBT se obtiene una conversión máxima de 40%. En la última prueba realizada (de 29 a 38 h) se observa un aumento en la conversión con respecto a los tres bloques anteriores, esto puede ser debido a un cambio en el flujo de alguna de las bombas, ya que el controlador de flujo es muy sensible al movimiento, por lo que una pequeña perturbación en cualquiera de las bombas modificó el resultado.

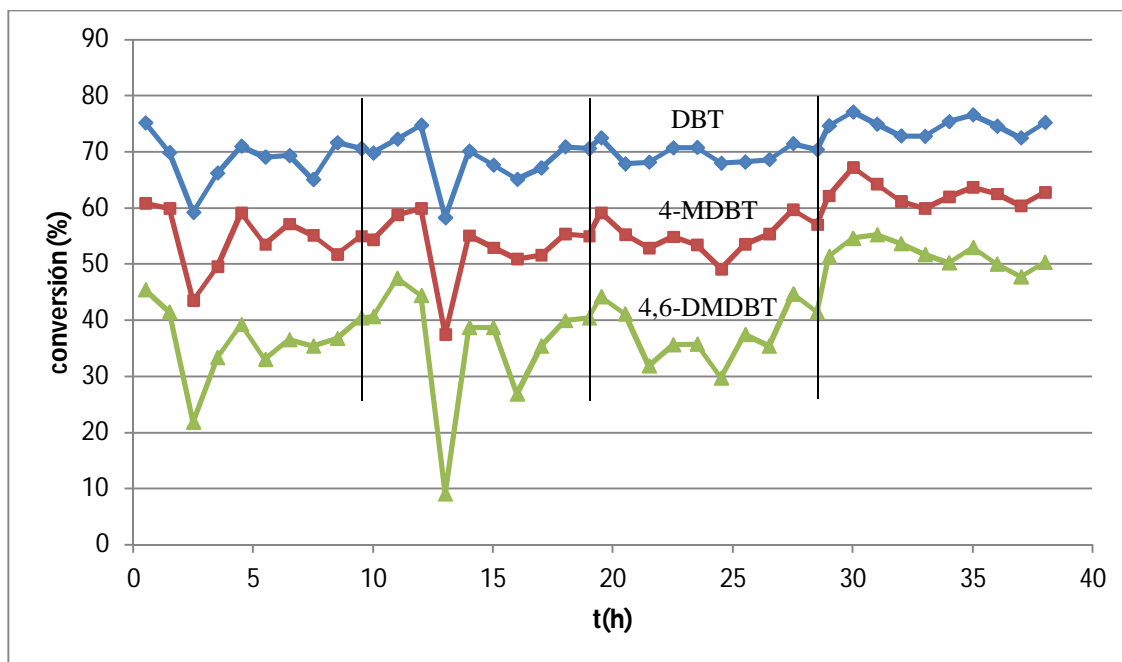


Fig. 4.17 Conversión a sulfonas en acetonitrilo

Finalmente, para conocer el comportamiento de la reacción, hay que tomar en cuenta que ocurren dos fenómenos: extracción y oxidación. En la figura 4.18 se muestran los perfiles de remoción y conversión para el caso del dibenzotiofeno, se observa que en la mayoría de los puntos el comportamiento es parecido para ambos fenómenos, esto demuestra que la conversión a sulfona será determinada por la cantidad de DBT que sea removido del decano, existiendo así un equilibrio de extracción-conversión.

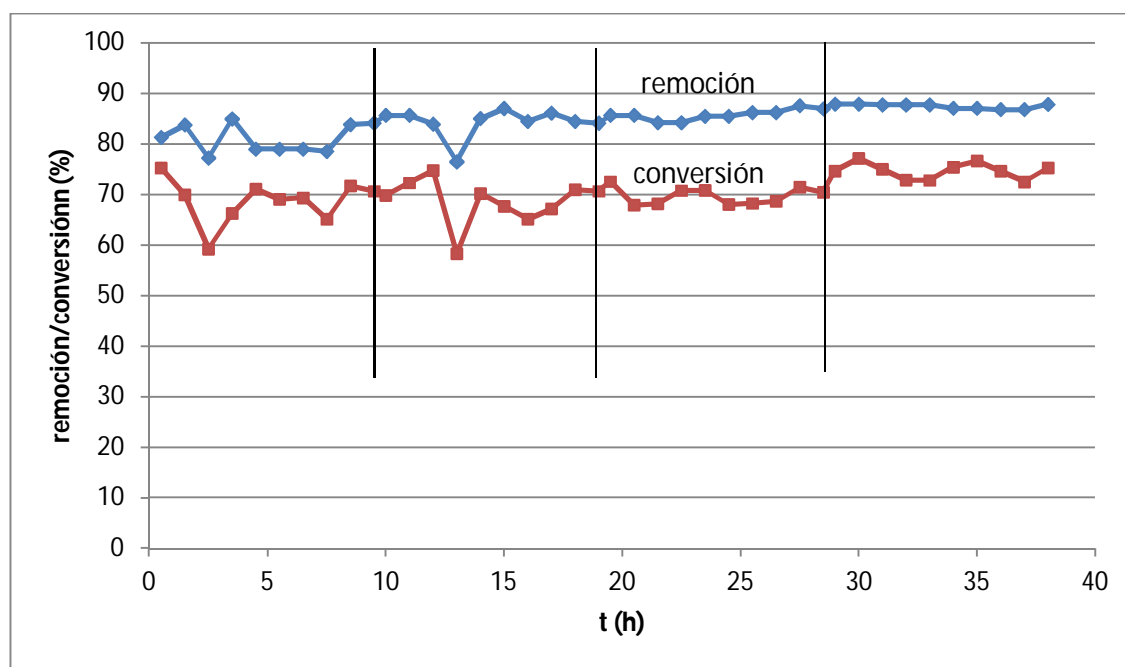


Fig. 4.18 Perfil de remoción/conversión de DBT

Los experimentos muestran que hay una correlación entre la remoción y la conversión, misma que presenta un comportamiento directamente proporcional, es decir, si aumenta la remoción, la conversión aumenta.

Por otra parte, para mejorar el experimento, es necesario contar con bombas de alimentación que permitan un mejor control del flujo dentro del reactor, ya que la reacción es sensible a variaciones de ± 0.1 ml/min en el flujo.

Finalmente, la actividad del catalizador no presenta una desactivación evidente al experimentar la ODS a tres fases durante 40 horas, lo cual presenta una ventaja, ya que es posible que tenga una vida útil prolongada.

4.10 Recapitulación de resultados

Fueron preparados catalizadores bimetálicos de tungsteno y molibdeno tomando como base 4% de contenido de W y una proporción molar de Mo/W de 0.5, 1 y 2.

Los métodos de preparación fueron divididos en tres grupos:

Impregnación simultánea: Se disolvieron las dos sales precursoras en una solución acuosa y posteriormente fueron impregnadas en el soporte

Impregnación consecutiva (primera impregnación con W): Se preparó primero la solución acuosa de la sal precursora de W, después se impregnó en el soporte para su proceso de maduración, secado y calcinación. Finalmente se preparó una solución acuosa con la sal precursora de Mo y se impregnó en el soporte para un segundo proceso de maduración, secado y calcinación.

Impregnación consecutiva (primera impregnación con Mo): Se preparó primero la solución acuosa de la sal precursora de Mo, después se impregnó en el soporte para su proceso de maduración, secado y calcinación. Finalmente se preparó una solución acuosa con la sal precursora de W y se impregnó en el soporte para un segundo proceso de maduración, secado y calcinación.

Para cada uno de estos grupos, se obtuvieron tres catalizadores con las relaciones molares Mo/W: 0.5, 1 y 2. Obteniendo un total de nueve catalizadores.

Los catalizadores preparados fueron caracterizados por SEM, los resultados mostraron que en general no había similitudes entre el contenido de fase activa y el valor teórico. La causa de la diferencia con respecto al valor teórico es una posible aglomeración de especies químicas en el soporte, esto coincide con el estudio de Wan Azelee (2012) quien propone que un exceso en la impregnación de W sobre el molibdeno favorece la aglomeración de especies, reduciendo la distribución en la superficie de la alúmina.

Posteriormente, se tomó una muestra de 0.2 g de cada catalizador y se trituró para ser analizados por TPR, obteniendo como resultado termogramas que permiten conocer la proporción de las especies químicas presentes en el catalizador, ya que para el caso del molibdeno ocurre la reducción de dos especies: octaédrico

Mo(oh) y tetraédrico Mo(th). En todos los catalizadores preparados se cumple que en la relación molar $Mo/W = 0.5$, predomina la especie de molibdeno que se encuentra más anclada al soporte, mientras que al aumentar la relación Mo/W hay una mayor cantidad de Mo(th) el cual se encuentra interactuando débilmente con el soporte.

Los catalizadores pulverizados analizados en TPR fueron mandados a microscopía SEM, en donde se encontraron más similitudes del contenido de W y Mo con el valor teórico, de aquí se infiere que la adsorción de las especies químicas en el interior de los poros es muy baja.

Por otra parte fueron preparados catalizadores monometálicos de W con 4% y 12% en peso, denominados W4 y W12 respectivamente. También fue preparado un catalizador de Mo al 2% en peso, denominado Mo2. Los catalizadores mencionados se prepararon con la finalidad de tener una referencia comparable con los catalizadores bimetálicos. El catalizador W12 se preparó para evaluar si la actividad catalítica mejora con una mayor carga de tungsteno.

Después de la caracterización de los catalizadores, se realizaron experimentos en un reactor tipo batch para evaluar la actividad, esta reacción ocurre en dos fases: el disolvente orgánico (líquido) y catalizador (sólido). Simulando la reacción de oxidación de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT que ocurre en la fase orgánica del sistema ODS.

Al comparar los resultados del reactor batch a los 60 minutos de reacción se encontró que para los catalizadores preparados por impregnación simultánea la mejor actividad se obtiene con la relación Mo/W equimolar. Por otra parte, de los catalizadores preparados por impregnación consecutiva con primera impregnación de W la mayor actividad se obtuvo con la relación molar $Mo/W = 2$. Finalmente la actividad obtenida con los catalizadores preparados por impregnación consecutiva con primera impregnación de Mo fue muy parecida para las tres formulaciones, por lo que es difícil determinar con cual se obtiene la mejor conversión de DBTs.

A pesar de lo anterior, los resultados muestran que no hay una diferencia significativa en la actividad obtenida con los catalizadores bimetálicos. La máxima conversión obtenida para el DBT con la mayoría de los catalizadores es de 30% con $\pm 5\%$ de diferencia.

Debido a la baja actividad obtenida con los catalizadores bimetálicos, se hicieron pruebas con los catalizadores monometálicos para evaluar si puede obtenerse conversiones parecidas con un solo metal. Es por eso que se preparó un catalizador con mayor carga de W, ya que en trabajos anteriores se ha demostrado que presenta mejores resultados que el Mo para la reacción de ODS. La mejor actividad se obtuvo con el catalizador W12, convirtiendo 21% de DBT a su sulfona correspondiente.

Para conocer si existen problemas de transferencia interna al usar el catalizador en forma de pellet, se comparó la conversión obtenida con un pellet entero de W4 contra la obtenida con un pellet triturado del mismo catalizador. Los resultados demostraron que la actividad aumenta en un 18%.

Analizando los resultados del reactor batch, se decidió usar el catalizador W12 en el reactor continuo, ya que se demostró que en pequeñas proporciones el molibdeno no aumenta considerablemente la actividad. Por otra parte, para mejorar la actividad, se trituró el pellet en fracciones de 0.25 mm como propuesta de tamaño de partícula, ya que si la fracción es demasiado pequeña, al momento de operar el reactor la corriente de alimentación puede arrastrar el catalizador.

Para las pruebas en el reactor continuo fue utilizado 1 g de catalizador y el flujo de alimentación fue de 0.5 ml/min de una mezcla reactiva que contenía DBT disuelto en acetonitrilo y el agente oxidante. Se obtuvieron conversiones de 80% en estado estacionario. El aumento en la conversión se debe a que hay mayor cantidad de catalizador

Una vez realizadas las pruebas a dos fases en el reactor continuo, se hicieron pruebas a tres fases en el mismo reactor, ésta vez se utilizaron las tres moléculas de interés: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, las cuales fueron disueltas en decano (fase diesel). Mientras que la fase orgánica (acetonitrilo) contenía el agente oxidante. En esta reacción ocurren dos fenómenos: la extracción de DBTs a la fase orgánica y la oxidación de los mismos a su sulfona correspondiente. Debido a que el mínimo flujo permisible de las bombas es 0.5 ml/min, se alimentó un flujo total de 1 ml/min (2 bombas en operación).

Los resultados obtenidos muestran que hay una buena remoción de DBTs con el disolvente de extracción, aproximadamente 90% para el DBT, 70% para el 4-MDBT y 50-60% para el 4,6-DMDBT. Por su parte, la conversión a la sulfona correspondiente fue de 70% para el DBT, 55% para el 4-MDBT y 40% para el 4,6-DMDBT. Los valores de conversión de los DBTs son menores que los obtenidos a 2 fases debido a que el flujo es mayor. Finalmente, se observa que la conversión de DBTs está correlacionada con la remoción de los mismos, existiendo un equilibrio de extracción-conversión.

CONCLUSIONES

No es recomendable utilizar catalizadores bimetálicos de tungsteno y molibdeno, ya que el molibdeno no causa una mejora en la actividad del catalizador, es posible que incluso al ser preparado por impregnación incipiente, se formen aglomeraciones en la superficie del soporte. La mejor opción es utilizar catalizadores monometálicos de tungsteno.

El mejor catalizador utilizado en un reactor continuo a dos y tres fases es el W12 el cual contiene 12% en peso de tungsteno, con este catalizador es posible remover y oxidar los DBTs, obteniendo conversiones de hasta 75% para el DBT y 40% para el compuesto de azufre más refractario (4,6-DMDBT) con tiempos de residencia altos. Durante el tiempo de las prueba (38 hrs) no hay evidencia de desactivación del catalizador, sin embargo, es conveniente realizar estudios posteriores de la desactivación de los catalizadores de tungsteno en ODS.

Por otra parte, el método de preparación (impregnación incipiente) no es el mejor para este tipo de catalizadores, ya que durante la maduración del catalizador es difícil llegar hasta el fondo de los poros del soporte en los pellets. Esto se infiere a partir de que durante la caracterización de los catalizadores se encontró que no hay una distribución uniforme de la fase activa en el pellet catalítico. Es recomendable utilizar otros métodos de preparación u otro tipo de soportes para futuros estudios.

Los catalizadores bimetálicos originalmente planteados no fueron utilizados para el reactor continuo a dos y tres fases debido a que no presentaban una buena actividad en el reactor por lotes, por lo que es mejor utilizar un catalizador monometálico de tungsteno, ya que en las pruebas en el reactor por lotes demostró que no hay una diferencia considerable si se agrega molibdeno como fase activa.

El catalizador es preparado en forma de pellet, pero para su uso en la reacción, debe ser dividido en fracciones de aproximadamente 0.25 mm, ya que el pellet entero es demasiado grande para permitir la transferencia de masa en fase líquida, sin embargo, no se hizo un estudio para conocer si este tamaño de partícula es el mejor. La conversión de DBTs puede mejorarse partiendo los pellets en fracciones más pequeñas, aumentando la posibilidad de adsorción de los reactivos con la fase activa del catalizador.

Una variable importante durante el proceso de desulfuración oxidativa es el flujo de alimentación, por lo que es recomendable para futuras investigaciones, el uso de bombas que permitan tener un mayor control del flujo en la corriente de alimentación, ya que el sistema es muy sensible a pequeñas perturbaciones en el flujo.

Referencias

Azam Akbari, Mohammadreza Omidkhan, Jafar Toufighi Darian (2012). Preparation and Characterization of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for Oxidative Desulfurization of Diesel using H_2O_2 : Effect of Drying Method and Mo Loading. *World Academy of Science, Engineering and Technology*; 67, 328-331.

Babich I. V., Moulijn J. A. (2003). Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil refinery Streams: A Review. *Fuel*; 82, 607-631.

Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez M.C., Perez-Presas P. y Fierro J.L.G (2010). Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*; 85 (7), 879-890.

Cedeño Caero L. (2012). Catalizadores para Hidrotratamiento Soportados en Alúmina y Titania: Preparación, Caracterización y Activación. *Editorial Académica Española*; 48-55.

Estrada Estrada J., Hernández Santoyo J., Ontiveros Montesinos J. A., Rodríguez Bolaños F., Jaime Buenrostro E. Y., Ubaldo Higuera A. (2013). Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2013-2027. *Secretaría de Energía*; 129-146

Gatan Ron, Barger Paul y Gembicki Visnj (2004). Oxidative Desulfurization: a New Technology for ULSD. *Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*; 49 (2), 577-579

Gomez Bernal H., Cedeño Caero L. (2005). Solvent Effects During Oxidation-Extraction Desulfurization Process of Aromatic Sulfur Compounds from Fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*; 3, A28.

Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhetshev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M. (2011). Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*; 53 (3), 199-255.

López Cordero R., Lázaro J., Fierro J. L.G., López Agudo A. (1988). Influencia de la Preparación Sobre los Perfiles RTP y Actividad para HDS de Catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis*; 3, 563-570

Maity S.K., Ancheyta J., Alonso F. & Rayo P. (2013). Hydrodesulfurization Activity of Used Hydrotreating Catalysts. *Fuel Processing Technology*; 106, 453-459.

Ortega García F., Vega Merino P., Pasaflores Terrazas H. (2006). Una Alternativa para Producir Diesel de Ultra-Bajo Azufre. *Tecnología Ciencia y Educación (IMIQ)*; 21(2), 115-119.

Ramirez Verduzco L. F., Torres García E., Gómez Quintana R., González Peña V., Murrieta Guevara F. (2004). Desulfurization of Diesel by Oxidation/Extraction Scheme: Influence of the Extraction Solvent. *Catalysis Today*; 98, 289-294.

Rodriguez-Gattorno G., Galano A., Torres-García E. (2009). Surface Acid–Basic Properties of $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ and Catalytic Efficiency in Oxidative Desulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental*; 92, 1-8.

Silverman Debra T., Samanic Claudine M., Lubin Jay H., Blair Aaron E., Stewart Patricia A., Vermeulen Roel. (2012). The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested Case–Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust. *J Natl Cancer Inst*; 104, 1–14.

Song C. (2003). An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel. *Catalysis Today*; 86, 211-263.

Wan Azelee W. A., Rusmidah A., Abdul Aziz A. K., Wan Nur A.W.N. (2012). Effect of Transition Metal Oxides Catalysts on Oxidative Desulfurization of Model Diesel. *Fuel Processing Technology*; 101, 78-84.

Apéndice I.

Preparación de catalizadores

La metodología de preparación de los catalizadores preparados para este trabajo se describe a continuación:

Se mide el volumen que pueden absorber los poros del soporte. Esto se hace por medio de una jeringa con un volumen conocido. Es recomendable pesar 0.5g de soporte seco, se coloca en un recipiente y se impregna gota a gota con la jeringa hasta que la superficie del soporte se ve ligeramente húmeda, después se debe esperar de 30 a 40 segundos para ver si se seca la superficie del soporte, si esto sucede, debe agregarse una gota más y así sucesivamente hasta que la superficie del soporte permanezca húmeda. Finalmente se toma el valor del volumen total utilizado y se divide entre el peso del catalizador, así es posible conocer la cantidad de líquido que absorbe el soporte en ml/g.

Una vez conocida la cantidad de líquido permisible en los poros del soporte, se pesa la cantidad necesaria de sal precursora para preparar el catalizador y se disuelve en un volumen de agua que corresponda a la cantidad deseada de soporte para preparar el catalizador

Por ejemplo: preparar 3g de catalizador 4% en peso de W en soporte de alúmina

Para calcular el contenido necesario de W para cumplir con lo anterior, se utiliza la siguiente ecuación:

$$4 \% = \frac{x \text{ g } W}{1 \text{ g } \text{ cat } + x \text{ g } W} \times 100$$

Resolviendo la ecuación se conoce la cantidad de tungsteno necesaria, misma que se puede relacionar con la contenida en la sal precursora

Una vez hecho el cálculo, se debe disolver la sal precursora previamente pesada, en la cantidad de disolvente calculado. Disuelta la sal, se debe impregnar al soporte por medio de una microjeringa. La impregnación debe hacerse gota por gota y cuidando de que sea lo más homogénea posible.

Finalmente se deja reposar por 24 horas para permitir que la solución penetre hasta el fondo de los poros. Posteriormente se elimina el agua por medio del secado a 120 °C por 24 horas y finalmente se calcina a 500 °C por 6 horas.

Para la serie de catalizadores simultaneos (W_{Mo}.5Sm, W_{Mo}Sm y W_{Mo}2Sm) se disuelven las dos sales precursoras en el volumen de agua correspondiente al volumen de los poros. Mientras que para la serie de catalizadores consecutivos por primera impregnación de tungsteno (W_{Mo}.5Cs, W_{Mo}Cs y W_{Mo}2Cs) y primera impregnación de molibdeno (Mo_W.5Cs, Mo_WCs y Mo_W2Cs) se hicieron soluciones por separado, primero una que contuviera disuelta la sal precursora de W o Mo en el volumen correspondiente a los poros del soporte, dejándose madurar, secar y calcinar para repetir el procedimiento con la solución de la segunda sal precursora.

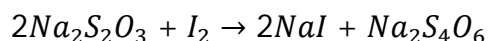
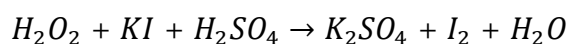
Apéndice II.

Yodometría

La yodometría sirve como análisis cuantitativo de un agente oxidante, este método es utilizado en este trabajo para conocer la cantidad de peróxido de hidrógeno durante la reacción.

Este método es una titulación indirecta, ya que inicialmente el agente oxidante reacciona con yoduro de potasio en un medio ácido (ácido sulfúrico) para obtener yodo. El yodo resultante se titula con una solución de tiosulfato de sodio.

Las reacciones son las siguientes:



Las muestras tomadas a la salida del reactor se agregan a un matraz que contiene 20 ml de H_2SO_4 y 2.5 ml de una solución de KI. En este punto es donde se produce el I_2 , posteriormente para conocer la cantidad de I_2 y por tanto la concentración de H_2O_2 , se agrega una pequeña cantidad de heptamolibdato de amonio como indicador, y se titula agregando gota a gota una solución de tiosulfato de sodio por medio de una bureta. Por último, para asegurarse que la titulación ha concluido, se agregan unas gotas de almidón en fase acuosa, si el contenido del matraz se torna azul se sigue titulando hasta lograr una solución transparente.

Las soluciones preparadas para la yodometría son:

H_2SO_4 : Solución 1:20 v/v, se preparó en un matraz aforado de 1 litro agregando 50 ml de ácido sulfúrico y aforando hasta un litro

Yoduro de potasio (KI) 0.24M: En un matraz aforado de 100 ml se agregan 4 g de KI sólido y se afora.

Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.013M: Se hierve 1 litro de agua con la finalidad de eliminar el gas carbónico. Una vez que el agua se enfría, se agregan 952.4 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y 0.1 g de Na_2CO_3 anhidro. Finalizada la disolución, se guarda en un frasco ámbar para evitar la descomposición debida a la luz.