



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DESULFURACIÓN OXIDATIVA EN UN PROCESO CONTINUO CON
CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARCIALMENTE REDUCIDOS.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTA:
IBAÑEZ JIMENEZ MIZAEEL

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2017





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

Vocal: LUIS CEDEÑO CAERO

Secretario: HUGO ORTIZ MORENO

1er suplente: MIGUEL ANGEL PIMENTEL ALARCON

2do suplente: HECTOR JAVIER MARTINEZ GRIMALDO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de investigación en catálisis, UNICAT, laboratorio 225, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

LUIS CEDEÑO CAERO

SUSTENTANTE:

IBÁÑEZ JIMÉNEZ MIZAEEL

ÍNDICE

Capítulo I	1
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo II	5
GENERALIDADES	5
2.1 Contaminación atmosférica.	5
2.1.2 Efectos a la salud.	6
2.2 Procesos de desulfuración.	7
2.2.1 Desulfuración oxidativa	9
2.3 Catalizadores.	13
2.3.1 Material catalítico.	13
2.3.2 Efectos del soporte.	14
2.3.3 Características del catalizador.	14
2.3.4. Catalizadores bimetálicos.	14
2.4 Efecto de compuestos nitrogenados en la reacción de ODS.	15
2.5. Objetivos.	16
Capítulo III	17
DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
3.1 Síntesis de los catalizadores	17
3.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR).	19
3.1.5 Preparación del catalizador (WV/Al ₂ O ₃) oxidado.	20
3.2 Pruebas de actividad	20
3.2.1 Preparación de mezcla reactiva.	21
3.3 Reactor por lotes.	21
3.4 Pruebas en un reactor a flujo continuo.	23
3.4.1 Reacción a dos fases.	24
3.4.2 Reacción a tres fases.	24

3.5 Tratamiento de residuos de las pruebas de ODS.	25
Capítulo IV	26
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
4.1 Reducción a temperatura programada.	26
4.2 Reactor por lotes.	29
4.2.1 Pruebas con WVs2.....	30
4.2.2 Prueba en reactor por lotes con (WV/Al ₂ O ₃ exp).	32
4.2.3 Prueba con WV/Al ₂ O ₃ red.....	34
4.3 Coeficientes cinéticos de pseudo-primer orden en el reactor por lotes.	36
4.4 Resultados de las pruebas en el reactor por lotes.	38
4.5 Pruebas en un reactor de flujo continuo.	39
4.5.5 Efecto del flujo en un reactor continuo a dos fases.....	45
4.5.6. Pruebas de actividad en un reactor continuo a tres fases.....	46
4.6 Parámetros cinéticos en la reacción de ODS.	51
Conclusiones	54
Referencias	57
Apéndice I.....	61
Características de los reactivos.....	61
Apéndice II.....	63
Yodometría.....	63
Apéndice III.....	66
Análisis TPR.....	66
Apéndice IV.	68
Cálculo de las constantes cinéticas.....	68
Apéndice V	71
Cromatografía de gases.....	71

Índice de tablas

Índice de tablas

Tabla 1.1. Contenido de azufre para el diésel y la gasolina según la NOM-EM-005-CRE-2015, especificaciones de calidad de los petrolíferos.....	Página 2
Tabla 4.1.1 Contenido teórico y experimental de W y V para el catalizador WV/Al ₂ O ₃	Página 29
Tabla 4.2.1 Características de los catalizadores usados en las reacciones de ODS en un sistema por lotes.....	Página 30
Tabla 4.2.2 Coeficientes cinéticos para los diferentes catalizadores a 60°C.....	Página 36
Tabla 4.6.2 Comparación de coeficientes cinéticos para la reacción de ODS.....	Página 53

Índice de figuras

Índice de figuras

Figura 2.1 diferentes efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud.....	Página 7
Figura 2.2 tecnologías de desulfuración, clasificadas según la naturaleza del proceso de remoción de azufre.....	Página 8
Figura 2.3 Oxidación de compuestos dibenzotiofénicos con peróxido de hidrógeno a sus respectivas sulfonas.....	Página 10
Figura 3.1. Reactor por lotes para el sistema ODS.....	Página 22
Figura 3.2. Reactor continuo para el sistema ODS.....	Página 23
Figura 3.3. Esquema reacción de ODS para 4,6-DMDBT a tres fases.....	Página 25
Figura 4.1.1 Reducción del patrón primario Ag_2O	Página 27
Figura 4.1.2 Termograma del catalizador WV/Al_2O_3 . En donde (---) es T Max de reducción del V y (—) es la T Max para W.....	Página 28
Figura 4.2.1. Conversión de DBT's en función del tiempo con WVs_2	Página 31
Figura 4.2.2. Producción de sulfonas en función del tiempo con WVs_2	Página 31
Figura 4.2.3. Conversión de DBT's en reactor por lotes con (WV/Al_2O_3 exp).....	Página 32
Figura 4.2.4. Producción de sulfonas en reactor por lotes con (WV/Al_2O_3 exp).....	Página 32
Figura 4.2.5. Relación O/S en reactor por lotes con (WV/Al_2O_3 exp).....	Página 33
Figura 4.2.6 Conversión de DBT's con WV/Al_2O_3 red.....	Página 34
Figura 4.2.7. Producción de sulfonas con WV/Al_2O_3 red.....	Página 35
Figura 4.2.8 Relación O/S para la reacción con WV/Al_2O_3 red.....	Página 35
Figura 4.2.9 Comparación de conversiones de 4,6-DMDBT para los catalizadores estudiados.....	Página 38
Figura 4.5.1. Conversión de DBT en un reactor de flujo continuo usando el catalizador WV/Al_2O_3 reducido.....	Página 40
Figura 4.5.2 Conversión de DBT para los catalizadores WV/Al_2O_3 red (●) y WVs_2 (■).....	Página 41
Figura 4.5.3 Producción de sulfonas para los catalizadores WV/Al_2O_3 red (●) y WVs_2 (■).....	Página 41
Figura 4.5.4 Conversión de DBT en función del tiempo para pruebas de ODS en un reactor continuo a dos fases con WV/Al_2O_3 red.....	Página 42
Figura 4.5.5. Producción de DBT sulfonas en función del tiempo para pruebas de ODS en un reactor continuo a dos fases con WV/Al_2O_3 red.....	Página 43

Índice de figuras

- Figura 4.5.6 Conversión de DBT en función del tiempo con WV/Al_2O_3 red a diferentes temperaturas en un reactor continuo: 60°C (●), 40°C (◆) y 30 °C (▲).....Página 44
- Figura 4.5.7 Producción de sulfonas en un reactor continuo con WV/Al_2O_3 red a diferentes temperaturas: 60°C (●),40°C (◆) y 30 °C (▲).....Página 44
- Figura 4.5.8 conversión de DBT's a 30°C a diferentes tiempos de residencia: DBT (●), 4-MDBT (■) y 4,6-DMDBT (▲) con WV/Al_2O_3 red.....Página 45
- Figura 4.5.9 Producción de sulfonas a diferentes tiempos de residencia y 30°C con WV/Al_2O_3 red: DBT (●), 4-MDBT (■) y 4,6-DMDBT (▲).....Página 46
- Figura 4.5.10 Conversión de DBT's en un sistema de tres fases a diferente temperatura con WV/Al_2O_3 red: DBT (●), 4-MDBT (■) y 4,6-DMDBT (▲).....Página 47
- Figura 4.5.11 Producción de sulfonas en un sistema de tres fases a diferente temperatura con WV/Al_2O_3 red: DBT (●), 4-MDBT (■) y 4,6-DMDBT (▲).....Página 48
- Figura 4.5.12 Remoción de DBT en reactor de flujo continuo a tres fases. DBT (●), 4-MDBT (■) y 4,6-DMDBT (▲).....Página 49
- Figura 4.5.13. Conversión de DBT a diferente relación molar O/S donde la relación con valor igual a 3 se representa con (■) y el valor igual a 6 con (●).....Página 50
- Figura 4.5.14. Producción de sulfonas a diferente relación molar O/S donde la relación con valor igual 3 se representa con (■) y el valor igual a 6 con (●).....Página 50
- Figura 4.5.15. Remoción de DBT a diferente relación molar O/S donde la relación con valor igual 3 se representa con (■) y el valor igual a 6 con (●).....Página 51
- Figura 4.6.1. Valores de k para ODS a 80°C y usando como agente oxidante TBHP. DBT (●), 4-MDBT (■), 4,6-DMDBT(▲).....Página 52
- Figura 4.6.2 Coeficientes cinéticos para los compuestos azufrados a 30°C con WV/Al_2O_3 red. DBT (●), 4-MDBT (■), 4,6-DMDBT(▲).....Página 52
- Figura IV.1 Representación gráfica de una cinética de primer orden.....Página 70
- Figura V.1 Cromatograma de mezcla reactiva (diésel modelo).....Página 72
- Figura V.2 Cromatograma de una muestra de reacción a 2 fases.....Página 73

Abreviaturas

Abreviaturas.

CFC	Clorofluorocarbonos
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO ₂	Sulfona de Dibenzotiofeno
E	Extracción
FID	Detector de ionización de flama
HDS	Hidrodesulfuración
MeCN	Acetonitrilo
Mo	Molibdeno
MR	Mezcla reactiva
NOM	Norma oficial mexicana
O/S	Relación molar oxígeno-azufre
ODS	Desulfuración oxidativa
OMS	Organización mundial de la salud
P	Producción
ppm	Partes por millón
R	Remoción total
S	Azufre
SEMARNAT	Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales
TDC	Detector de conductividad térmica
THP	Terbutil hidroperóxido
TPR	Reducción a temperatura programada
V	Vanadio
W	Tungsteno
4-MDBT	4-Metildibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

La problemática de calidad del aire aumenta día con día, debido a que la quema de combustibles fósiles es cada vez más alta. Es por este motivo que las normas exigen una regulación en el contenido de azufre para dichos combustibles, con el fin de disminuir la cantidad de contaminantes presentes en el aire y así evitar fenómenos que perjudican el medio ambiente como lo es la lluvia ácida.

El azufre presente en los combustibles para transporte es la mayor fuente de contaminación ambiental, debido a la emisión de SO_x. En la industria de la refinación del petróleo, la hidrosulfuración (HDS) catalítica es el proceso utilizado actualmente para reducir el contenido de los compuestos organoazufrados en los productos como el diésel y la gasolina. Pero su principal desventaja está en la utilización de hidrógeno a elevadas presiones para favorecer la estabilidad del catalizador. Otra problemática de la HDS, está relacionada con el tipo y cantidad de compuestos poliaromáticos de azufre como el DBT y los DBT alquil substituidos. Estos últimos son muy poco reactivos en HDS debido al impedimento estérico de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6. [Song C., 2003]. Por lo que difícilmente se alcanzan ultra bajos niveles de S. Asimismo los niveles de azufre presente en los combustibles líquidos, particularmente diésel y gasolina, son suficientemente altos para disminuir la actividad y tiempo de vida de los catalizadores utilizados para su obtención [Álvarez y col., 2012].

En México está vigente la norma oficial mexicana NOM-EM-005-CRE-2015, sobre especificaciones de calidad de los combustibles para transporte. En donde se especifica que el contenido máximo de azufre en el diésel debe ser de 15ppm. En la tabla 1.1 se muestran los valores de contenido de azufre los combustibles.

Tabla 1.1. Contenido de azufre para el diésel y la gasolina según la NOM-EM-005-CRE-2015, especificaciones de calidad de los petrolíferos.

	Contenido de azufre (ppm)	
	ZMVM, ZMG,ZMM	Resto del país
DIÉSEL	15	500 máx.
Gasolina Regular	30 promedio- 80 máx.	30 promedio- 80 máx. (a partir del 31 de enero de 2016)
Gasolina Premium	30promedio- 80 máx.	30 promedio- 80 máx.

ZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México. ZMG: Zona Metropolitana de Guadalajara. ZMM: Zona Metropolitana de Monterrey.

Para lograr una desulfuración profunda de los combustibles se propone como una alternativa realizar la desulfuración oxidativa (ODS) posteriormente al proceso de HDS, para alcanzar las bajas concentraciones de S requeridos. La ODS presenta grandes ventajas, dado que opera a condiciones suaves de temperatura y presión, y no requiere de hidrógeno. En este proceso los compuestos benzotiofénicos se oxidan fácilmente a sus correspondientes sulfonas, con agentes oxidantes como: peroxiácidos, alquil hidroperóxido y H_2O_2 , siendo el peróxido de hidrógeno el más utilizado. Esta reacción puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como el W, Mo y V (Smith M., 1994).

En este trabajo se analizaron las variables que influyen en la oxidación y extracción de los compuestos dibenzotiofénicos que están presentes en una mezcla modelo de diésel, en un reactor por lotes y en uno de flujo continuo. Las variables que se involucran en el proceso de ODS son la preparación, contenido y

tamaño de partícula del catalizador, tipo y cantidad de agente oxidante, entre otras que con el avance de este trabajo se irán detallando.

La reacción de ODS en el sistema por lotes se hizo para analizar qué tipo de catalizador resultaba ser el más activo. Para posteriormente utilizarlo en el proceso continuo. Las variables a estudiar fueron el tamaño de partícula y el tratamiento previo de reducciones y oxidaciones durante la preparación del catalizador. Una vez que se analizaron estas variables se utilizó el catalizador con mayor actividad en el reactor de flujo continuo.

En el sistema reactivo por lotes y en el de flujo continuo se utilizó acetonitrilo como disolvente de extracción, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante y un catalizador bimetalico de tungsteno y vanadio soportado en alúmina (WV/Al_2O_3), dicho catalizador fue utilizado en su estado oxidado y también después de haber sido sometido a una reducción a temperatura programada, para obtener especies parcialmente reducidas de W y V.

En el sistema por lotes se estudió la reacción de ODS para el dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En el sistema de flujo continuo la mayoría de los experimentos se hizo únicamente con DBT, sin embargo, en las pruebas donde se cambiaron las condiciones de operación era importante conocer el comportamiento de los tres compuestos azufrados, por lo que fue necesario hacer pruebas con una MR que los contuviera.

Las variables estudiadas en el sistema de flujo continuo fueron: la temperatura de operación, la cantidad de agente oxidante, la presencia del agente extractor y el flujo de operación.

Todas las muestras de la reacción de ODS fueron analizadas por cromatografía gases con el objetivo de observar la evolución de los compuestos dibenzotiofenicos y sus respectivas sulfonas. Por otra parte se hicieron yodometrías para evaluar el contenido de H_2O_2 durante la reacción.

En el capítulo II del presente trabajo (Generalidades) se expone la teoría que respalda la experimentación que se realizó y que permite un mejor entendimiento de todo el trabajo realizado. Incluye también los objetivos para este proyecto.

En el capítulo III (Desarrollo experimental) se hace una descripción de los equipos y experimentos realizados según la variable a estudiar. El análisis de los experimentos realizados se presenta en el capítulo IV (Resultados y discusión) y finalmente en “Conclusiones” se resumieron los resultados de todo el trabajo experimental. Además se incluyen algunos apéndices con los cuales se pretende detallar el uso de las técnicas utilizadas para su análisis, como características de los reactivos, yodometría, análisis TPR y el cálculo de constantes cinéticas.

Capítulo II

GENERALIDADES

En este capítulo se hace una breve descripción de la problemática que representa la contaminación atmosférica, los factores involucrados que han llevado a la búsqueda de nuevos procesos de desulfuración, ya sea por la modificación en sus características y/o su alcance. También se mencionan algunos antecedentes de este trabajo.

2.1 Contaminación atmosférica.

La contaminación atmosférica es la presencia en la atmósfera de sustancias en una cantidad que implique molestias o riesgo para la salud de los seres vivos.

La contaminación no solo es a causa de las emisiones producidas por el uso de combustibles fósiles y/o procesos desarrollados por el hombre, ésta también puede ocurrir por causas naturales, como son las erupciones volcánicas, los incendios forestales o la actividad de algunos seres vivos. Sin embargo, la contaminación actual que tiende a ser la que presenta más efectos en la salud de los seres vivos, se debe a las actividades del ser humano, sobre todo a los procesos industriales y a la quema de combustibles fósiles.

Los principales contaminantes que influyen directamente en la calidad del aire son gases nocivos como óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x), el amoníaco (NH_3), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) y los clorofluorocarbonos (CFC). Este tipo de contaminantes actualmente están en la atmósfera a altas concentraciones causando daños a la salud de la población.

2.1.2 Efectos a la salud.

Son muchos los efectos que la contaminación atmosférica puede ejercer sobre la salud de las personas. La contaminación atmosférica aumenta el riesgo de padecer enfermedades respiratorias agudas, como la neumonía, y crónicas, como el cáncer de pulmón y las enfermedades cardiovasculares. Los efectos más graves se producen en las personas que ya están enfermas.

Según datos de la OMS, en el mundo suman 1.3 millones de personas que mueren en un año a causa de la contaminación atmosférica urbana, más del 50% de estas defunciones ocurren en los países en desarrollo.

Los principales efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud van desde alteraciones de la función pulmonar y problemas cardíacos hasta un aumento de ingresos hospitalarios y número de defunciones, especialmente por causas respiratorias y cardiovasculares.

El efecto de la contaminación atmosférica mantiene un comportamiento, tanto en la gravedad de sus consecuencias como en la población afectada (figura 2.1). Así, a medida que los efectos son menos graves, el porcentaje de población afectada es mayor.



Figura 2.1 diferentes efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud [Ballester y col., 2010].

2.2 Procesos de desulfuración.

La contaminación atmosférica y las enfermedades ligadas a ésta, así como las nuevas regulaciones ambientales en cuanto al contenido de S en combustibles han motivado la búsqueda de métodos alternativos para la eliminación de los compuestos azufrados.

Existen varios procesos de desulfuración y estos pueden clasificarse por el destino de los compuestos orgánicos de azufre durante la desulfuración, el rol del hidrógeno o de la naturaleza del proceso utilizado ya sea físico y/o químico. También los procesos de desulfuración pueden clasificarse en función de la naturaleza del proceso físico-químico, utilizado para la eliminación de azufre. La Figura 2.2 muestra algunos procesos de desulfuración [Babich y col., 2003].

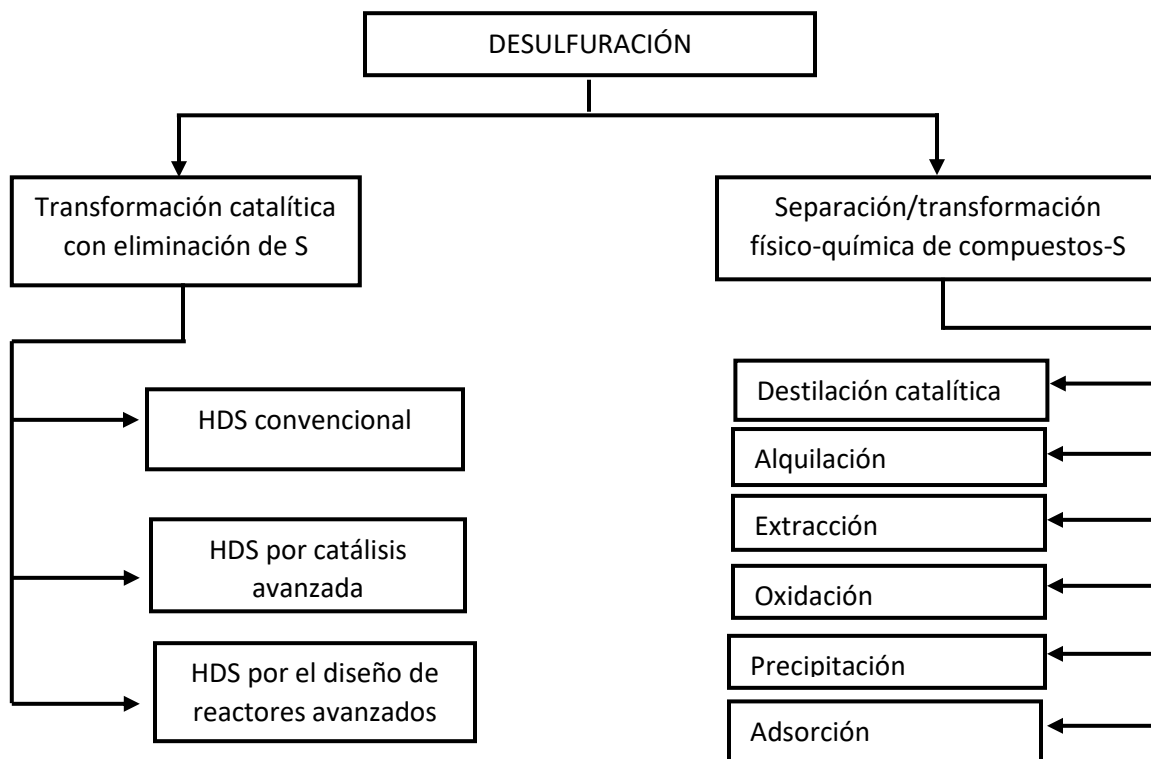


Figura 2.2 tecnologías de desulfuración, clasificadas según la naturaleza del proceso de remoción de azufre.

Aunque la HDS es el método actualmente usado para la eliminación de azufre de los combustibles; existen diferentes procesos que sirven como alternativa de este proceso con el fin de complementarlo. Dichos procesos evitan las costosas y difíciles modificaciones a las condiciones de operación obteniendo así mejores resultados de desulfuración a condiciones menos severas.

Tecnologías alternativas o complementarias al proceso de hidrodesulfuración (HDS) convencional han sido estudiadas con gran interés, principalmente porque el capital de inversión para renovar las unidades de HDS es muy alto comparado con procesos de desulfuración no convencionales, por ejemplo el proceso de desulfuración oxidativa (ODS) (Ismagilov y col., 2011). La ODS es un proceso que puede remover azufre hasta contenidos menores de 10 ppm y tiene un uso potencial debido a que los compuestos más refractarios en HDS (dibenzotiofeno y sus alquilsustituidos) son los más reactivos en el proceso de ODS a condiciones menos severas de operación; como son, temperaturas

menores a 100 °C y presión atmosférica [Song, 2003; Anisimov y col., 2009; Campos-Martín y col., 2010; Qian E., 2008].

2.2.1 Desulfuración oxidativa

La desulfuración oxidativa (ODS) es un proceso catalítico en donde los compuestos organoazufrados contenidos en los combustibles son convertidos a sus correspondientes sulfonas mediante el uso de diversos agentes oxidantes. El tratamiento continua con una destilación, extracción o adsorción para recuperar el azufre orgánico en forma de sulfonas [Funakoshi y col. 1998; Aida y col., 2000].

En este proceso los compuestos benzotiofénicos se oxidan fácilmente a su correspondiente sulfona, con ayuda de un agente oxidante, siendo el peróxido de hidrógeno el más utilizado. Esta reacción puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como el W, Mo y V (Smith M., 1994).

El proceso de ODS de compuestos benzotiofénicos, en presencia de un disolvente de extracción y con un catalizador sólido, se lleva a cabo en dos pasos básicamente (Gómez y col., 2005); primero los compuestos de azufre son extraídos y posteriormente oxidados a su respectiva sulfona.

En la oxidación, el azufre divalente de los compuestos azufrados puede oxidarse por adición electrofílica de los átomos de oxígeno dando lugar al azufre hexavalente de las sulfonas. Generalmente la oxidación de los dibenzotiofenos se considera como una reacción consecutiva ya que los compuestos azufrados forman sulfóxidos y posteriormente las sulfonas. En este trabajo los compuestos azufrados que se utilizaron fue el DBT, 4-MDBT y el 4,6-DMDBT y sus reacciones de oxidación se muestran en la figura 2.3.

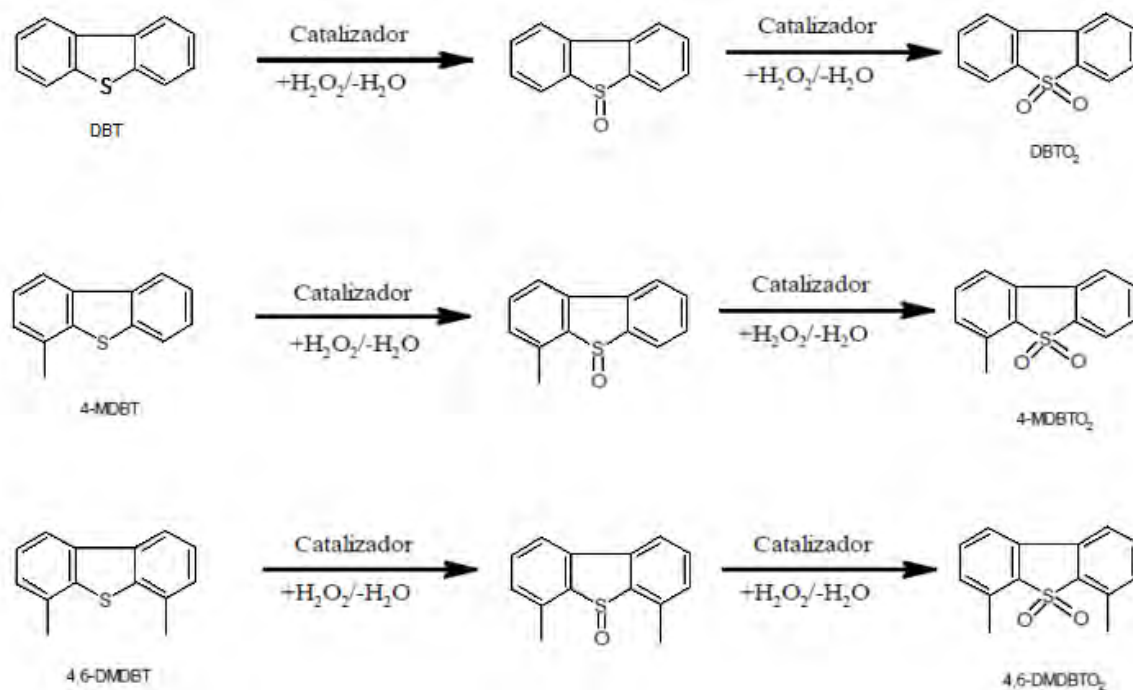


Figura 2.3 Oxidación de compuestos dibenzotiofénicos con peróxido de hidrógeno a sus respectivas sulfonas.

Un mol de H_2O_2 al descomponerse libera solamente un átomo de oxígeno reactivo y el DBT requiere de dos átomos de oxígeno para formar la sulfona, por lo tanto la relación estequiométrica entre el oxígeno y el azufre (O/S), es de 2. Cedeño y col. (2005) reportan que la relación O/S óptima es de 6, con este exceso de peróxido se asegura que la relación siempre sea mayor a dos, debido a que en la reacción el peróxido se pierde por descomposición térmica. Por otra parte, un exceso de peróxido en la reacción puede tener resultados negativos, debido a que en la reacción de ODS el peróxido de hidrógeno se descompone formando agua y oxígeno, por lo que la remoción total puede ser afectada por un cambio en la polaridad del disolvente, debido a la presencia de agua o también por una inhibición debida al carácter hidrofílico del catalizador. [Becerra-Hernandez y col, 2006].

Los procesos de oxidación y extracción de los compuestos organoazufrados pueden ocurrir simultáneamente, aunque también hay posibilidad de que los compuestos se extraigan a la fase del disolvente polar y luego sean oxidados. Se ha reportado que no se da la oxidación de los compuestos organoazufrados si no han sido extraídos a la fase del disolvente [Gómez y col., 2005]. Por lo que es claro que un factor importante en la reacción de ODS es la selección del disolvente de extracción para asegurar una buena oxidación y/o una mejor extracción. En un estudio realizado por Gómez y col., [2005] se obtuvo que de los disolventes con los que se trabajó el acetonitrilo y butirolactona son los mejores para el proceso. Aunque en ambos la remoción de compuestos azufrados fue similar, con acetonitrilo se obtuvo una mayor oxidación a sulfonas y con butirolactona una mayor extracción, por lo que dependiendo de la etapa que se quiera favorecer en la reacción de ODS se escogerá el disolvente de extracción.

La selección del agente oxidante y el catalizador también es un factor importante debido a que son factores fundamentales para la oxidación; el oxidante reacciona con los compuestos azufrados en la fase del solvente extractor dando como resultado las sulfonas. La función del catalizador es mejorar la cinética de la reacción ofreciendo sitios activos en los cuales la oxidación de los compuestos dibenzotiofenicos ocurra de forma eficiente.

Las sulfonas se encuentran en mayor cantidad en la fase del disolvente, mientras que los compuestos azufrados en ambas fases. Lo que nos lleva a definir tres conceptos fundamentales del proceso de ODS para determinar su eficiencia: remoción total, extracción y producción, conceptos que describen la cantidad de compuestos organoazufrados que se encuentran presentes en el combustible o en el disolvente.

La remoción total, (R), se define como la cantidad de compuestos de azufre que han sido removidos de la fase del combustible respecto a la cantidad inicial del compuesto dibenzotiofénico.

$$R = 1 - \frac{[DBTs]_{combustible,t}}{[DBTs]_{combustible,0}}$$

Donde $[DBTs]_{combustible,t}$ es el compuesto azufrado en el combustible al tiempo de muestreo t y $[DBTs]_{combustible,0}$ es la cantidad de compuesto azufrado en el combustible al tiempo inicial 0 .

En un sistema de tres fases (LLS) la extracción, (E), es la cantidad de compuestos organoazufrados que se extrajeron de la fase del combustible modelo a la del disolvente y que no fue oxidada.

$$E = \frac{[DBTs]_{disolvente,t}}{[DBTs]_{combustible,0}}$$

$[DBTs]_{disolvente,t}$ es la cantidad de compuestos azufrados presentes en el disolvente al tiempo de muestreo t .

Para evaluar la actividad del catalizador se definió la producción a sulfona, (P), como la cantidad de sulfonas provenientes de los compuestos organoazufrados, presentes en la fase del disolvente.

$$P = \frac{S_{disolvente,t}}{[DBTs]_{combustible,0}}$$

Donde $S_{disolvente,t}$ es la cantidad de sulfonas presentes en el disolvente al tiempo de muestreo t .

El proceso ODS presenta grandes ventajas sobre la HDS, dado que no requiere del consumo de hidrógeno, opera a condiciones suaves de temperatura (menor a 100°C) y presión atmosférica. Sin embargo, lo que pretende la ODS no es reemplazar a la HDS, sino complementarla, ya que los compuestos refractarios de la HDS son los más reactivos en la ODS [Otsuky y col. 2000]. Con estos procesos en conjunto es posible alcanzar un bajo contenido de compuestos organoazufrados en los combustibles.

2.3 Catalizadores.

La catálisis es un fenómeno extremadamente importante para la economía industrial moderna. Sin este fenómeno la vida no sería como la conocemos actualmente. Un ejemplo de su amplio uso es la adaptación de los convertidores catalíticos en los automóviles para la reducción de los contaminantes emitidos, aproximadamente el 90% de químicos y materiales son producidos usando catálisis. Actualmente se produce combustible por craqueo usando una vasta variedad de catalizadores.

Una definición simplificada de catálisis podría ser *“La catálisis es un proceso por el cual una reacción ocurre más rápido que en una reacción no catalizada, siendo la reacción acelerada por la presencia de un catalizador”* [Bowker, M. 1998].

A grandes rasgos un catalizador es un material que puede incrementar la rapidez de reacción sin ser consumido en el proceso. Un catalizador no aparece en la ecuación estequiométrica, sin embargo, está involucrado en la conversión y en la ley de rapidez cinética.

Para que un catalizador tenga una actividad alta requiere un amplio rango de propiedades. La preparación de un catalizador se basa principalmente en una correcta fase activa, la cual se ve reflejada en los parámetros cinéticos; sin ésta no sería posible un catalizador con un alto rendimiento catalítico. El éxito de un catalizador también depende de otras características como lo es: un área de superficie suficientemente elevada, longevidad, forma correcta y compatibilidad ambiental.

2.3.1 Material catalítico.

Los materiales más comunes usados para catalizadores son metales y varios tipos de óxidos. Los metales generalmente son materiales de muy alta energía superficial y son por lo tanto muy activos para algunas reacciones catalíticas.

Muchos de los catalizadores no son resistentes a la temperatura de operación, así que son usualmente preparados sobre un material de soporte,

usualmente alúmina o sílice. Esto ayuda a reducir la rapidez de sinterización, especialmente de partículas metálicas.

2.3.2 Efectos del soporte.

El soporte es necesario para dispersar la fase activa del catalizador y presentar grandes áreas activas. El área del soporte afecta la dispersión de la fase activa, que luego también tienden a tener una baja área superficial, si el soporte es de área pequeña.

2.3.3 Características del catalizador.

La principal característica de un catalizador es una gran área superficial, dicha característica está definida por la porosidad la cual se divide en:

- Macroporos poros >100 nm de diámetro
- Mesoporos 100nm > poros > 2 nm
- Microporos poros < 2 nm de diámetro

En los catalizadores con macroporos los métodos de impregnación incipiente se benefician, debido a que existe una eficiente penetración de los líquidos y un mejor flujo de reactivos hacia los poros más pequeños.

Los poros más pequeños son fundamentales para que el catalizador presente una alta área superficial. La mayoría de los catalizadores son mesoporos, con una gran variedad de tamaños de poro y morfologías.

2.3.4. Catalizadores bimetálicos.

Para el proceso de ODS es importante desarrollar un catalizador con características que favorezcan a dicho proceso, como la ODS es un proceso complementario a la HDS y sabiendo que los catalizadores que ya no son activos en HDS contienen metales como W, V, Mo, y Co entre otros óxidos de metales, es importante probar la actividad de catalizadores bimetálicos en la reacción.

Las propiedades de un metal u óxido usado en un catalizador pueden ser modificadas al mezclarlo con otro metal u óxido.

Los catalizadores de vanadio sobre diferentes soportes han mostrado una elevada conversión de compuestos azufrados del diésel y sus mezclas modelo [Cedeño y col 2009]. Dichos catalizadores han sido usados en pruebas de ODS para evaluar los efectos que provoca en la reacción. La eficiencia de los óxidos de vanadio soportados principalmente recae en la dispersión de la fase activa, la cual depende del óxido soportado y el método usado para la preparación del catalizador [Cedeño, 2006].

Actualmente los catalizadores de tungsteno tienen aplicaciones importantes en la industria petrolera, por ejemplo en la hidrosulfuración y en el craqueo catalítico de hidrocarburos. Estos catalizadores son muy eficaces para la oxidación de tioésteres a sulfóxidos y sulfonas utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. En los catalizadores soportados en alúmina la dispersión de la fase de tungsteno así como su estructura dependen de la carga de tungsteno y la temperatura de calcinación.

En este trabajo será probado un catalizador bimetalico soportado, el cual estará formado por vanadio y tungsteno. En estudios anteriores se ha demostrado que los óxidos de estos metales presentan una alta actividad. El rendimiento del catalizador bimetalico WV/Al_2O_3 presentó resultados altamente satisfactorios al observarse conversiones de DBT's y producción de sulfonas del 100% [Martínez, E. 2015].

2.4 Efecto de compuestos nitrogenados en la reacción de ODS.

En la reacción de ODS es importante el estudio del efecto de otros compuestos que puedan estar presentes en las fracciones de petróleo. Es común que las fracciones de crudo contengan compuestos nitrogenados por lo que resulta fundamental saber cómo es que estos compuestos afectan a dicho proceso.

Tanto en un proceso por lotes como en uno continuo, el orden de afectación de los compuestos nitrogenados presentes en la alimentación con la misma concentración de N es: Indol>quinolina>carbazol. Los compuestos nitrogenados no afectan ni la extracción de los compuestos dibenzotiofénicos, ni el

modo en que se desarrolla la reacción de ODS, pero si afectan la fase catalítica ya que estos compuestos se absorben en el catalizador disminuyendo los sitios activos disponibles para que los compuestos puedan reaccionar [Monsalvo, J., 2016].

2.5. Objetivos.

Objetivo General.

- Estudiar las variables que influyen en el proceso de desulfuración oxidativa en un sistema de flujo continuo. Variables como: la temperatura de operación, flujo de alimentación, y tamaño de partícula del catalizador.
- Determinar las condiciones de operación que benefician la reacción de desulfuración oxidativa en un reactor de flujo continuo.

Objetivos particulares.

- Evaluar la actividad de un catalizador bimetálico (de W, V soportado en alúmina), en su estado oxidado y reducido, en un sistema por lotes.
- Comparar la actividad de los catalizadores preparados por calcinación dinámica o con calcinación estática y evaluar el efecto del tamaño de partícula sobre la ODS en un sistema por lotes.
- Evaluar la reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos en un reactor continuo, variando las condiciones de operación y con el catalizador que presentó la mayor actividad en el sistema por lotes.
- Realizar pruebas a tres fases en un reactor continuo con el sistema diésel modelo-disolvente de extracción.

Capítulo III

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe a detalle la metodología, los materiales, equipos y reactivos que fueron esenciales para realizar este trabajo.

La parte experimental dio inicio con la preparación de dos catalizadores bimetalicos soportados, un catalizador en su estado oxidado fue preparado mediante una calcinación dinámica, mientras que el catalizador en su estado reducido se preparó a través una calcinación estática.

Estos catalizadores fueron sometidos a pruebas de actividad en dos tipos de reactores: por lotes y de flujo continuo. En ambos reactores se trabajó usando una mezcla modelo de diésel, un catalizador sólido, un disolvente extractor y un agente oxidante.

3.1 Síntesis de los catalizadores

Se prepararon dos catalizadores bimetalicos de W y V usando esferas de γ -alúmina (marca Sasol de 1.8 mm de diámetro, $S_g = 207 \text{ m}^2/\text{g}$) como soporte, las cuales fueron impregnadas con soluciones de metatungstato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{XH}_2\text{O}]$ 66.5 % marca Sigma-Aldrich] y metavanadato de amonio (NH_4VO_3 99 % marca Sigma-Aldrich). En un trabajo de tesis previo [Monsalvo, J., 2016] preparó un catalizador con 20% (P/P) de W en una sola impregnación incipiente, el catalizador resultante tuvo muy poca actividad además de que se desactivo en muy poco tiempo. Para evitar este resultado la preparación de los catalizadores se llevó a cabo en tres etapas: la primera etapa corresponde a la impregnación de la solución de metatungstato de amonio con el fin de obtener un catalizador con un contenido de 10% (P/P) de tungsteno ($\text{W}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$), la segunda etapa consistió en la impregnación de la misma sal al catalizador ($\text{W}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$) obteniendo así un catalizador con un contenido de 20% (P/P) de tungsteno

(W_{20}/Al_2O_3). La tercera y última etapa consistió en impregnar el catalizador (W_{20}/Al_2O_3) con la sal de metavanadato de amonio obteniendo así el catalizador WV/Al_2O_3 .

3.1.1 Preparación del catalizador con un contenido teórico de 10% de tungsteno soportado en alúmina. (W_{10}/Al_2O_3).

Se preparó una solución con 1.1 g de metatungstato de amonio disueltos en 3 mL de agua destilada.

Impregnación.

Mediante impregnación incipiente o volumen de poro, usando una micro jeringa graduada de 1 mL, se agregó lentamente la sal precursora de la fase activa al soporte de Al_2O_3 .

Maduración

El catalizador se deja madurar durante 6 horas, tiempo en el que la sal precursora de la fase activa, metatungstato de amonio, es penetrada en los poros del soporte.

Secado

Posteriormente se somete el soporte impregnado de la solución catalítica a una etapa de secado durante 12 horas a una temperatura promedio de $100^\circ C$.

Calcinación estática.

Finalmente el catalizador se calcina en una mufla a una temperatura de $500^\circ C$ durante 4 horas con una rampa de calentamiento de $5^\circ F$ por minuto. En esta etapa es donde ocurre la reacción de transformación de metatungstato de amonio a trióxido de tungsteno que corresponde a la fase activa del catalizador.

3.1.2 Preparación del catalizador con un contenido teórico de 20% de tungsteno soportado en alúmina (W_{20}/Al_2O_3).

El catalizador W_{10}/Al_2O_3 fue impregnado con una solución que se preparó con otro 1.1g de la sal precursora disueltos en 3 mL de agua destilada. Posteriormente este catalizador fue madurado, secado y calcinado de la misma forma que se describe en el punto 3.1.1.

3.1.3 Preparación del catalizador bimetálico con fase activa de trióxido de tungsteno y pentóxido de vanadio (WV/Al_2O_3).

El catalizador preparado anteriormente (W_{20}/Al_2O_3) fue impregnado por exceso de volumen con una solución que se preparó disolviendo 0.234g de metavanadato de amonio en 3 mL de agua, con el objetivo de tener 2 % (P/P) de vanadio, debido a que esta sal es poco soluble en agua se agregó poco a poco ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 99.5% marca Meyer) para aumentar la solubilidad de la sal, posteriormente el catalizador se dejó madurar por 6 horas.

El catalizador (W_{20}/Al_2O_3) impregnado con la solución de metavanadato fue secado en una estufa a 100°C por 12 horas y finalmente fue calcinado (calcinación estática) en una mufla a 500 °C con una rampa de calentamiento de 5°F por minuto donde ocurre la reducción del metavanadato de amonio a pentóxido de Vanadio (V_2O_5).

3.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR).

El catalizador (WV/Al_2O_3) fue sometido a una reducción a temperatura programada para obtener el catalizador (WV/Al_2O_3) red.

El análisis TPR nos permite tener información sobre el tipo y cantidad de especies reducibles que están presentes en el catalizador, su temperatura de reducción así como la interacción que existe entre el metal y el soporte.

Esta prueba de caracterización se realizó con un equipo que consiste de un reactor tubular de cuarzo en forma de U, donde se deposita el catalizador a reducir, un detector de conductividad térmica (TDC), un sistema programable de calentamiento y un agente reductor, el cual es una mezcla de H_2/Ar (H_2 70% - Ar 30% V/V).

El agente reductor se hizo fluir a través del reactor a 25 cm^3/min y a una rapidez de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta llegar a una temperatura de 900°C. Se utilizaron 0.255 g del catalizador WV/Al_2O_3 para realizar la prueba.

3.1.5 Preparación del catalizador (WV/Al₂O₃) oxidado.

Este catalizador fue preparado de la forma descrita en el punto 3.1.1, 3.1.2 y 3.1.3 con la única excepción de que las calcinaciones realizadas después de cada impregnación de la sal precursora fueron con *calcinación dinámica*, lo que significa que el catalizador fue depositado en un reactor de cuarzo en forma de U al cual se le hizo pasar un flujo de aire de 16mL/min y a una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta llegar a 500°C. Con esto se obtuvo el catalizador **(WV/Al₂O₃) oxidado**.

Tanto el catalizador que fue sometido a TPR como el Oxidado fueron sometidos a un proceso de tamizado para obtener catalizadores con tamaño de partícula menor a 250 μ m.

Una vez que los catalizadores fueron preparados, se sometieron a pruebas de actividad en un reactor por lotes y posteriormente en un reactor de flujo continuo.

3.2 Pruebas de actividad

Los catalizadores obtenidos se sometieron a pruebas de actividad en un reactor por lotes y un reactor continuo, donde se realizó la reacción de desulfuración oxidativa, simulando el combustible con DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT disueltos en acetonitrilo (solvente extractor) y usando como agente oxidante peróxido de hidrógeno (H₂O₂, marca Meyer 30%) en presencia de un catalizador de WV/Al₂O₃.

Después de que se prepararon y se caracterizaron los catalizadores, se les hicieron tres pruebas de actividad en el reactor por lotes. Al catalizador preparado por calcinación estática se le hicieron pruebas, utilizando diámetros de partícula del soporte: dp <0.225mm y reducido (**WV/Al₂O₃red**), dp=1.8mm oxidado (**WV/Al₂O₃ oxe**) y dp<0.225 oxidado (**WV/Al₂O₃ oxp**). Los catalizadores (WV/Al₂O₃ oxe) y (WV/Al₂O₃ oxp) son oxidados y su diferencia entre ellos es solamente el tamaño de partícula del catalizador.

El catalizador preparado por calcinación dinámica fue sometido a dos pruebas de actividad en su estado oxidado con los mismos diámetros de partícula que los de calcinación estática: $dp < 0.25\text{mm}$ oxidado (**WVs2**) y $dp = 1.88\text{mm}$ oxidado (**WVs1**). La diferencia entre estos dos catalizadores es solamente el tamaño de partícula.

3.2.1 Preparación de mezcla reactiva

La mezcla reactiva para las pruebas a dos fases se preparó disolviendo 1g de dibenzotiofeno (DBT marca Sigma-Aldrich 98%), 1g 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT marca Sigma-Aldrich 96%) y 1g 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT marca sigma-aldrich 97%) en 1 L de acetonitrilo (MeCN marca J.T. Baker 99.9%). La mezcla reactiva para la prueba a tres fases se preparó disolviendo 1g de DBT, 1g 4-MDBT y 1g 4,6-DMDBT en 1 L de Decano (sigma-Aldrich 99.8%). Esta MR tiene una concentración de 597 ppm de compuestos organoazufrados, de la cual 216 ppm son del DBT, 196 ppm son de 4-MDBT y 185ppm de 4,6-DMDBT.

3.3 Reactor por lotes.

Las primeras pruebas experimentales se realizaron en un reactor por lotes, isotérmico y con agitación constante. Este reactor es un matraz Pyrex de 250 mL de tres bocas enchaquetado. Para poder realizar la reacción primero se tiene que montar el equipo de forma que se puedan cumplir las condiciones requeridas. Lo primero es conectar el sistema de recirculación de agua caliente al reactor, verificando que las mangueras estén correctamente conectadas a la entrada y salida del reactor, posteriormente se ajusta la temperatura a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el controlador de temperatura del recirculador.

El reactor por lotes tiene tres bocas en la parte superior, en la primera se coloca un tapón el cual es removido cada vez que se quiere tomar muestra o agregar agente oxidante, en la segunda se colocó un sistema de recirculación de agua fría para evitar que haya pérdidas de volumen por evaporación y en la tercera se coloca un termómetro para verificar que dentro del reactor este a la temperatura deseada (figura 3.1).

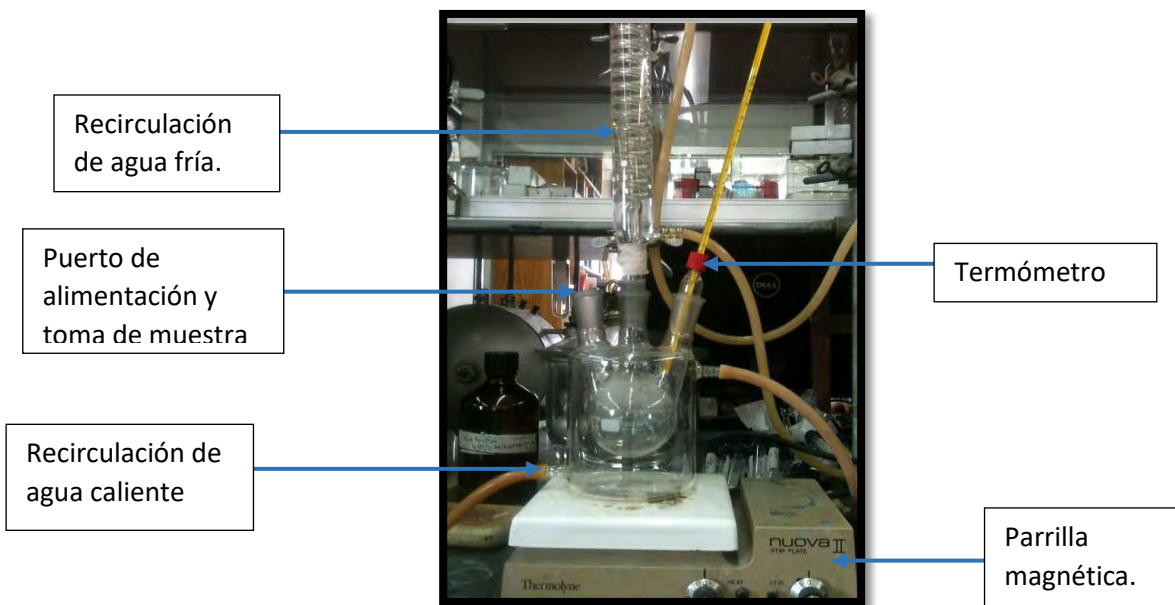


Figura 3.1. Reactor por lotes para el sistema ODS

Se agregó 0.1g del catalizador al reactor, se agregó 50mL de la mezcla reactiva y posteriormente 0,5 mL de H_2O_2 , en el momento que se agrega peróxido de hidrógeno es justo cuando la reacción empieza. Una vez agregado el peróxido se pone el reactor a agitación constante y se verifica que la temperatura este a $60^{\circ}C$. Ya que el reactor esté correctamente en operación se toman muestras a los 15, 30, 60 y 90 minutos. Finalmente utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 series II, con un sistema de inyección automática de muestras Hewlett Packard 7673, con columna capilar PONA y un detector de ionización de flama (FID) se determinó la actividad del catalizador (Apéndice V).

Una vez ya realizada la reacción de ODS en el reactor por lotes se procede a calcular los coeficientes cinéticos de pseudo-primer orden para cada dibenzotiofeno, a partir de los resultados de cromatografía. Se usó el método integral, en el cual al graficar el logaritmo natural de la concentración de los dibenzotiofenos en función del tiempo, da una línea recta en la que la pendiente es el coeficiente cinético de primer orden (k), para cada uno de los compuestos dibenzotiofenicos (como se describe en el Apéndice IV). El valor de k se utiliza posteriormente para calcular la conversión teórica en el reactor continuo y con los resultados de conversión en el continuo recalculan el coeficiente cinético k .

3.4 Pruebas en un reactor a flujo continuo.

El primer paso para las pruebas con el reactor continuo es empacar el reactor con el catalizador WV/Al_2O_3 . Se pesa 1 gramo de catalizador y este se distribuye en todo el reactor haciendo capas intercaladas de catalizador y material inerte. Una vez ya empacado el reactor es colocado en su estructura, se coloca el termopar en el reactor en la parte superior, se conecta la manguera de succión de la bomba en la parte inferior del mismo y posteriormente se conecta al sistema de recirculación que se utiliza para alcanzar la temperatura deseada (figura 3.2). La bomba utilizada para estas pruebas es una bomba peristáltica marca: Cole-Parmer de 600 RPM.

Se fija una temperatura de 60 °C con el control de temperatura del recirculador y en la bomba se fija un flujo de 0,5 mL/min, estas condiciones fueron diferentes para algunas pruebas con el fin de observar cómo se comporta la actividad del catalizador.

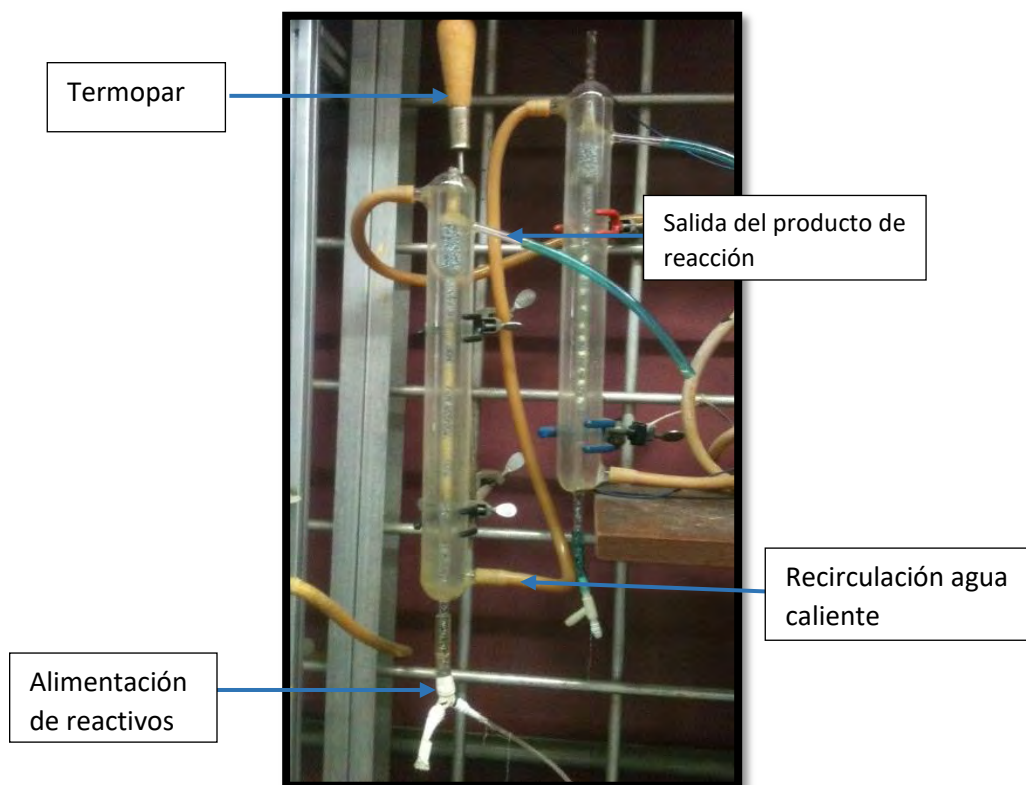


Figura 3.2. Reactor continuo para el sistema ODS

La reacción de desulfuración oxidativa en un reactor continuo se llevó a cabo a dos y tres fases.

3.4.1 Reacción a dos fases.

Para la reacción a dos fases se coloca una probeta con 50 mL de la mezcla reactiva más 0,2 mL de peróxido de hidrógeno, posteriormente la manguera de succión de la bomba se coloca dentro de dicha probeta, ya que esto será la alimentación del reactor continuo. A la salida del reactor se pone un vaso de precipitados para recuperar los productos de la reacción y cada hora se toma muestra de este vaso para su análisis por cromatografía de gases. En esta reacción las fases que participan son la mezcla reactiva (acetonitrilo + DBT) la cual es la fase líquida y el catalizador que es la fase sólida. La reacción a dos fases es una mezcla modelo, la cual nos evita los problemas de transferencia de masa.

3.4.2 Reacción a tres fases.

Para la reacción en 3 fases se necesita una bomba que alimente acetonitrilo y otra que alimente decano al reactor continuo.

Se coloca una probeta con 50 mL de decano en donde están disueltos los dibenzotiofenos, el cual representa los hidrocarburos contenidos en el diésel (fase no polar). En esta fase la reacción de oxidación no se puede llevar a cabo, por esta razón es necesario colocar otra probeta con 50 mL de acetonitrilo (fase extractora) y con 0,5 mL de peróxido de hidrógeno (agente oxidante) para que exista una transferencia de las moléculas a la fase polar. Una vez que se lleva a cabo la reacción de oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos sucede una reacción intermedia formando sulfóxidos y posteriormente sulfonas, simultáneamente sucede una reacción secundaria donde el peróxido de hidrógeno se descompone formando agua y oxígeno como se puede ver en la figura 3.3 para el 4,6 DMDBT.

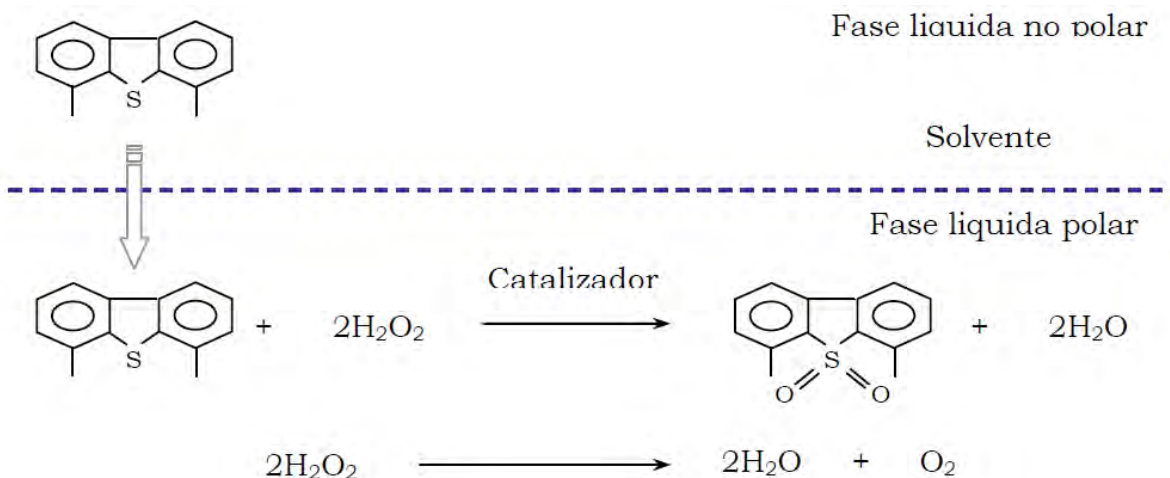


Figura 3.3. Esquema reacción de ODS para 4,6-DMDBT a tres fases.

En esta reacción las fases que participan son una fase sólida que es el catalizador y dos líquidas que son el acetonitrilo y decano.

El reactor está correctamente en operación se toman muestras cada hora del acetonitrilo y decano para poder analizarlos en un cromatógrafo de gases y así determinar la actividad del catalizador.

3.5 Tratamiento de residuos de las pruebas de ODS.

Los productos obtenidos en la reacción de ODS fueron recuperados. En el caso de la reacción a tres fases, el acetonitrilo era separado del decano, posteriormente el acetonitrilo era destilado para quitarle las impurezas, poder reutilizarlo y economizar el proceso.

La destilación se realizó a reflujo, el acetonitrilo resultante de una reacción de ODS se depositaba en un matraz enchaquetado, el cual estaba conectado a un recirculador de agua caliente para llegar a la temperatura de ebullición del acetonitrilo (82°C), de la misma forma el reactor estaba conectado a un condensador o refrigerante, el cual se encargaba de condensar el acetonitrilo para poderlo recuperar. Una vez obtenido el destilado era recuperado en una botella donde se le agregaba malla molecular para que se absorbiera el contenido de agua que se pudo haber producido en la reacción.

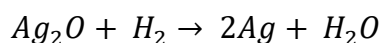
Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se presenta el análisis de las pruebas realizadas y descritas en la parte de desarrollo experimental. Inicialmente se exponen los resultados del análisis TPR. Posteriormente muestran los resultados y el análisis de las pruebas de actividad realizadas en el reactor por lotes y de flujo continuo con cada uno de los catalizadores preparados y a sus condiciones de operación.

4.1 Reducción a temperatura programada.

Se hizo un análisis TPR a un patrón primario o sustancia de referencia, el cual puede ser el óxido de algún metal, debido a que estos se reducen al 100%. Como se muestra en la siguiente reacción.



En este caso se redujeron 0.057g de Ag_2O (Figura 4.1.1). El equipo registra el tiempo (min), la temperatura ($^{\circ}C$) y la diferencia de conductividad en la mezcla (mV). Graficando la diferencia de conductividad en función de la temperatura obtenemos una curva (termograma), en la cual cada pico presente es característico de cierta especie química. El área bajo la curva es proporcional a la cantidad de la fase activa presente en el catalizador.

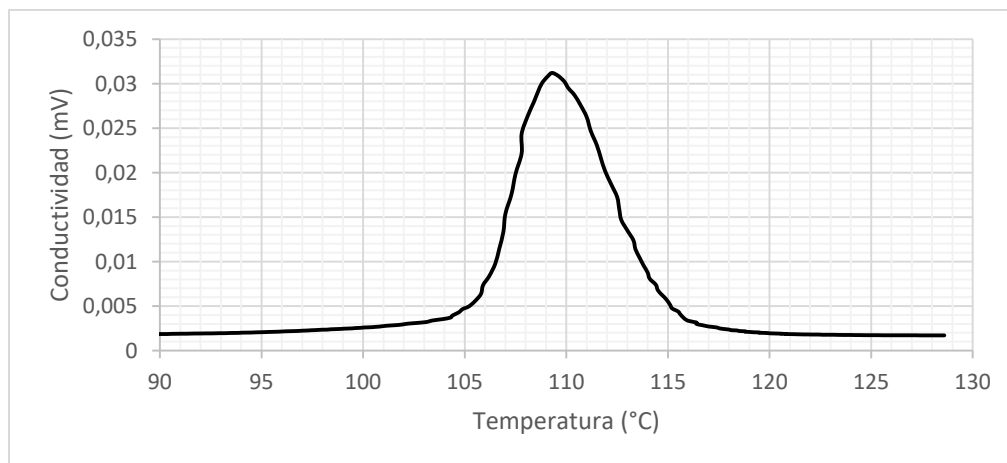
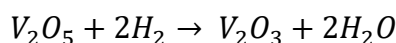


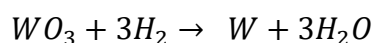
Figura 4.1.1 Reducción del patrón primario Ag_2O .

Para determinar la cantidad de fase activa presente en el catalizador, se determinó el consumo de H_2 en la prueba con el patrón primario, posteriormente se calculó el área bajo cada curva que aparece en el termograma y se compara con el área de bajo la curva que se determinó del termograma de la Figura 4.1.1.

El catalizador ($\text{WV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{red}$) fue sometido a un TPR. En dicho análisis el V_2O_5 se redujo a V_2O_3 , como se muestra en la siguiente reacción.



A su vez el tungsteno se redujo a su forma metálica debido a que la reducción de las especies de óxido de tungsteno se da en un solo paso, ya que la alúmina no estabiliza los estados de oxidación intermedios del tungsteno. [Tolentino y col., 2015].



La figura 4.1.2 muestra el termograma para el catalizador $\text{WV}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En donde se puede observar que hay dos picos y uno muy pequeño entre ellos. El primer pico de reducción se encuentra en el rango de temperatura de 250 a 350 °C, en el cual la temperatura máxima de reducción es de 320 °C y se atribuye a la reducción de pentóxido de vanadio a trióxido de vanadio, el pico que se observa

entre los 400 y 500 °C puede ser atribuido a la reducción de especies de V_2O_5 sin interacción con el soporte catalítico [Álvarez-Ampan y col, 2012], debido a que en el proceso de impregnación las partículas pudieron haber quedado aglomeradas sobre el soporte.

El segundo pico, el cual es más notorio aparece alrededor de 700 °C teniendo una temperatura máxima de reducción de 860 °C, atribuido a la reducción de especies de W^{6+} a W^0 , la reducción de las especies de óxido de tungsteno presentan únicamente un pico de reducción de alta temperatura debido a una fuerte interacción con el soporte [Tolentino y col., 2015]. La presencia de un hombro entre 740 y 820 °C puede ser atribuida a especies con menor interacción con el soporte que las que presentan el resto de las especies de Tungsteno.

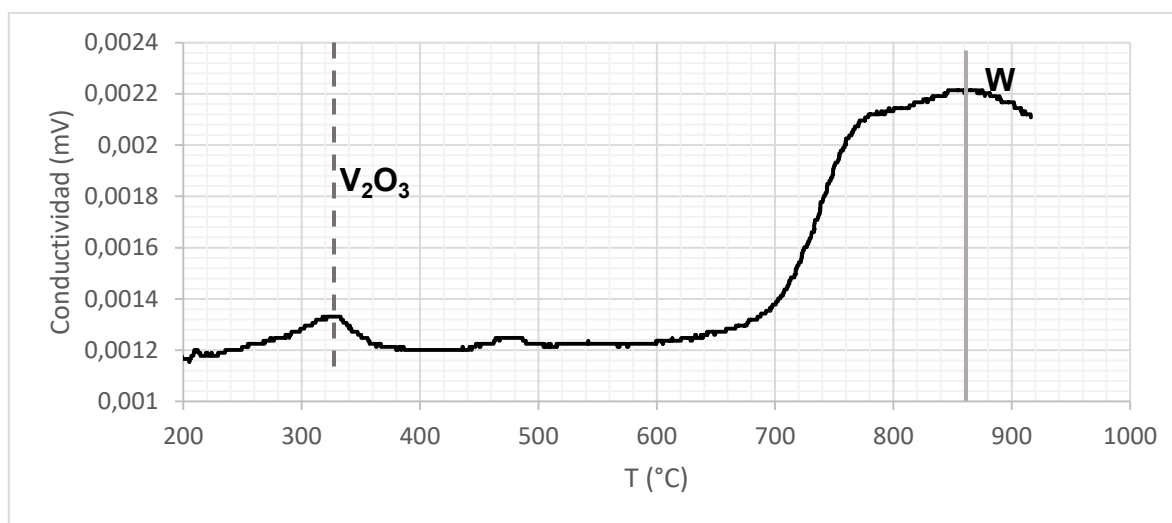


Figura 4.1.2 Termograma del catalizador WV/Al_2O_3 . En donde (---) es T Max de reducción del V y (—) es la T Max para W.

Al integrar el área bajo la curva de cada perfil de reducción y con ayuda del patrón de reducción (**Figura 4.1.1**) se encontró que la cantidad de V y W en el catalizador WV/Al_2O_3 es de 0.6 % y 18 % respectivamente. El cálculo de esta caracterización es mostrada a detalle en el (apéndice III). La comparación entre el contenido teórico y experimental de Vanadio y Tungsteno se presenta en la tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1 Contenido teórico y experimental de W y V para el catalizador WV/Al₂O₃.

Catalizador	Contenido Nominal W (%)	Contenido Nominal V (%)	Contenido Experimental W (%)	Contenido Experimental V (%)
WV/Al ₂ O ₃	20	2	18	0,6

Se puede observar que la carga experimental de W es ligeramente menor comparada con la nominal, lo que puede ser debido a una mala impregnación. Por otra parte, la carga de vanadio es muy inferior respecto a la esperada, este hecho se puede atribuir a que este catalizador fue preparado por medio de impregnaciones simultáneas de W por lo que cuando fue impregnado el vanadio este debió competir con el W para tomar los posibles sitios de anclaje.

4.2 Reactor por lotes.

En un reactor por lotes se hicieron pruebas de actividad con los diferentes catalizadores bimetalicos de vanadio-tungsteno soportado en alúmina, a condiciones de 60°C, presión atmosférica, utilizando como agente oxidante 0.5mL de peróxido de hidrógeno y 0.1g de catalizador.

(WVs1) es un catalizador oxidado de tungsteno-vanadio soportado en alúmina con un diámetro de partícula de 1.88 mm y se preparó mediante calcinación estática.

(WV/Al₂O₃oxe) es un catalizador oxidado de tungsteno-vanadio soportado en alúmina con un diámetro de partícula de 1.88 mm y se preparó mediante calcinación estática.

(WV/Al₂O₃oxp) es un catalizador oxidado de tungsteno-vanadio soportado en alúmina con un diámetro de partícula menor a 0.250 mm (polvo) y su calcinación fue estática.

(WVs2) es un catalizador oxidado de tungsteno-vanadio soportado en alúmina con un diámetro de partícula menor a 0.250 mm (polvo) y se preparó mediante calcinación dinámica.

(**WV/Al₂O₃red**) es un catalizador reducido de tungsteno-vanadio soportado en alúmina con un diámetro de partícula mayor a 0,250 mm pero menos a 1.88mm (triturado). Este catalizador se preparó mediante una calcinación estática.

Todos los catalizadores contienen 0.6 % V y 18 % W.

Las características de los catalizadores usados en el reactor por lotes se resumen en la tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1 Características de los catalizadores usados en las reacciones de ODS en un sistema por lotes.

Nombre del catalizador	Calcinación	Diámetro de partícula (mm)	Característica
WVs1	Estática	1.88	Oxidado
WV/Al ₂ O ₃ oxe	Dinámica	1.88	Oxidado
WV/Al ₂ O ₃ oxp	Estática	<0.250	Oxidado
WVs2	Dinámica	<0.250	Oxidado
WV/Al ₂ O ₃ red	Estática	0.250<dp<1.88	Reducido

El objetivo de estas pruebas es seleccionar el catalizador que presenta mayor actividad en el proceso ODS, para usarlo en un reactor de flujo continuo, estudiando también cómo influyen en la actividad del catalizador: el tamaño de partícula y el método de calcinación con el que se prepararon.

4.2.1 Pruebas con WVs2.

En las figuras 4.2.1 y 4.2.2 se muestran los resultados de conversión de DBT's y producción de sulfonas para la reacción de ODS en un reactor por lotes, utilizando 0.1g del **WVs2**. En donde los puntos definen la conversión experimental y las líneas la conversión teórica obtenida por la correlación de los datos experimentales.

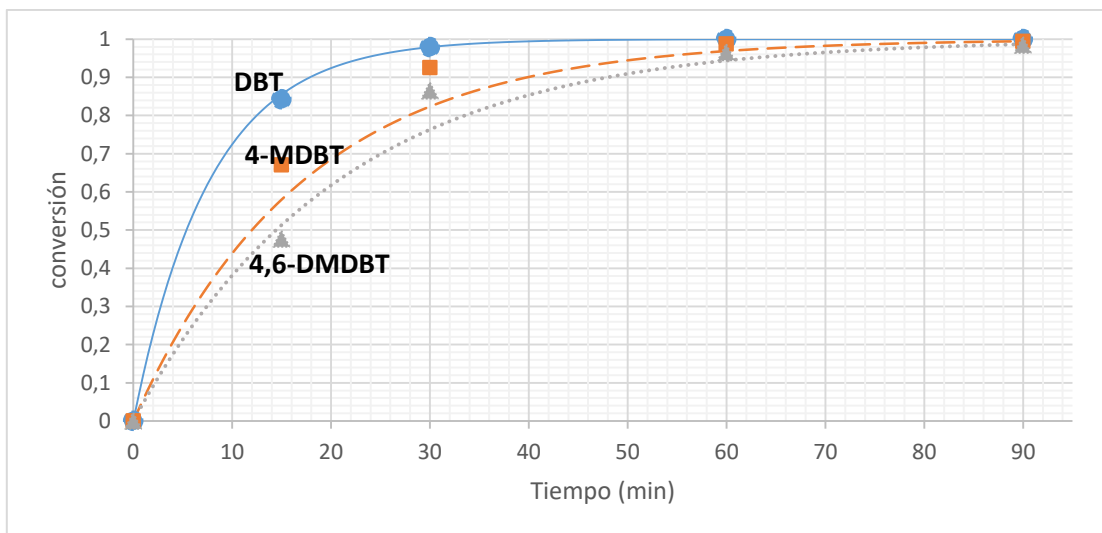


Figura 4.2.1. Conversión de DBT's en función del tiempo con WV2.

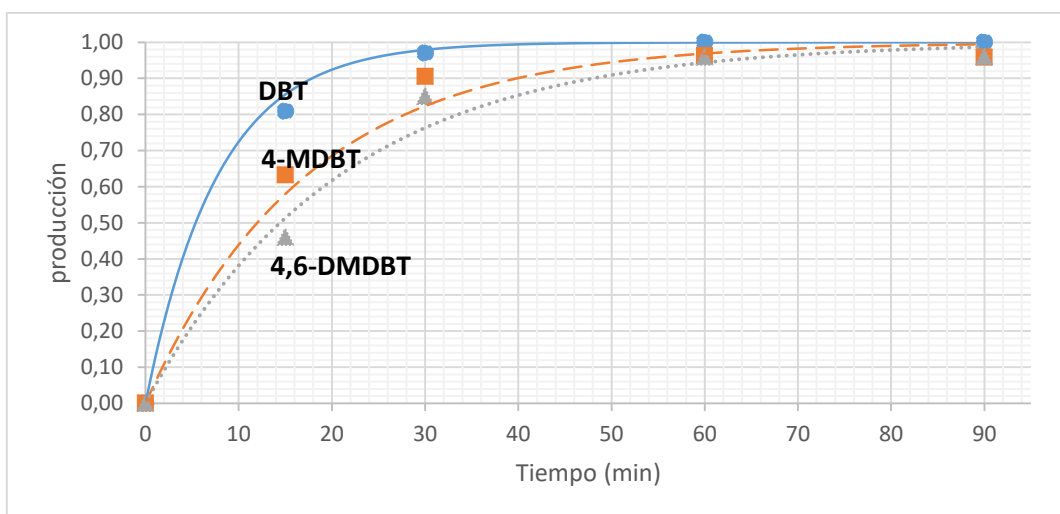


Figura 4.2.2. Producción de sulfonas en función del tiempo con WV2.

Los resultados de conversión para la reacción de ODS usando el catalizador WV2, muestran que la reactividad de los compuestos azufrados es $DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT$ esto es atribuido debido al papel que juegan los grupos metilos sustituidos [Becerra-Hernandez y col, 2006]. Usando el catalizador WV2 se tienen valores altos de conversión, ya que a los 30 min de reacción los valores de conversión son mayores al 85% para los tres compuestos azufrados, a los 60 min de reacción los valores de conversión son mayores al 90% e incluso el DBT alcanza el 100% (figura 4.2.1). La producción de sulfonas presenta la misma tendencia que la conversión figura (4.2.2).

4.2.2 Prueba en reactor por lotes con (WV/Al₂O₃ oxp).

Los resultados de actividad en un reactor por lotes con 0.1g del catalizador WV/Al₂O₃ oxp se presentan en las figuras 4.2.3 y 4.2.4 a las mismas condiciones de operación que las pruebas de actividad anteriores.

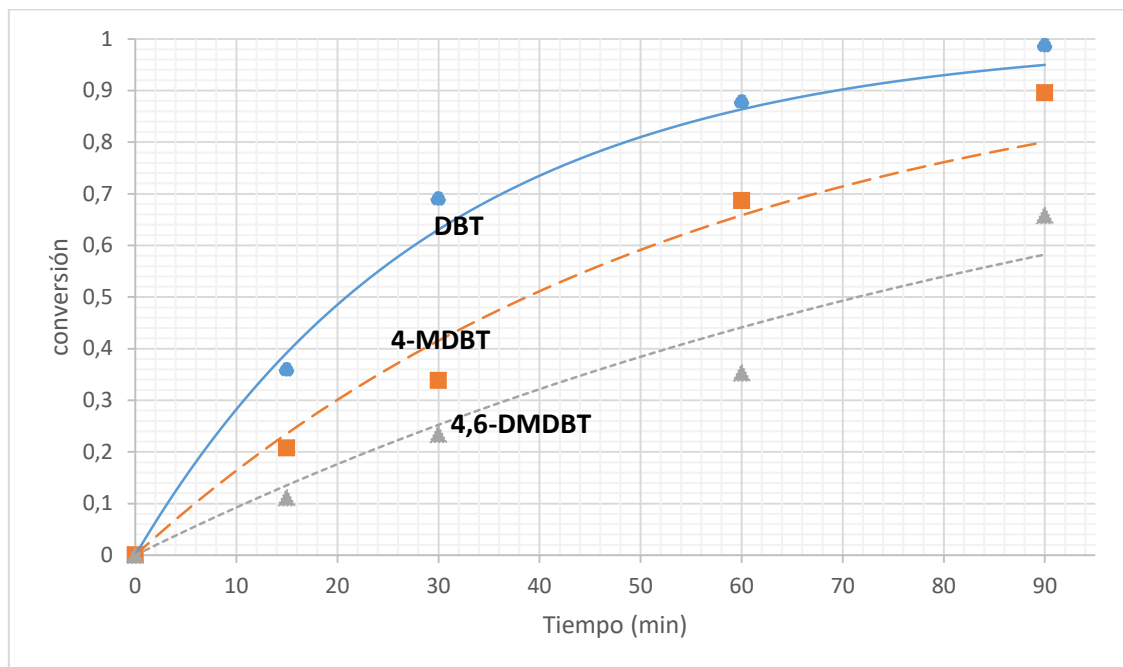


Figura 4.2.3. Conversión de DBT's en reactor por lotes con (WV/Al₂O₃ oxp).

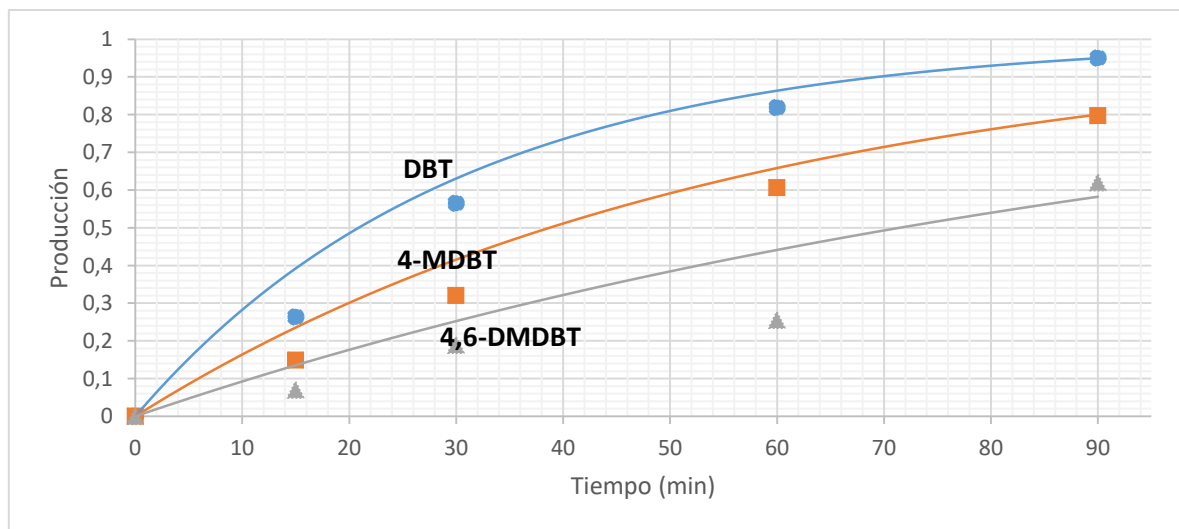


Figura 4.2.4. Producción de sulfonas en reactor por lotes con (WV/Al₂O₃ oxp).

La conversión de DBT's que se logró con el catalizador WV/Al₂O₃ oxp presenta valores mayores al 90% para el DBT, 80% 4-MDBT y 60% 4,6-DMDBT.

Por lo que se puede decir que el catalizador presenta una buena actividad. La producción de sulfonas sigue la misma tendencia de la conversión de DBT's, sin embargo, es ligeramente menor (figura 4.2.4).

La actividad del catalizador **WVs2** es más alta, comparada con la actividad del catalizador **WV/Al₂O₃ oxp**, ya que a los 90 min de reacción la conversión de DBT's con el catalizador WVs2 está por arriba del 90%, mientras que para el catalizador **WV/Al₂O₃ oxp** las conversiones son 95% DBT, 85% 4-MDBT y 62% 4,6-DMDBT como se observa en las figuras 4.2.1 y 4.2.3 respectivamente. Esto puede ser debido al método de preparación del catalizador WVS2, ya que en un estudio que realizó [Alvarez-Amparan y col., 2015] se encontró que la actividad catalítica se favorece cuando los catalizadores son calcinados a 500°C en una atmósfera con flujo continuo de oxígeno, debido a que se promueven estructuras activas para la reacción de ODS.

La relación molar de oxígeno a azufre (O/S) es importante en el reactor por lotes, debido a que en el momento que se consume todo el H₂O₂ dentro del reactor la reacción termina, por lo que, se debe mantener una relación O/S mayor a 2 siendo este el valor estequiométrico, y así garantizar que se siga llevando a cabo la reacción. La relación O/S durante la reacción de ODS usando el catalizador **WV/Al₂O₃ oxp** se presenta en la figura 4.2.5.

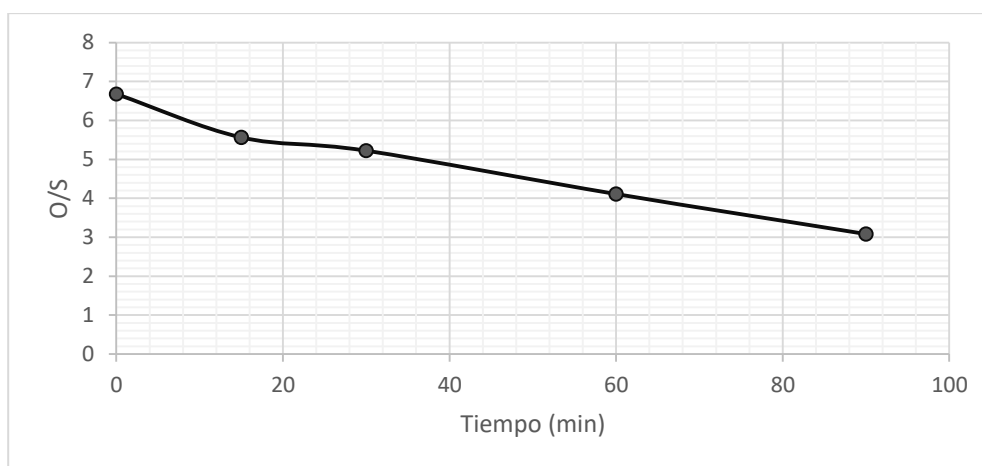


Figura 4.2.5. Relación O/S en reactor por lotes con (WV/Al₂O₃ oxp).

La relación O/S disminuye con el tiempo, esto debido a que al avanzar la reacción el peróxido reacciona con los compuestos azufrados dando como resultado una disminución en la relación O/S. En esta prueba el valor de la relación fue disminuyendo de 6,6 a 3 como se ve en la gráfica 4.2.5, indicando que hay un gran gasto de peróxido, con lo que se esperaría una alta conversión de DBT's. Lo cual es consistente con los resultados de conversión mostrados en la figura 4.2.3.

4.2.3 Prueba con WV/Al_2O_3 red.

En las figuras 4.2.6 y 4.2.7 se presentan los resultados de conversión de dibenzotiofenos y producción de sulfonas respectivamente, en función del tiempo.

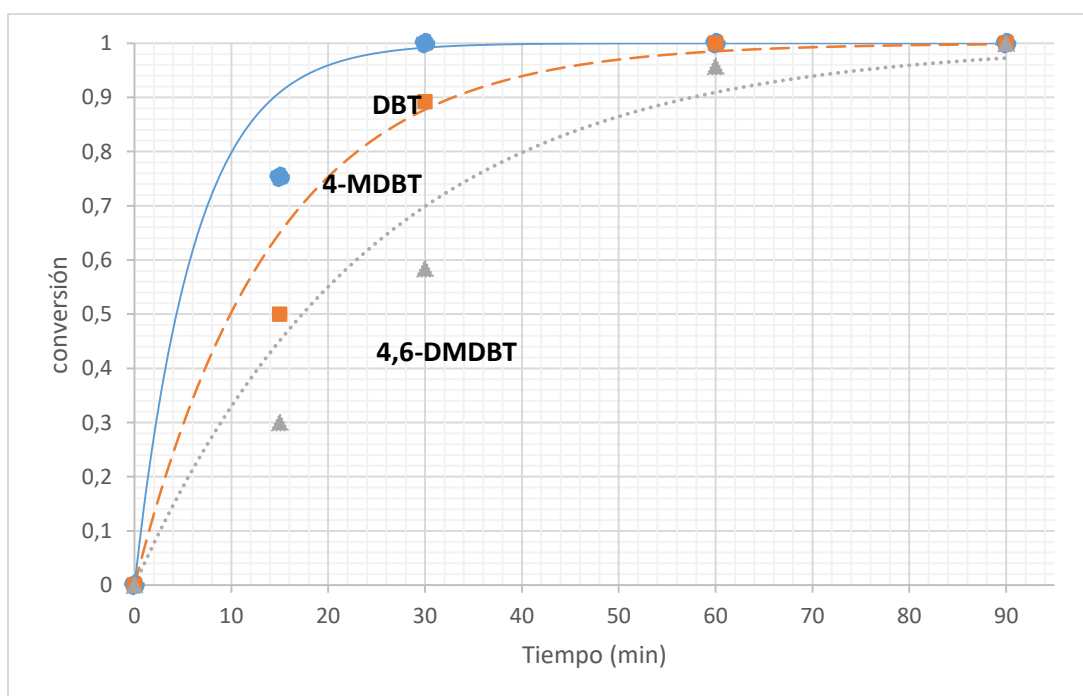


Figura 4.2.6 Conversión de DBT's con WV/Al_2O_3 red.

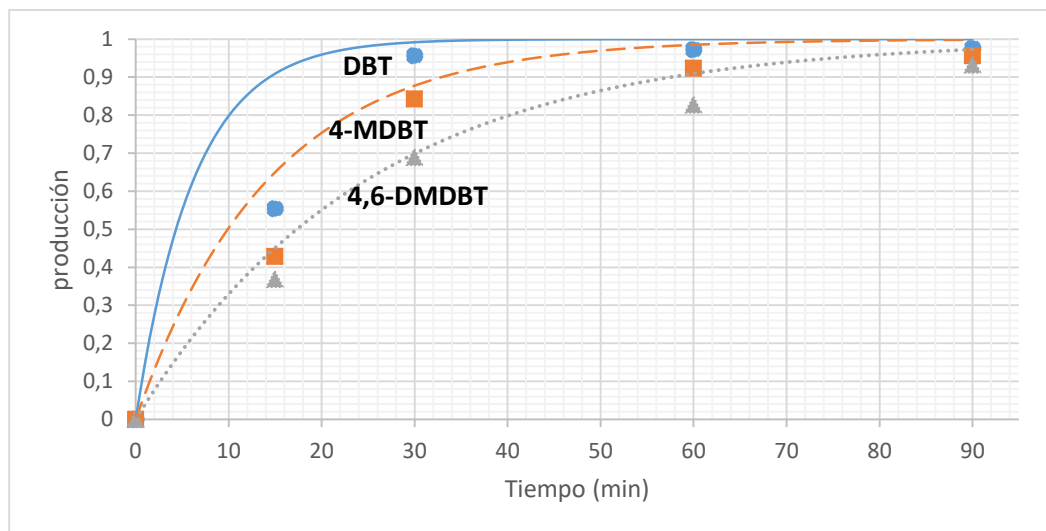


Figura 4.2.7. Producción de sulfonas con WV/Al_2O_3red .

En la figura 4.2.6 se puede observar que los tres DBT's alcanzaron el 100% de conversión, sin embargo, el DBT llega a dicha conversión en menor tiempo comparado con el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT ya que estas moléculas son menos reactivas por los grupos metilos que contienen.

Los catalizadores **WVs2** y **WV/Al₂O₃red** presentaron conversiones muy similares, sin embargo, **WVs2** presento una actividad catalítica ligeramente mayor ya que presento mayor conversión para los tres compuestos azufrados antes de los 60 min de reacción como se puede ver en las figuras 4.2.1 y 4.2.6.

La figura 4.2.8 muestra la relación O/S en la reacción de ODS en un reactor por lotes usando WV/Al_2O_3red .

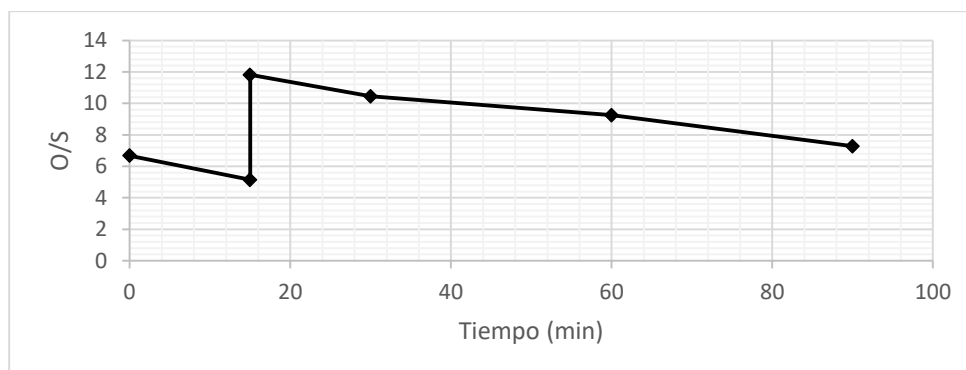


Figura 4.2.8 Relación O/S para la reacción con WV/Al_2O_3red .

La relación O/S disminuye con el tiempo, a los 15 minutos se agregó una carga innecesaria de peróxido de hidrógeno lo que hizo que la relación O/S aumentara hasta el valor de 12, esto se puede tomar como un error experimental debido a que al agregar un exceso de peróxido estamos agregando agua a la reacción, la cual es un inhibidor, sin embargo, gracias a la alta actividad que el catalizador presenta esto no fue un problema. A partir de ese punto conforme avanzó la reacción la relación disminuyó hasta llegar a 7 lo que indica que en la reacción hubo un gran consumo de peróxido de Hidrógeno.

4.3 Coeficientes cinéticos de pseudo-primer orden en el reactor por lotes.

A través del método integral y los datos de conversión de las reacciones se calculó el valor de la constante catalítica para cada compuesto azufrado en el reactor por lotes. Suponiendo una cinética de pseudo-primer orden (ver apéndice IV) a 60°C, P=atmosférica y H₂O₂ como agente oxidante se obtuvieron los valores de las constantes catalíticas (k) que se muestran en la tabla 4.2.2.

Tabla 4.2.2 Coeficientes cinéticos para los diferentes catalizadores a 60°C.

	WVs1	WV/Al ₂ O ₃ oxe	WV/Al ₂ O ₃ oxp	WVs2	WV/Al ₂ O ₃ red
	k(1/min)	k(1/min)	k(1/min)	k(1/min)	k(1/min)
DBT	0,0162	0,0084	0,0332	0,1289	0,1201
4-MDBT	0,0101	0,0062	0,0179	0,0752	0,0702
4,6-DMDBT	0,0066	0,0025	0,0097	0,0530	0,0493

Los valores de k catalítica que resultaron de las pruebas con WVs1 son mayores comparados con los valores WV/Al₂O₃ oxe. Sabiendo que la única diferencia entre estos dos catalizadores es el método de calcinación y que los valores más altos corresponden al catalizador preparado por calcinación dinámica, se puede decir que la calcinación dinámica le da mayor actividad al catalizador. Resultado que se repite al comparar los valores de k para los catalizadores WV/Al₂O₃ oxp y WVs2.

Por otra parte al comparar los valores de k entre los catalizadores WVs1 y WVs2 resulta que los valores más altos corresponden a WVs2. Tomando en cuenta que la diferencia entre estos dos catalizadores es solamente el diámetro de partícula, se puede afirmar que la actividad aumenta cuando el diámetro de partícula disminuye ya que el catalizador WVs2 tiene un menor tamaño de partícula. Resultado que se repite al comparar los valores de k entre los catalizadores WV/Al_2O_3 oxe y WV/Al_2O_3 oxp sugiriendo la existencia de problemas de transferencia de masa interna. Al triturar el catalizador en forma de esfera se logran reducir los problemas de transferencia de masa ya que al triturar el catalizador se exponen los sitios activos a los que no alcanzaban a llegar los reactivos, provocando que haya mayor actividad catalítica.

Los valores más altos de k en la reacción de ODS corresponden a las pruebas con los catalizadores **WV/Al_2O_3 red y WVs2**, los valores del catalizador **WV/Al_2O_3 red** son ligeramente mayores. Dichos resultados indican que la actividad catalítica aumenta considerablemente al reducir un catalizador.

Las pruebas anteriores se realizaron con el objetivo de ver con qué tipo de catalizador se alcanza una mayor conversión. En la figura 4.2.9 se muestran los resultados de conversión de las tres pruebas en las que el valor de la k catalítica fue la más alta para el compuesto 4,6-DMDBT, ya que éste es el compuesto que reacciona menos en el proceso de ODS debido a su impedimento estérico producido por los grupos metilos del anillo bencénico, lo que impide que el complejo oxidante interactúe con el átomo de S de la molécula [Becerra-Hernandez y col, 2006].

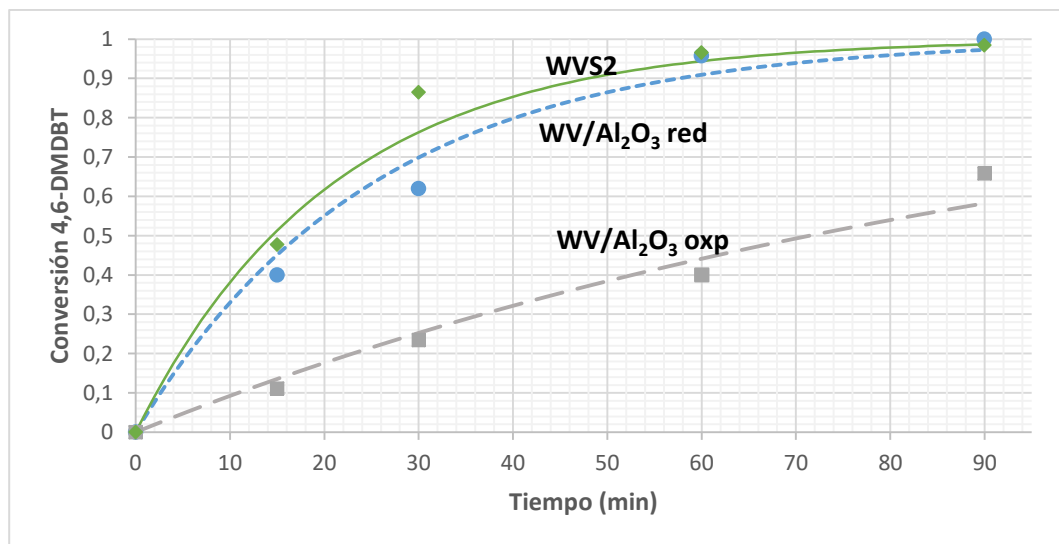


Figura 4.2.9 Comparación de conversiones de 4,6-DMDBT para los catalizadores estudiados.

Los catalizadores **WVs2** y **WV/Al₂O₃red** presentaron conversiones muy similares y muy altas para el 4,6-DMDBT, siendo buenas opciones para usarlos en pruebas en un reactor a flujo continuo, sin embargo, el catalizador **WV/Al₂O₃red** no solo presentó conversiones muy altas para el 4,6-DMDBT sino que también para el 4-MDBT y el DBT lo que lo hace un mejor candidato. Figuras 4.2.1 y 4.2.6.

4.4 Resultados de las pruebas en el reactor por lotes.

De los resultados de las pruebas expuestas anteriormente, los catalizadores adecuados para operar en un reactor continuo en la reacción de ODS, son **WVs2** y **WV/Al₂O₃ red**, debido a que presentaron las conversiones más altas de DBT's y producción de sulfonas (100%), comparado con los otros catalizadores.

Los catalizadores preparados con calcinación dinámica tienen mayor actividad catalítica comparada con los preparados con calcinación estática, esto se puede corroborar al observar la conversión de los compuestos azufrados en las figuras 4.2.1 con 4.2.3 y/o comparando los valores de las constantes cinéticas de WVs1 con WV/Al₂O₃ oxe que se muestran en la tabla 4.2.2.

Los valores de k cinética comparados entre WVs1 y WVs2 (tabla 4.2.2) muestran que la actividad catalítica aumenta considerablemente al disminuir el tamaño de partícula de 1.8mm a $d_p < 0.250\text{mm}$, lo que puede ser atribuido a que el catalizador presenta problemas de transporte de masa intrapartícula.

El valor de la relación O/S para todas las pruebas fue mayor al estequiométrico ($= 2$), con el fin de garantizar que haya peróxido de hidrógeno a lo largo de la reacción, ya que éste se descompone fácilmente.

4.5 Pruebas en un reactor de flujo continuo.

Las pruebas realizadas en un reactor continuo se iniciaron con un catalizador bimetálico **WV/Al₂O₃ reducido**, el cual fue preparado y caracterizado en un trabajo de tesis previo. [Martínez García, E. 2015] Dicho catalizador tiene una formulación similar al catalizador estudiado en este trabajo (**WV/Al₂O₃ red**) y se usó con el objetivo de continuar con el estudio de su comportamiento en el reactor de flujo continuo, ya que después de un largo tiempo de operación dicho catalizador presentaba buena actividad catalítica.

Las pruebas en el reactor de flujo continuo se realizaron a diferentes condiciones de operación.

4.5.1 Reacción a 2 fases en un reactor de flujo continuo con el catalizador WV/Al₂O₃ reducido.

Se hizo la reacción de ODS en un reactor de flujo continuo a condiciones de 60°C, 1g de catalizador, relación O/S=6, 1 atm y a un flujo de 0.5 mL/min, también se hicieron pruebas cambiando algunas condiciones de operación como la temperatura y/o agregando a la reacción un veneno (quinolina), con el objetivo de observar el comportamiento del catalizador. Los resultados de la prueba descrita anteriormente se muestran en la figura 4.5.1 en donde las líneas verticales indican paro de reacción entre un día y otro. La línea punteada representa la conversión teórica, los puntos representan la conversión experimental, los triángulos representan la conversión de DBT con un contenido de quinolina y los cuadrados representan la conversión a temperatura de 40°C.

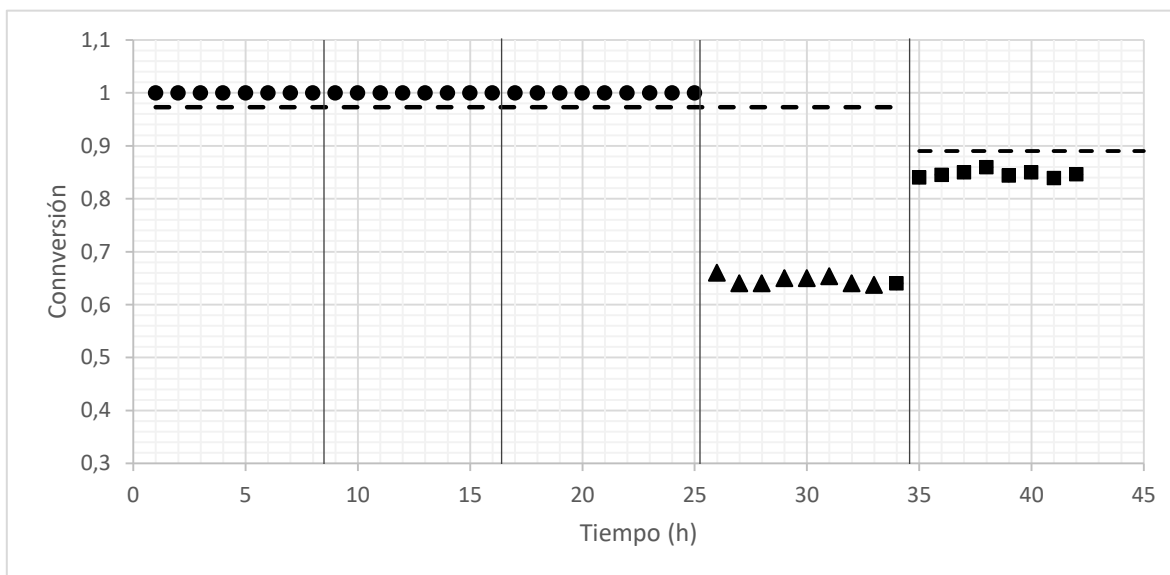


Figura 4.5.1. Conversión de DBT en un reactor de flujo continuo usando el catalizador WV/Al_2O_3 reducido. Resultados: teóricos (---), experimentales (●●), en presencia de quinolina (▲▲) y a $40^\circ C$ (■).

La conversión de DBT para las primeras veinticinco horas de reacción es del 100%. Debido a estos resultados se decidió llevar la reacción a condiciones de operación en las que la actividad catalítica del catalizador se viera comprometida, como bajar la temperatura y/o usar mezcla reactiva con un contenido de 900ppm de quinolina.

Al bajar la temperatura ($40^\circ C$) la actividad del catalizador disminuye, sin embargo, la conversión resultante es mayor al 80%.

Por otra parte el uso de un veneno en la reacción de ODS causa un gran efecto en la actividad del catalizador, ya que al usar quinolina la conversión resultante es menor al 70 %, esto debido a que este compuesto se adsorbe en el catalizador disminuyendo los sitios activos disponibles para que los compuestos azufrados puedan reaccionar.

Las pruebas anteriormente realizadas permitieron conocer las condiciones de operación con las que el catalizador presenta actividades relativamente bajas y/o algunos de las causas a las que se puede atribuir su desactivación.

4.5.2. Comparación de actividad entre los catalizadores WVs2 y WV/Al₂O₃red en un sistema continuo a dos fases.

Debido a que los catalizadores WVs2 y WV/Al₂O₃red presentaron conversiones altas en el sistema por lotes (figura 4.2.9) se decidió probar su actividad catalítica en un sistema continuo a dos fases.

Cada catalizador fue empacado en un reactor tubular, distribuidos en tres camas intercaladas por material inerte a lo largo de todo el reactor. Una vez empacado los reactores. Se procedió a realizar la reacción de ODS a 60°C, P=atm, O/S=6 y un tiempo de residencia de 0,33 h. los resultados de conversión y producción de sulfonas se muestran en las figuras 4.5.2 y 4.5.3.

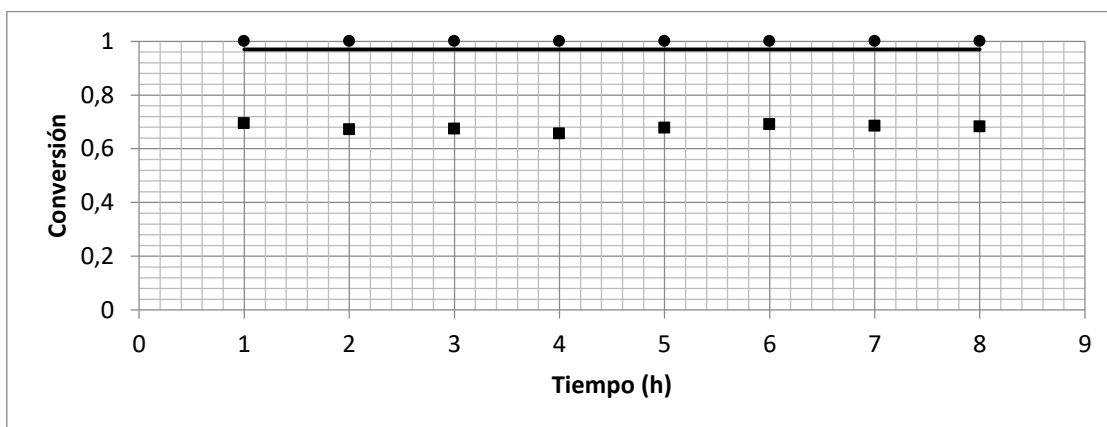


Figura 4.5.2 Conversión de DBT para los catalizadores WV/Al₂O₃red (●) y WVs2 (■).

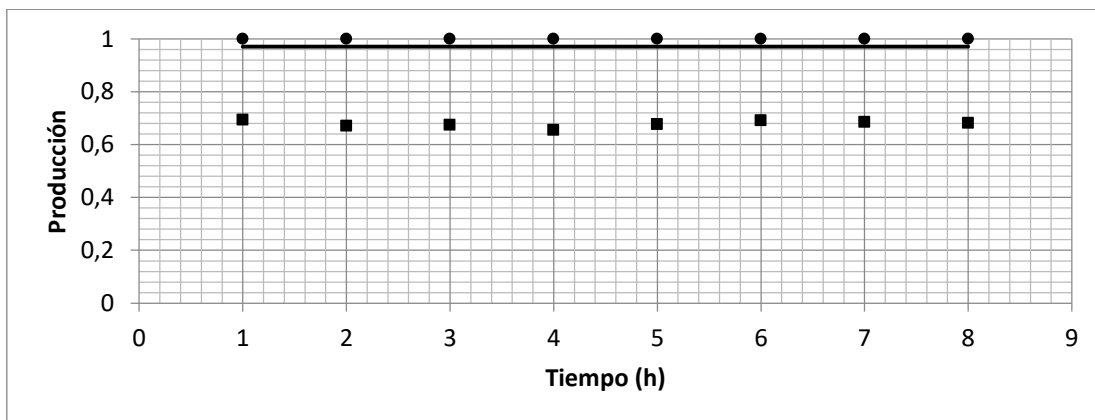


Figura 4.5.3 Producción de sulfonas para los catalizadores WV/Al₂O₃red (●) y WVs2 (■).

Los resultados de la reacción de ODS en un reactor de flujo continuo con los catalizadores WVs2 y WV/Al₂O₃red, mostraron que el catalizador WV/Al₂O₃red tiene mayor actividad catalítica en un sistema continuo ya que presenta conversiones de DBT y producción de sulfonas del 100% mientras que para el catalizador WVs2 solo hay un 70% de conversión y producción (figuras 4.5.2 y 4.5.3). Gracias a estos resultados se decidió que el mejor catalizador para trabajar en un sistema continuo es el WV/Al₂O₃red.

4.5.3 Reacción a dos fases en el reactor de flujo continuo con el catalizador WV/Al₂O₃red.

El catalizador (WV/Al₂O₃ red) fue empacado en un reactor tubular continuo para realizar la reacción de desulfuración oxidativa (ODS). El catalizador fue distribuido en tres camas intercaladas por material inerte a lo largo de todo el reactor.

La conversión de DBT que resultó de la reacción de ODS a dos fases en el reactor continuo a condiciones de operación de T=60°C, P=1atm, tiempo de residencia de 0.33 h, relación molar O/S=6 y 1,01g de catalizador se muestran en la **figura 4.5.4**, donde las líneas verticales representan paros de reacción que se hacen entre una prueba y otra debidas a que el reactor no se opera por las noches y la línea continua representa la conversión teórica.

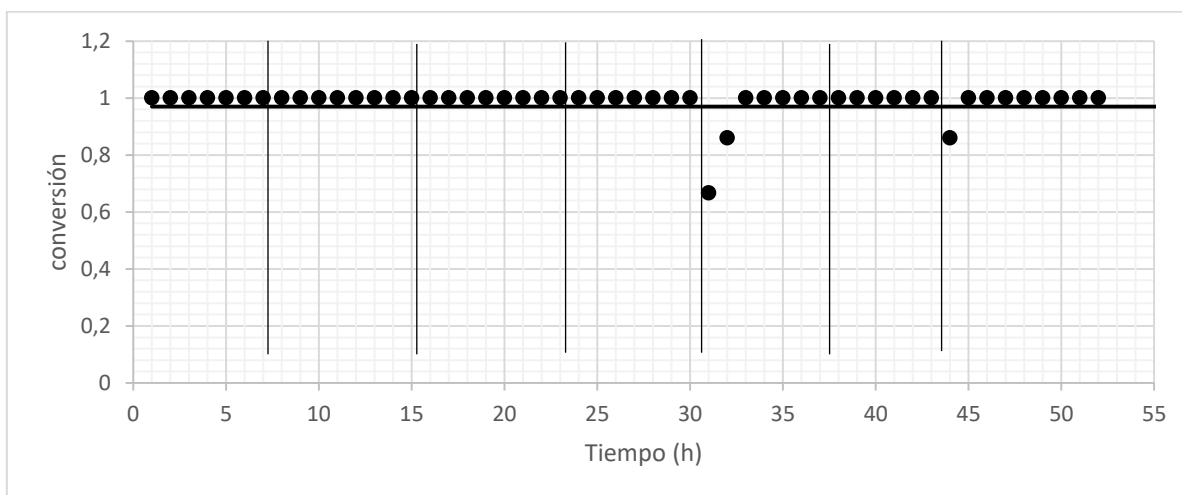


Figura 4.5.4 Conversión de DBT en función del tiempo para pruebas de ODS en un reactor continuo a dos fases con WV/Al₂O₃red.

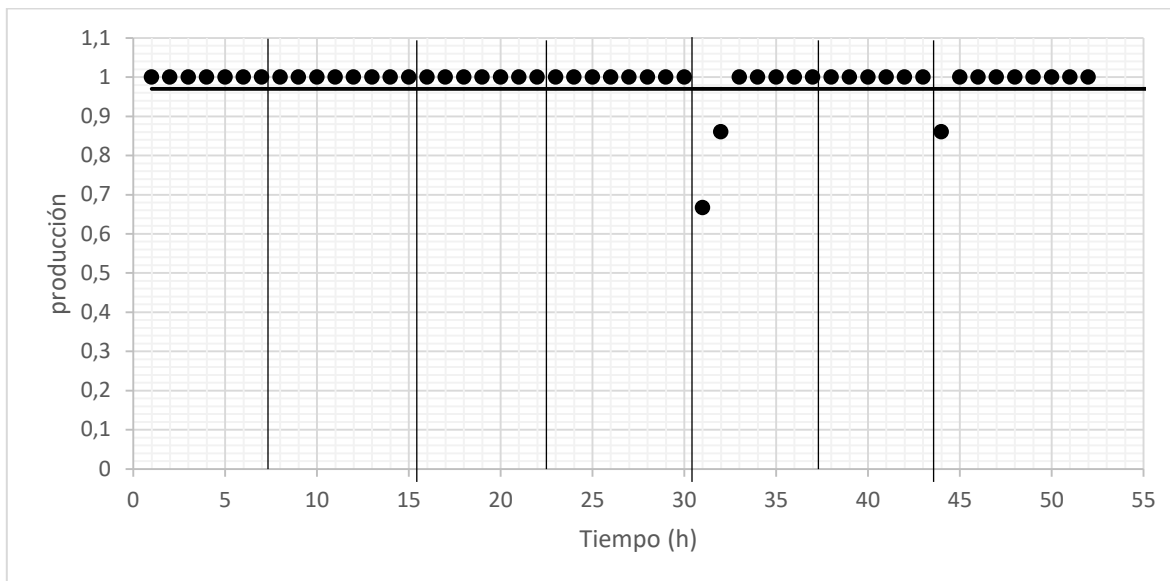


Figura 4.5.5. Producción de DBT sulfonas en función del tiempo para pruebas de ODS en un reactor continuo a dos fases con WV/Al_2O_3 red.

La conversión de DBT es del 100% para las primeras 30 horas de operación, como se puede observar en la gráfica 4.5.4, sin embargo, después de este tiempo hay dos valores de conversión menores a 90% y 70% esto se atribuye principalmente a que en dicha prueba se tomaron las muestras sin haber alcanzado el estado estacionario, situación que se repite a las 44 horas de reacción, después de esto la conversión sigue con un 100% para los demás tiempos, lo que nos indica que $(WV/Al_2O_3 \text{ red})$ presenta alta actividad catalítica. La figura 4.5.5 muestra que la producción de sulfonas tiene el mismo valor que la conversión de DBT.

Debido a que el catalizador estudiado dio conversiones de DBT y producción de sulfonas del 100% a las condiciones de 60°C y $WHSV = 3\text{h}^{-1}$, se decidió hacer algunos cambios en las condiciones de operación para poder analizar y comparar su actividad catalítica, como disminuir la temperatura de operación para disminuir la actividad catalítica y poder estudiar su comportamiento.

4.5.4. Efecto de la temperatura en un reactor continuo con el catalizador (WV/ Al₂O₃ red).

La reacción de ODS se llevó a temperaturas de 60°,40°C y 30°C con el objetivo de observar como se ve afectada la reacción con la temperatura, además de analizar y comparar la actividad catalítica. Los resultados se presentan en la gráfica 4.5.6 y 4.5.7. En donde las líneas horizontales son las conversiones teóricas calculadas con base en la k catalítica calculada con los resultados del reactor por lotes y las verticales representan el paro de reacción.

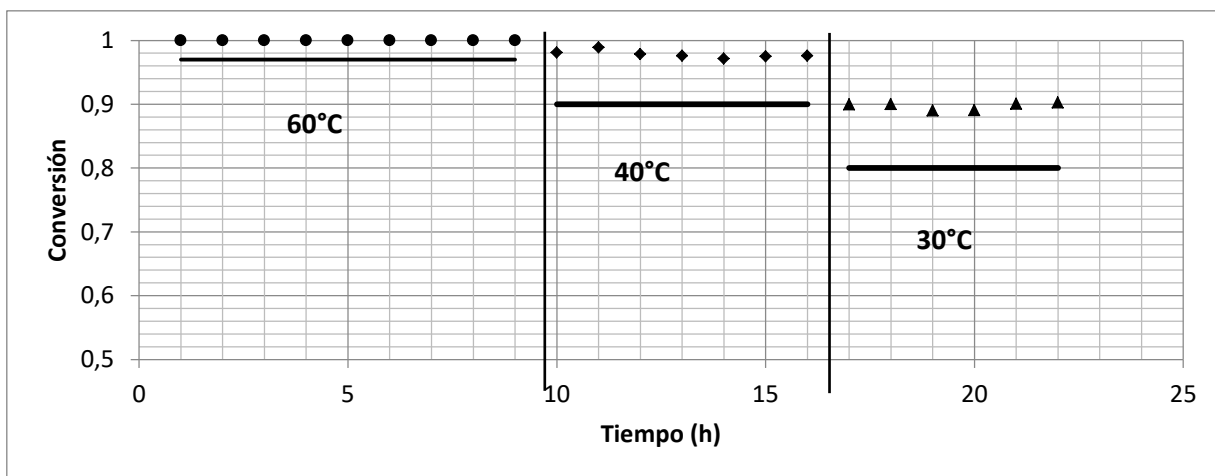


Figura 4.5.6 Conversión de DBT en función del tiempo con WV/Al₂O₃red a diferentes temperaturas en un reactor continuo: 60°C (●), 40°C(◆) y 30 °C(▲).

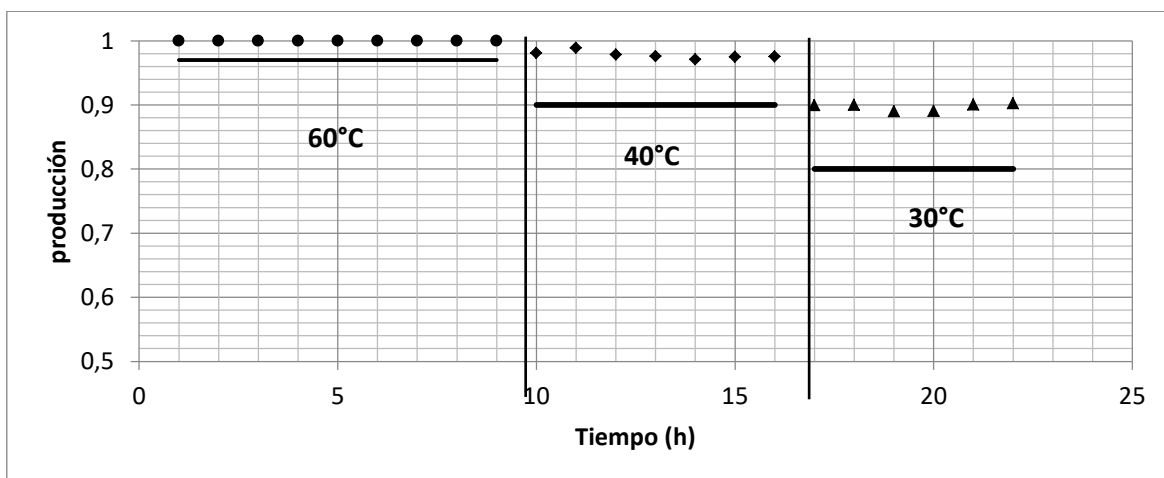


Figura 4.5.7 Producción de sulfonas en un reactor continuo con WV/Al₂O₃red a diferentes temperaturas: 60°C (●),40°C (◆) y 30 °C (▲).

La actividad catalítica es afectada de forma directa con la temperatura, sin embargo, aunque a 30°C la actividad presentó los valores más bajos en la reacción de ODS usando el catalizador **con WV/Al₂O₃red**, la conversión de DBT sigue siendo mayor al 85% lo que indica que este catalizador tiene una alta actividad catalítica y puede ser sometido a variaciones en la temperatura, dando buenos resultados de actividad. Se puede observar que la reacción a 40 °C de la Figura 4.5.7 presenta mayor conversión de DBT comparada con la reacción a 40°C de la Figura 4.5.1, esto se puede atribuir a que en la reacción de la Figura 4.5.1 se realizó después de haber trabajado con quinolina, con lo que se puede decir que en la reacción todavía existían trazas del compuesto nitrogenado.

4.5.5 Efecto del flujo en un reactor continuo a dos fases.

Se trabajó el reactor continuo a diferentes tiempos de residencia (τ) y a una temperatura de 30°C con el objetivo de estudiar la relación entre el flujo y la actividad del catalizador. Los resultados de las pruebas a diferentes tiempos de residencia se muestran en la figura 4.5.8 y 4.5.9. En donde las líneas verticales representan paro de reacción entre un día y otro y las líneas horizontales representan los valores teóricos de conversión para cada compuesto azufrado.

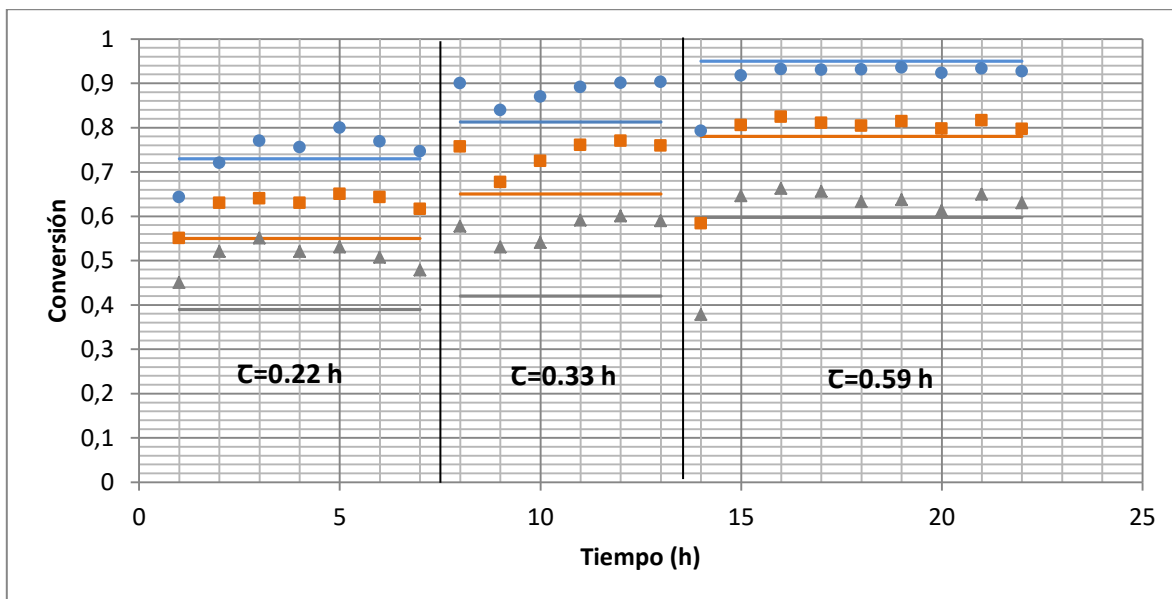


Figura 4.5.8 conversión de DBT's a 30°C a diferentes tiempos de residencia: DBT (●), 4-MDBT (■) y 4,6-DMDBT (▲) con WV/Al₂O₃red.

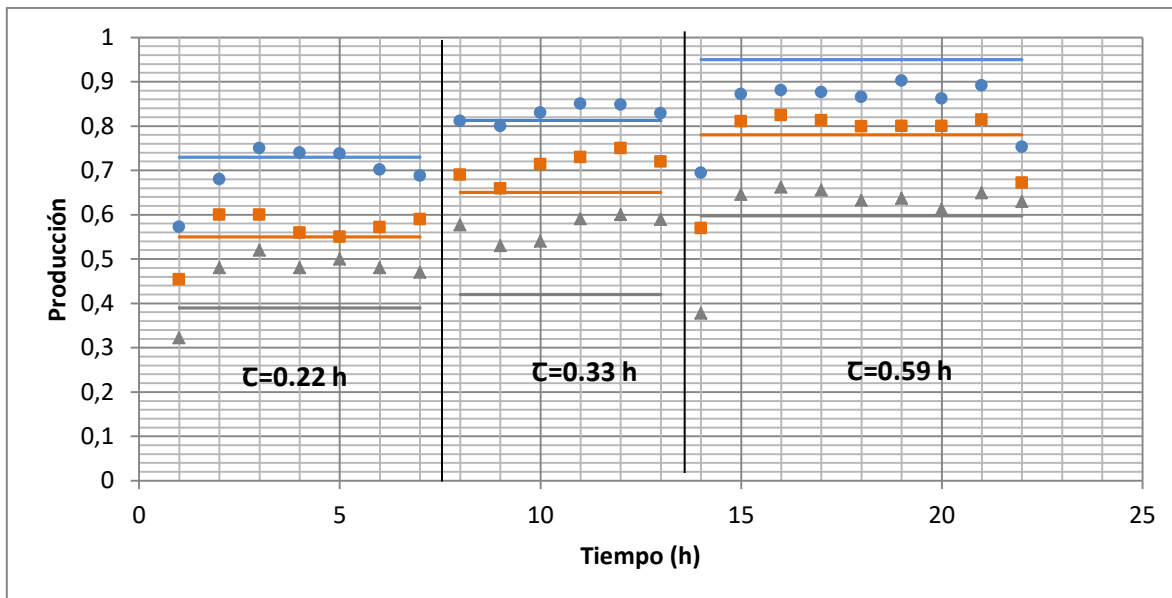


Figura 4.5.9 Producción de sulfonas a diferentes tiempos de residencia y 30°C con WV/Al_2O_3 red: DBT (●), 4-MDBT (■) y 4,6-DMDBT (▲).

Así como la temperatura el flujo también juega un papel importante en la reacción de ODS, debido a que, si se disminuye el flujo aumenta el tiempo de residencia y a su vez aumenta la conversión de DBT's y la producción de sulfonas. Los resultados expuestos en las figuras 4.5.8 y 4.5.9 muestran que incluso a 30°C se puede alcanzar una conversión mayor a 90% para el DBT, 80% 4-MDBT y 60% para el 4,6-MDBT si se trabaja a un flujo pequeño con el catalizador WV/Al_2O_3 red.

4.5.6. Pruebas de actividad en un reactor continuo a tres fases.

El orden de reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos es el mismo que en el proceso de HDS convencional: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. Lo anterior es atribuido al papel que juegan los grupos metilos sustituidos. Los alquilsustituidos que requieren de condiciones severas para ser eliminados mediante HDS, son removidos en condiciones suaves usando la ODS, sin embargo, siguen siendo los compuestos más refractarios, en este sistema catalítico. Lo anterior se explica por el impedimento estérico producido por los grupos metilos del anillo bencénico, lo que impide que el complejo oxidante interactúe con el átomo de S de la molécula. Resultados semejantes han sido observados por otros autores, por ejemplo: Te y col. (2001).

Debido a la alta actividad del catalizador (WV/ Al_2O_3 red) fue sometido a pruebas en un sistema de tres fases y así evaluar su comportamiento tomando en cuenta los problemas de transferencia de masa que se presentan debido a la extracción de DBT's entre las dos fases insolubles que participan en la reacción. Las fases que están presentes en este proceso son decano y acetonitrilo como fases líquidas inmiscibles y el catalizador como una fase sólida. Las condiciones de operación en el reactor continuo son: $T=60^\circ\text{C}$, $P=1\text{atm}$, $F_{(\text{decano,acetonitrilo})}=0,5$ mL/min y una relación O/S de 6. Se llevó a cabo la reacción a tres fases a una temperatura de 60°C y posteriormente a 30°C . Los resultados se muestran en las figuras 4.5.10 y 4.5.11, donde las líneas horizontales representan los datos teóricos.

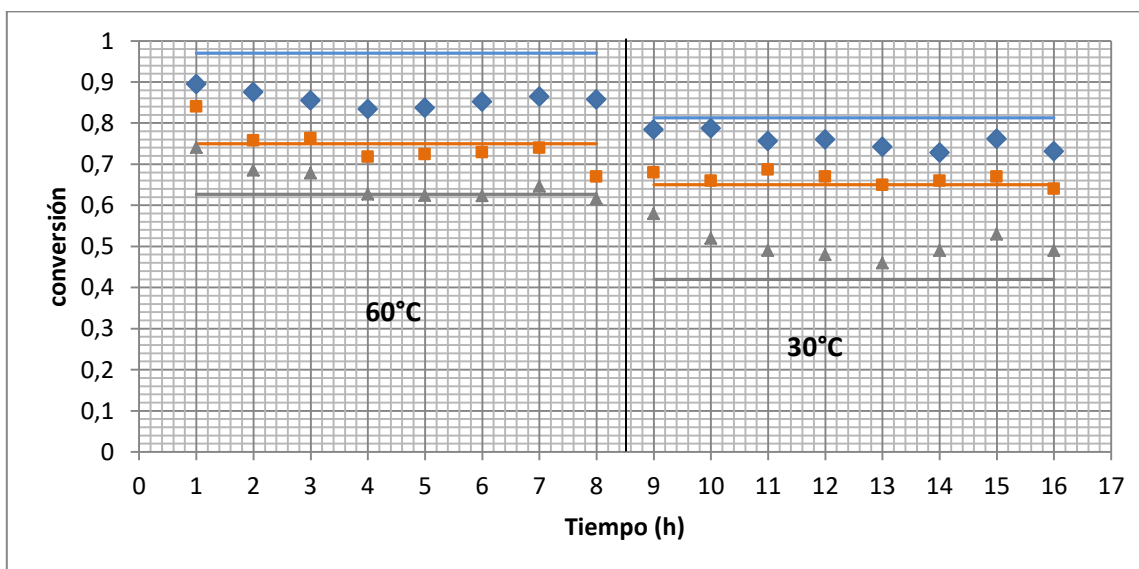


Figura 4.5.10 Conversión de DBT's en un sistema de tres fases a diferente temperatura con WV/ Al_2O_3 red: DBT (●), 4-MDBT (■) y 4,6-DMDBT (▲).

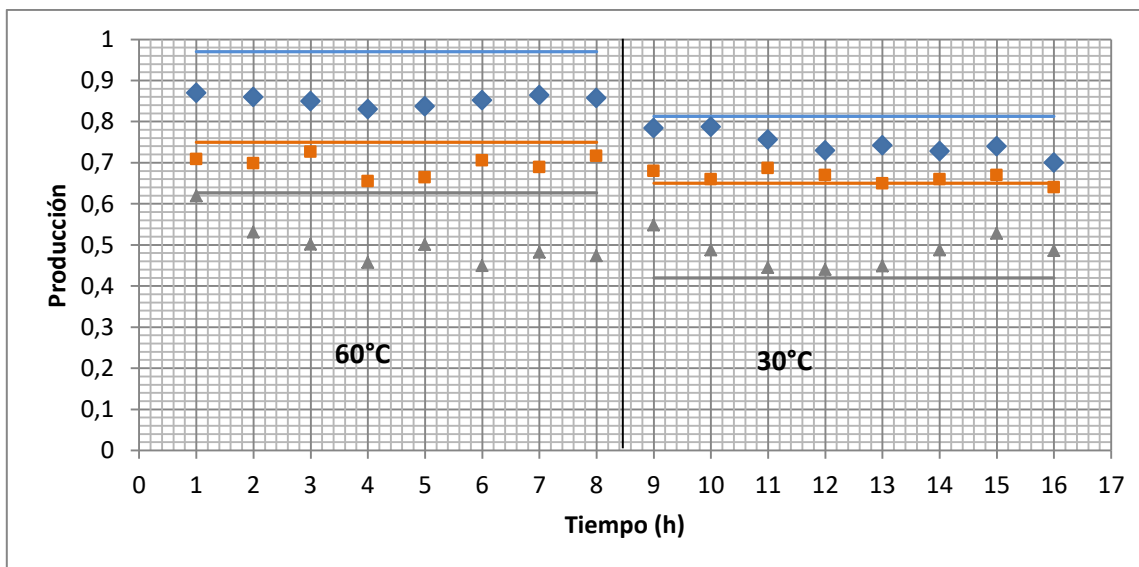


Figura 4.5.11 Producción de sulfonas en un sistema de tres fases a diferente temperatura con WV/Al_2O_3 red: DBT (●), 4-MDBT (■) y 4,6-DMDBT (▲).

En la figura 4.5.10 se puede observar que en un sistema de tres fases a temperatura de 60°C la conversión no es tan alta como en un sistema de dos fases, ya que se obtienen valores de conversión para el DBT entre 80% y 90% cuando a dos fases fácilmente se llega al 100% (figura 4.5.5). Esto es debido a los problemas de transferencia de masa que ocurren en la extracción de los compuestos azufrados ya que a dos fases estamos suponiendo que la extracción se llevó al 100%. Como es de esperarse al bajar la temperatura a 30°C la reacción tiene valores de conversión menores al 80% y menores a los resultados obtenidos para las pruebas a dos fases (figura 4.5.6). La producción de sulfonas tanto en 60°C como en 30°C es ligeramente menor en la reacción a tres fases (figura 4.5.11).

Los resultados de Remoción de DBT's en las pruebas de tres fases, para el reactor continuo a 60°C y 30°C se presentan en la figura 4.5.12.

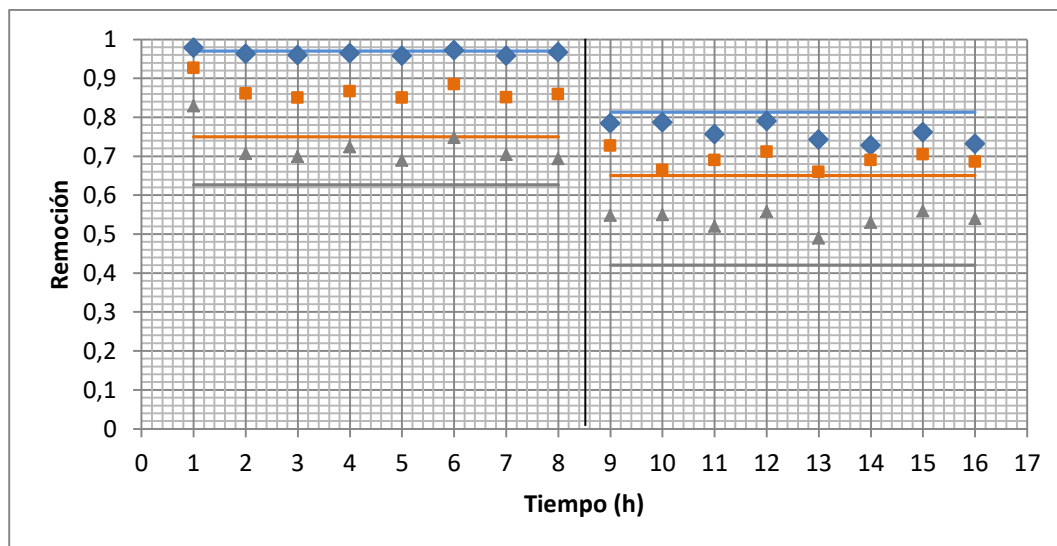


Figura 4.5.12 Remoción de DBT en reactor de flujo continuo a tres fases. DBT (●), 4-MDBT (■) y 4,6-DMDBT (▲).

Como se puede ver en la figura 4.5.12 la Remoción de DBT tiene valores mayores al 90% a 60°C, sin embargo, la conversión de DBT es menor que la Remoción pero con valores muy cercanos al 90%, lo mismo ocurre con el 4-MDBT que tiene una Remoción mayor al 80% pero una conversión menor a este valor (figura 4.5.12) lo que indica que en la reacción no todo lo que se extrae a la fase del combustible es convertido a sulfonas. Para la reacción realizada a 30°C la Remoción de DBT fue cercana al 80%, y su conversión fue muy similar, estos resultados indican que a menor Remoción habrá un menor porcentaje de conversión.

4.5.7 Efecto de la relación molar O/S en la ODS en un proceso continuo a tres fases.

Se realizaron pruebas con relaciones molar O/S = 6 y 3, a 60°C y Presión atmosférica para observar cómo se ve afectada la actividad catalítica, la conversión y la extracción de compuestos azufrados. Los resultados de las pruebas a diferente relación molar se muestran en las figuras 4.5.13, 4.5.14 y 4.5.15 que se presentan a continuación.

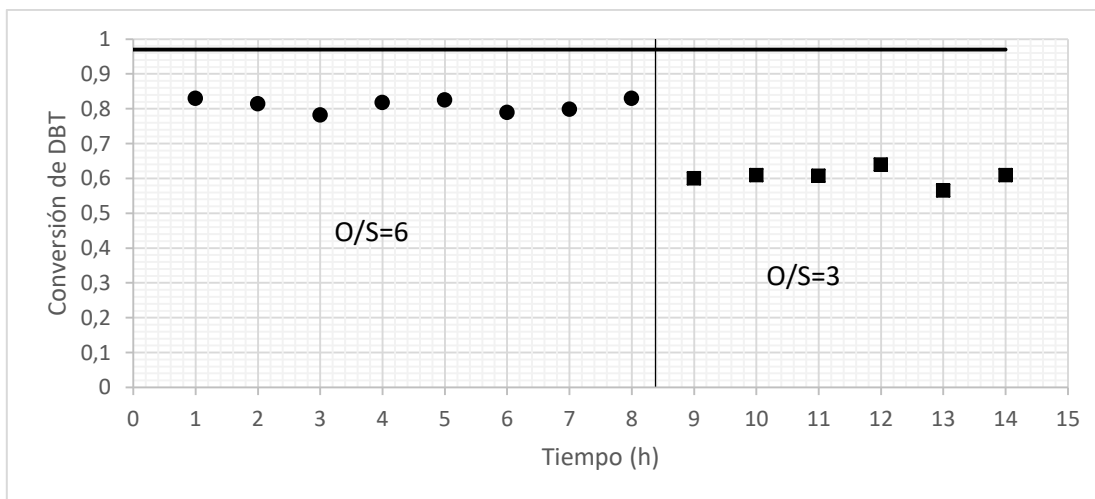


Figura 4.5.13. Conversión de DBT a diferente relación molar O/S donde la relación con valor igual a 3 se representa con (■) y el valor igual a 6 con (●).

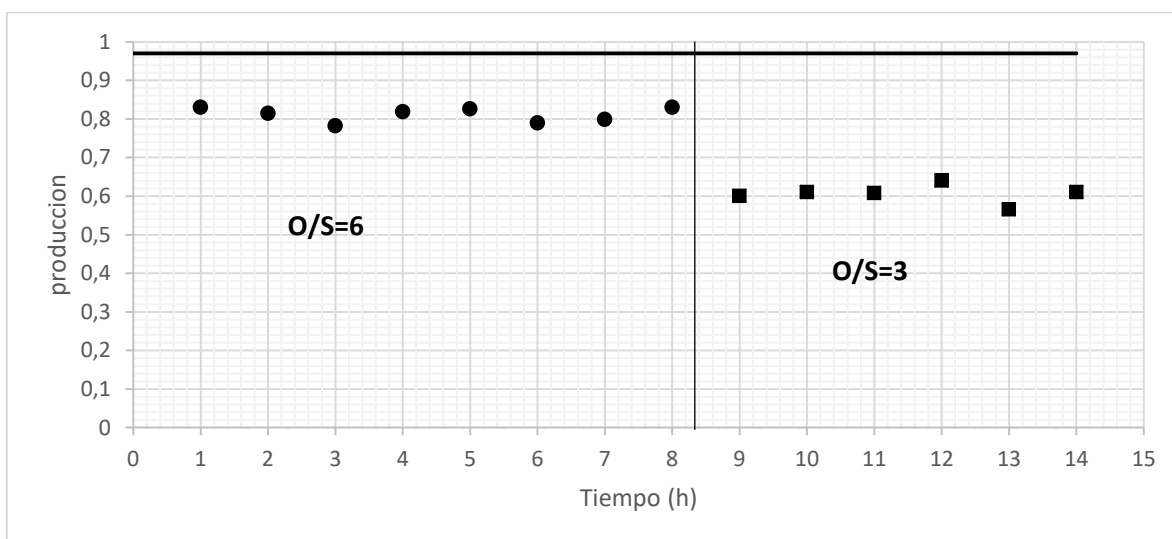


Figura 4.5.14. Producción de sulfonas a diferente relación molar O/S donde la relación con valor igual 3 se representa con (■) y el valor igual a 6 con (●).

Los resultados de reacción a diferente relación molar O/S muestran que para una relación igual a 6 se obtienen valores de conversión de DBT y producción de sulfonas de un 80%, mientras que para una relación igual a 3 la conversión y producción son del 60%. Figuras 4.5.13, 4.5.14.

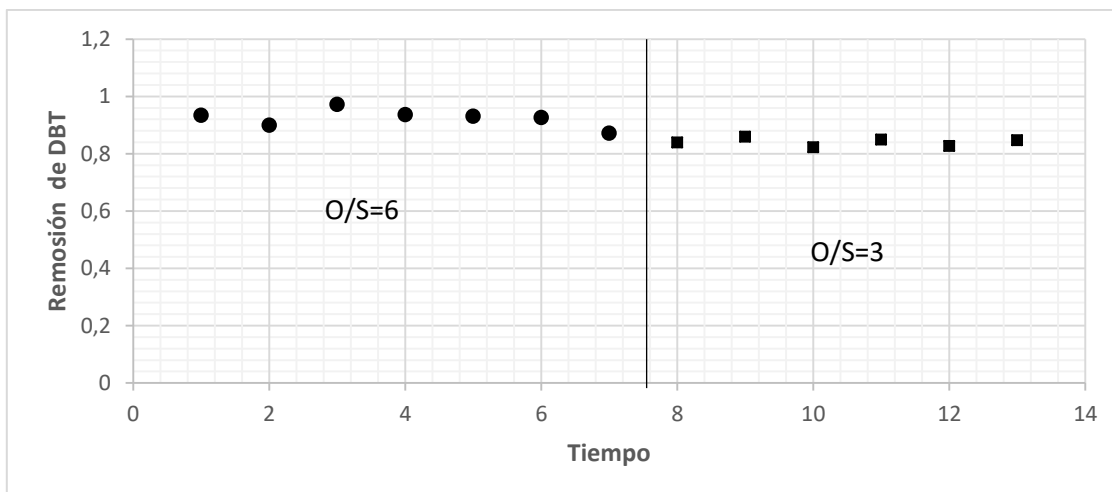


Figura 4.5.15. Remoción de DBT a diferente relación molar O/S donde la relación con valor igual 3 se representa con (■) y el valor igual a 6 con (●).

La figura 4.5.15 muestra que la Remoción de DBT fue menor al bajar la relación O/S, sin embargo, en ambos casos es mayor al 80%.

La relación O/S=3 da valores de remoción de 82% mientras que la conversión que resulta para esa relación molar es del 60% (figuras 4.5.15 y 4.5.13), lo que indica que no hay suficiente cantidad de peróxido para llevar a cabo la oxidación completa del compuesto azufrado, esto debido a la fácil descomposición del peróxido de hidrógeno en la reacción.

4.6 Parámetros cinéticos en la reacción de ODS.

Atsushi y col. [2004] calcularon los valores de la k catalítica para la reacción de ODS a 80°C , usando como agente oxidante terbutil hidroperóxido, a diferentes tiempos de residencia y un catalizador de 16 wt.% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. La figura 4.6.1 muestra la relación de $\ln(\text{Ca}/\text{C}_0)$ en función del tiempo de residencia, en donde las pendientes de cada compuesto azufrado es su coeficiente cinético, en dicho estudio también se obtuvo una relación lineal para cada compuesto azufrado a $40, 60, 100^{\circ}\text{C}$. concluyendo que los resultados sugieren que la reacción de oxidación de los compuestos azufrados estudiados puede ser tratada como una reacción de pseudoprimer orden.

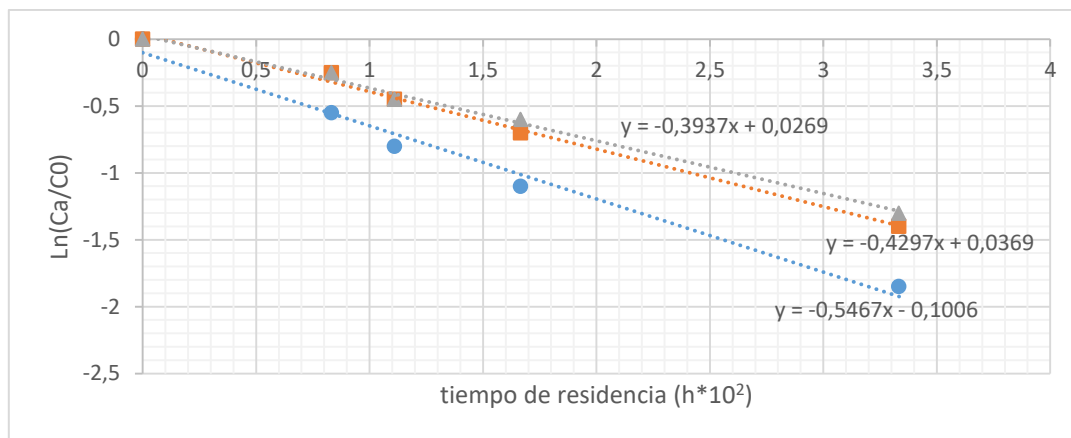


Figura 4.6.1. Valores de k para ODS a 80°C y usando como agente oxidante TBHP. DBT (●), 4-MDBT (■), 4,6-DMDBT(▲) [Atsushi y col. 2004].

En este trabajo se calcularon los valores de k catalíticos para la reacción de ODS a 30 y 60°C con el catalizador **WV/Al₂O₃red** y usando como agente oxidante H₂O₂ siguiendo la metodología del trabajo de [Atsushi y col. 2004] y se hizo una comparación entre ellos.

4.6.1 Cálculo de los coeficientes cinéticos en un reactor continuo a 30°C y diferentes tiempos de residencia.

Los coeficientes cinéticos de la reacción de ODS a 30°C se muestran en la tabla 4.6.2.

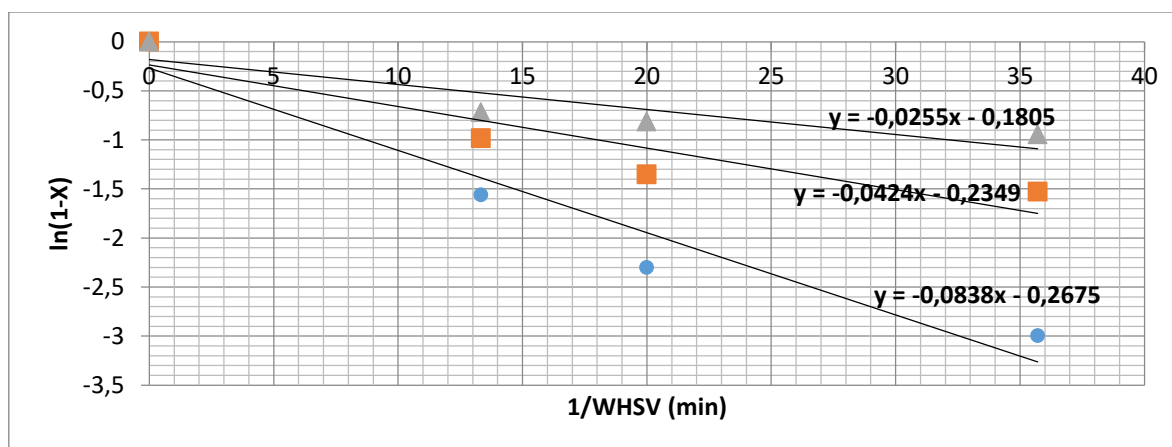


Figura 4.6.2 Coeficientes cinéticos para los compuestos azufrados a 30°C con WV/Al₂O₃red. DBT (●), 4-MDBT (■), 4,6-DMDBT (▲).

Tabla 4.6.2 comparación de coeficientes cinéticos para la reacción de ODS.

	VW/Al ₂ O ₃ red (60°C)	VW/Al ₂ O ₃ red (30°C)	MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (80°C)
	k(1/min)	k(1/min)	k(1/min)
DBT	0,1601	0,0838	0.5467
4-MDBT	0,0702	0,0424	0.4297
4,6-DMDBT	0,0493	0,0255	0.3937

Las constantes para la reacción de ODS con WV/Al₂O₃ a 30°C son casi la mitad de los calculados para 60°C y como era de esperarse, los valores de k catalítica son mucho más grandes para la reacción de ODS realizada a 80°C con el catalizador MoO₃/Al₂O₃ y con THP comparados con los de la reacción a 30 y 60 °C con WV/Al₂O₃red usando como agente oxidante peróxido de hidrógeno, ya que esta constante se ve afectada directamente por la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius, además de que se utilizó un catalizador muy diferente. Sin embargo, se hizo esta comparación para comprobar que la k catalítica calculada experimentalmente en este trabajo tiene un valor coherente, sustentando los resultados experimentales del presente trabajo de investigación.

Conclusiones.

Basado en conversión de DBT's y la producción de sulfonas en el proceso de ODS en un sistema por lotes y uno continuo, se establecieron las condiciones de operación que favorecen al proceso, las cuales son descritas a continuación:

Catalizador. WV/Al₂O₃ red

Comparando el rendimiento catalítico de los catalizadores estudiados en este trabajo, se llegó a la conclusión de que el mejor catalizador para un reactor en flujo continuo es el bimetálico **(WV/Al₂O₃)red** con un tamaño de partícula en el rango de $0.250\text{mm} < dp < 1.8\text{mm}$.

La alta actividad de este catalizador se atribuye principalmente a:

Método de preparación y su reducción.

La secuencia de impregnaciones a las que es sometido, garantiza una mejor penetración de la fase activa al soporte. Es preferible utilizar una impregnación sucesiva para cargas medias y altas, debido a que una disolución de impregnación con alta concentración de sales precursoras causan problemas de difusión e impregnación de fase activa sobre el soporte. [López, M., 2015]. Se obtiene un mayor rendimiento catalítico mediante las especies reducidas del catalizador, obteniéndose especies más reactivas.

Tamaño de partícula.

Al usar el catalizador triturado (tamaño de partícula en el rango de $0.250\text{mm} < d_p < 1.8\text{mm}$) el catalizador es más activo debido a que se están disminuyendo los problemas de transferencia de masa interna que se presentan cuando está en forma esférica 1.88mm . Garantizando que haya mejor contacto entre el flujo y los sitios activos del catalizador.

Temperatura (60°C).

Las conversiones más altas se observaron a 60°C y aunque la temperatura afecta la rapidez de reacción a favor, hay factores que impiden trabajar a temperaturas altas, ya que a estas temperaturas se favorece la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno. Otro factor que limita la temperatura es el punto de ebullición del disolvente de extracción (MeCN) ya que al alcanzar su punto de ebullición se tendrán pérdidas del disolvente limitando así la extracción líquido-líquido.

Al bajar la temperatura ($30\text{-}40^\circ\text{C}$) la conversión de DBT's fue menor, debido principalmente a la dependencia de la temperatura en la constante de rapidez a través de la ecuación de Arrhenius, además de que a bajas temperaturas la reacción del oxidante con los compuestos azufrados es muy lenta, limitándose la reacción de ODS, debido a la ausencia de oxígeno reactivo.

Flujo de alimentación 0.5 mL/min.

Con el propósito de estudiar el efecto del flujo en la reacción de ODS a dos fases se trabajó a una temperatura de 30°C , ya que a 60°C las conversiones de los DBT's fue 100%. Y a esta temperatura no se observan diferencias significativas.

Al disminuir el flujo de alimentación a la mitad, la conversión de DBT's aumento. Esto se debe principalmente a que al disminuir el flujo se está aumentando el tiempo de residencia de los DBT's a través del reactor, con lo que hay mayor

Conclusiones

tiempo de contacto entre los compuestos azufrados y los sitios activos del catalizador, dando como resultado una mayor conversión.

Un flujo de 0.5mL en combinación con una temperatura de 60°C dan los mejores resultados para la reacción de ODS a tres fases.

Relación O/S=6.

Se estudió el efecto que tiene la relación molar O/S sobre la conversión de DBT's, y se observó que a medida que la relación O/S disminuye la conversión también lo hace. Esto se atribuye a que el peróxido de hidrógeno se descompone fácilmente, por lo que es necesario tener un exceso del agente oxidante, específicamente en una relación molar O/S=6.

Referencias.

- Aida T., Yamamoto D., Iwata M. and Sakata K. (2000). Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel. *Rev. Heteroatom Chem.* 22, 241-256.
- Alvarez-Amparán M. A., Rodríguez-Gomeztagle J., Cedeño-Caero L. (2015). Efecto del método de preparación de catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la desulfuración oxidativa en un diesel modelo. *Superficies y Vacío* 28(2), 42-44.
- Alvarez-Amparán, M.A., Cedeño-Caero, L. (2014). Efecto del Hidroperóxido de cumeno sobre la desulfuración oxidativa. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol.13, No 3. 789-794.
- Alvarez-Amparán, M.A., Cedeño-Caero, L. (2012). Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol.11, No.3. 431-438.
- Anisimov, A.V. y Tarakanova, A.V. (2009). Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russian Journal of General Chemistry* 79, 1264-1273.
- Atsushi Ishihara., Danhong Wang., Franck Dumeignil., Hiroshi Amano., Eika Weihua Qian y Toshiaki Kabe. (2005). Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Applied Catalysis A: General* 279, 279-287.
- Babich, I.V. y Moulijn, J.A. (2003). Science and technology of novel process for Deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.
- Ballester, F. y Boldo, E. (2010). Los efectos de la contaminación del aire sobre la salud de las personas y las poblaciones. *Observatorio de Medio Ambiente en España 2010*.
- Beatriz Gil López, Magali Ugalde Alcántara, José Gonzales Rodríguez. (2005). Desulfuración oxidativa de azufrados de diésel. Tesis para optar el título de ingeniero químico, UAM Iztapalapa.

Referencias

- Becerra-Hernández, J. S.; Gómez-Bernal, H.; Navarro-Amador, J. F.; Cedeño-Caero, L. (2006). Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofenicos con catalizadores soportados de V₂O₅. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol 5, No.3, 301-310.
- Bowker Michael. (1998). *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*.
- Campos-Martin, J.M., Capel-Sanchez, P., PerezPresas, P. y Fierro J.L.G. (2010). Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 85, 879-890.
- Cedeño Caero L., Martínez-Abarca, M. Gómez-Díaz, F. Pedraza-Archila. (2005). Desulfuración de organoazufrados presentes en el diésel por oxidación y extracción. Parte 1. Catalizadores de cobre soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 4, núm. 3. 241-252.
- Cedeño Caero L., Gutierrez Alejandre Aida, Gomez Bernal H. (2009). Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalyst: An alternative to Deep desulfurization of diesel, *Catalysis Today*, Vol.142. 227-233.
- Cedeño Caero L., Hernández, E., Pedraza F. y Murieta F. (2011). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today*, Vol.172, 189-194.
- Cedeño Caero L., Navarro J., Gutiérrez Alejandre A. (2006) oxidative desulfuration of synthetic diesel using supported catalysts. Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process. *Catalysis Today*, Vol.116, 562-568.
- Danhong Wang., Eika Weihua Qian., Hiroshi Amano., Kazuhiro Okata., Atsushi Ishihara., Toshiaki Kabe. (2003) Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl Hydroperoxide. *Applied Catalysis* 253. 91-99.
- Funakoshi I, Aida T. US Patente 5,753 (1993).

Referencias

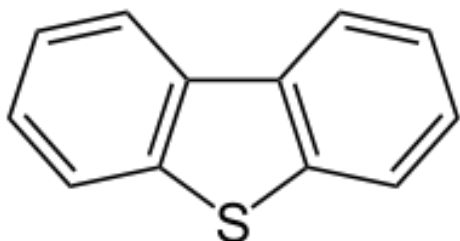
- Gentry JC, Lee FM, NPRA 2000 Annual Meeting, AM-00-35, San-Antonio, Texas; March 26–28, 2000. 16p.
- Gómez H., Cedeño L. (2005) Solvent effects during oxidation-extraction. Desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. International Journal of chemical reactor engineering, Volumen 3, Issue 1.
- Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., shahrani F., Hajji A., Koseoglu, O.R. (2011). Oxidative desulfuration of hydrocarbon fuels. Catalysis reviews: science and Engineering 53, 199-255.
- López Luna, M. (2015). Estudio del efecto de la relación V-Mo en catalizadores para ODS. Tesis para obtener el título de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM.
- Martinez Garcia, E. (2015) Desulfuración oxidativa en un proceso catalítico continuo. Tesis para obtener el título de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM.
- Medellin Rivera Blanca Lucia. (2010) Síntesis y caracterización de catalizadores Pt-Ge soportados en γ -Al₂O₃. Tesis para obtener el grado de maestría en ciencias (química) área de catálisis. UAM-Iztapalapa.
- Monsalvo Carpinteiro, J. (2016). Estudio del efecto de compuestos nitrogenados en la ODS. Tesis para obtener el título de licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM.
- Norma oficial Mexicana NOM-085-SEMARNAT-2011, contaminación atmosférica-niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición, México 2011.
- Norma oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, especificaciones de combustibles fósiles para la protección ambiental, México 2005.
- NORMA Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de calidad de los petrolíferos, México 2015.

Referencias

- Organización Mundial de la Salud, contaminación del aire, visto en http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/health_impacts/es/index4.html, consulta 13 de junio de 2016.
- Otsuki S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T. y Kabe, T. (2000). Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & Fuels*, Vol.14, No.6, 1232-1239.
- Qian, E. (2008). Development of novel nonhydrogenation desulfurization process: Oxidative desulfurization of distillate. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 51, 14-31.
- Ramírez Vega Alan E. (2015). Estudio de presión y temperatura sobre la ODS con peróxido de hidrógeno. Tesis para obtener el título de ingeniero químico. UNAM, Facultad de Química.
- Ramos Luna Mariana Aline. (2008) Análisis del proceso de desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos. Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico. Facultad de Química, UNAM.
- Smith, M.B. (1994). *Organic Synthesis*. NY. McGraw-Hill.
- Song C., (2003). An overview of a new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis today* 86, 211-263.
- Te, M., Fairbridge, C. y Ring, Z. (2001). Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems. *Applied Catalysis A: General* 219, 267–280.
- Tolentino Navarro Luis Enrique, Reyes Santiago R.I., Cedeño Caero L. (2015). Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con catalizadores de tungsteno soportados en Al₂O₃ o Al₂O₃-TiO₂. *Superficies y vacío* 28(4), 102-106.
- Zanella, R., Cedeño-Caero L., Viveros, E. Mireles. (2007). Desulfuración oxidativa de organoazufrados con catalizadores de oro y plata soportados en óxido de Titanio, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 6, núm. 2, , pp. 147-156.

Apéndice I.

Características de los reactivos.



Dibenzotiofeno (DBT)

Marca: Sigma Aldrich.

Pureza: 98%

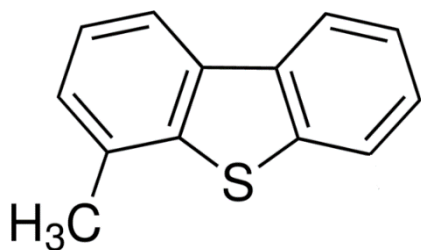
Masa molar: 184.26 g/mol

Densidad: 1252 kg/m³; 1.252 g/cm³

Punto de fusión: 97-100 °C (270 K)

Punto de ebullición: 332-333 °C (272 K)

4-metildibenzotiofeno (4-MDBT)



Marca: Sigma Aldrich.

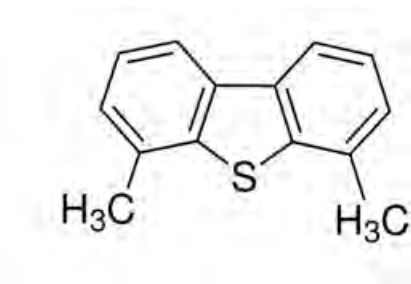
Pureza: 96%

Masa molar: 198.28 g/mol

Punto de fusión: 64- 68°C

Punto de ebullición: 298°C

4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).



Marca: Sigma Aldrich.

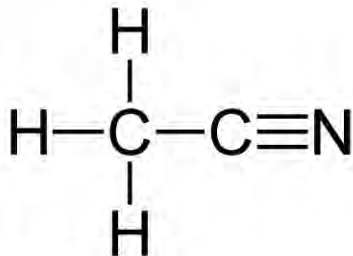
Pureza: 97%

Masa molar: 212.31 g/mol

Punto de fusión: 153-157 °C

Punto de ebullición: 298°C

Acetonitrilo.



Marca: J.T Baker.

Pureza: 99.9%.

Peso molecular: 41.05 g/mol.

Punto de ebullición: 81°C.

Punto de fusión: -45 °C.

Densidad: 0.78 g/cm³.

Decano.



Marca: Sigma-Aldrich.

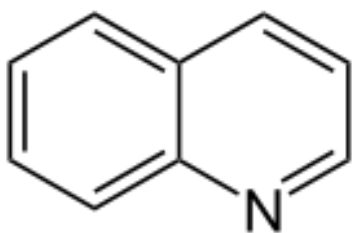
Pureza: 99%.

Formula: C₁₀H₂₂.

Punto de ebullición: 173-174°C.

Punto de fusión: -30°C.

Quinolina.



Marca: Sigma-Aldrich.

Masa molar: 129.16 g/mol.

Densidad: 1.093 g/cm³.

Punto de ebullición: 237°C.

Punto de fusión: -15 °C.

Apéndice II.

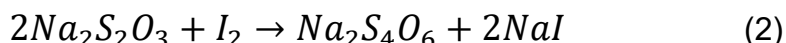
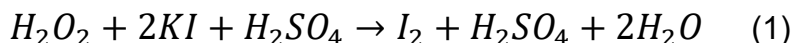
Yodometría.

Durante las reacciones de ODS, ya sea en un reactor por lotes o en uno de flujo continuo, se monitorea la cantidad de peróxido de hidrógeno que reacciona, este análisis se hace de manera indirecta por el método de yodometría.

La técnica consiste en promover una reacción química entre el peróxido de hidrógeno y una solución de yoduro de potasio en medio ácido (ácido sulfúrico). De la ecuación (1) se observa que un mol de peróxido de hidrógeno reacciona con dos moles de yoduro de potasio para formar yodo elemental y agua.

Una vez formado el yodo elemental, este puede ser cuantificado, mediante una valoración o titulación, haciendo reaccionar el yodo con tiosulfato de sodio como se muestra en la ecuación (2).

Se usa como indicador almidón debido a que el color de una solución de yodo antes de su punto de equivalencia no es suficientemente notorio. El almidón forma un complejo de color azul con el yodo que es fácil de identificar.



Una vez que se ha valorado la solución, se conoce el volumen gastado y la concentración de tiosulfato de sodio, con esto se obtienen los moles de tiosulfato. Tomando en cuenta la relación estequiométrica (2:1) se determina la cantidad de yodo formado y con esto la cantidad de peróxido de hidrógeno, ecuación (1).

Preparación de reactivos utilizados en la yodometría.

Yoduro de potasio. KI [0.24M].

La solución de yoduro de potasio se prepara disolviendo 4g de KI en 1 L de agua destilada.

Tiosulfato de sodio. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [0.013M]:

Se prepara disolviendo 0.952g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en 1L de agua destilada recién hervida. Se adiciona 0.1g de Na_2CO_3 anhidro. Esta solución es fotosensible porque es almacenada en un frasco ámbar para evitar su descomposición.

Ácido sulfúrico. H_2SO_4 1:20.

El ácido sulfúrico se prepara mediante la disolución de 50 mL de H_2SO_4 en 1 L de agua destilada.

Molibdato de amonio (20%)

Se disuelven 20g de molibdato de amonio en 100 mL de agua destilada.

Almidón.

Se disuelven 0.1 g de almidón comercial en 50 mL de agua destilada a temperatura de ebullición.

Procedimiento:

Se toma una alícuota de 0.5mL de los productos de reacción de ODS y se colocan en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, posteriormente se agregan 2.5mL de la solución de KI, 20 mL de solución acida, dos gotas de molibdato de amonio y se titula con la solución de tiosulfato de sodio.

La solución en el matraz a lo largo de la titulación se torna de café a amarillo, cuando el color es amarillo claro antes del punto de equivalencia se agregan dos gotas de almidón, la solución se pondrá de color azul y se titula hasta que la solución sea incolora.

En caso de que no haya H_2O_2 en el matraz a titular, la solución se mantendrá incolora.

Cálculo de la Relación molar O/S.

En una prueba de ODS se agregaron 0.5 mL de H_2O_2 y el volumen de tiosulfato gastado en la titulación fue 7.8 mL.

$$7.8\text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \left(\frac{0.013\text{mol}}{1\text{L}}\right) \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}}\right) \left(\frac{100\text{mmol}}{1\text{mol}}\right) = 0.1014\text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$\frac{0.1014\text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{2} = 0.0507\text{mmol I}_2 \left(\frac{50\text{mL V en el react}}{0.5\text{mL Valicuota}}\right) = 5.07\text{mmol I}_2$$

Tomando en cuenta la relación estequiométrica (1:1) de la ecuación (1).

$$5.07\text{mmol I}_2 = \text{mmol H}_2\text{O}_2$$

Ahora para el calcular el azufre presente en la reacción se calculan los mmol de cada compuesto dibenzotiofenico y se suman.

$$1\text{g DBT} \left(\frac{1\text{mol}}{184.2\text{g}}\right) \left(\frac{1000\text{mol}}{1\text{mol}}\right) \left(\frac{50\text{ mL MR}}{1000\text{ mL MR}}\right) = 0.2714\text{ mmol de DBT}$$

$$1\text{g 4MDBT} \left(\frac{1\text{mol}}{198.2\text{g}}\right) \left(\frac{1000\text{mol}}{1\text{mol}}\right) \left(\frac{50\text{ mL MR}}{1000\text{ mL MR}}\right) = 0.2522\text{ mmol de 4MDBT}$$

$$1\text{g 46DMDBT} \left(\frac{1\text{mol}}{212\text{g}}\right) \left(\frac{1000\text{mol}}{1\text{mol}}\right) \left(\frac{50\text{ mL MR}}{1000\text{ mL MR}}\right) = 0.2355\text{g de 46DMDBT}$$

$$\sum n_{\text{DBT}'s} = 0.75923$$

$$\frac{O}{S} = \frac{\text{mmoles de H}_2\text{O}_2}{\text{mmoles S}} = \frac{5.07\text{mmol H}_2\text{O}_2}{0.75923\text{ mmol S}} = \mathbf{6.677}$$

Apéndice III.

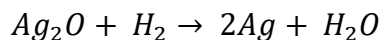
Análisis TPR.

El análisis TPR nos permite tener información sobre el tipo y cantidad de especies reducibles que están presentes en el catalizador, su temperatura de reducción así como la interacción que existe entre el metal y el soporte.

En el análisis TPR se necesita un factor que permita saber los moles de los metales reducidos para poder calcular el porcentaje contenido en el catalizador, en este caso vanadio y tungsteno. Para esto se reduce un patrón primario como el Ag_2O , ya que este se reduce al 100% con el objetivo de obtener la cantidad de H_2 gastado y el área bajo la curva del termograma que se obtiene (figura 4.1.1). Con estos datos se calcula el factor de reducción (F_{red}), el cual se utiliza para calcular la cantidad real de hidrógeno necesario para reducir las especies metálicas en la muestra deseada.

El factor de reducción se calcula de la siguiente forma.

De la reacción



Tenemos que los moles de Ag_2O = moles de H_2 , como se redujeron 0.057 g de Ag_2O tenemos que:

$$mol H_2 = 0.057g Ag_2O * \frac{1 mol Ag_2O}{231.64 g Ag_2O} = 0.0002460 mol Ag_2O$$

$$F_{red} = \frac{mol H_2}{area\ bajo\ la\ curva\ TPR} = \frac{0.0002460 mol Ag_2O}{0.163 mV^{\circ}C} = 0.001509 \frac{mol H_2}{mV^{\circ}C}$$

Obtenido este factor y con el área de las curvas obtenidas en el termograma del catalizador de WV/Al_2O_3 figura 4.1.2 Se procede a calcular las

moles reales de hidrogeno necesarias en el proceso de reducción con la siguiente ecuación:

$$mol H_2 reales = (F red) * (\acute{a}rea de reducci3n).$$

Moles de H₂ gastados en la reducci3n de V.

$$mol H_2 reales = \left(0.001509 \frac{mol H_2}{mV^\circ C}\right) * (0.02 mV^\circ C) = 3.01 \times 10^{-5} mol H_2$$

Moles de H₂ gastados en la reducci3n de W.

$$mol H_2 reales = \left(0.001509 \frac{mol H_2}{mV^\circ C}\right) * (0.52 mV^\circ C) = 7.85 \times 10^{-4} mol H_2$$

Para calcular los moles de WO₃ y V₂O₅ se tienen que considerar las reacciones de reducci3n de cada compuesto expuestas en la secci3n 4.1. De estas reacciones se tiene que la relaci3n de V₂O₅ respecto al H₂ es 1:2 por lo que los moles de H₂ gastados en la reducci3n de V se dividen entre dos para obtener los moles de V₂O₅. Por otra parte la relaci3n de WO₃ con respecto al H₂ es 1:3 por lo que los moles de H₂ gastados en la reducci3n de W se dividen entre tres para obtener los moles de WO₃.

Gramos de V₂O₅.

$$\frac{3.01 \times 10^{-5} mol H_2}{2} = 1.5 \times 10^{-5} mol V_2O_5 * \left(\frac{182 g V_2O_5}{1 mol V_2O_5}\right) = 0.00275 g V_2O_5$$

Gramos de WO₃.

$$\frac{7.85 \times 10^{-4} mol H_2}{3} = 2.62 \times 10^{-4} mol WO_3 * \left(\frac{232 g WO_3}{1 mol WO_3}\right) = 0.060 g WO_3$$

Porcentaje elemental presente en el catalizador WV/Al₂O₃ red.

$$\%V = \left(\frac{0.00275 g V_2O_5}{0.255 g de muestra}\right) * \left(\frac{102 g V}{182 g V_2O_5}\right) * 100 = 0.60 \% V$$

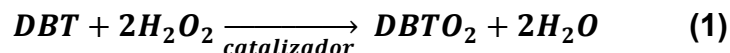
$$\%W = \left(\frac{0.060 g WO_3}{0.255 g de muestra}\right) * \left(\frac{0.793 g W}{1 g WO_3}\right) * 100 = 18 \% W$$

Apéndice IV.

Cálculo de las constantes cinéticas.

Para la comprensión e interpretación de los resultados en la reacción de ODS, fue necesario determinar las constantes cinéticas de reacción k .

Para el cálculo de las constantes cinéticas se ajustó el modelo de rapidez de reacción a una cinética de pseudo primer orden, debido a que se tiene un exceso de agente oxidante. El cálculo de dichas constantes se describe a continuación.



Para la reacción de ODS (1) se hicieron algunas consideraciones, la primera de ellas es que existe un mezclado perfecto en el reactor por lotes, no existieron reacciones secundarias, la reacción es isotérmica, no se consideraron los fenómenos de transferencia de masa dentro y fuera de las partículas catalíticas y la concentración del peróxido de hidrógeno fue constante debido a que se encuentra en exceso debido a que se trabajó con una relación molar O/S=6.

Nomenclatura.

r = rapidez de reacción.

C_{DBTs} = concentración del compuesto dibenzotiofénico.

$C_{H_2O_2}$ = concentración de peróxido de hidrógeno.

t = tiempo de reacción.

X = conversión del compuesto dibenzotiofénico.

1) Ecuación de rapidez de reacción.

$$-r = -\frac{dC_{DBTs}}{dt} = k' C_{DBTs}^n C_{H_2O_2}^m$$

2) Como el peróxido de hidrógeno esta en exceso, su concentración en cualquier tiempo de la reacción se considera la misma que su concentración inicial y la ley de rapidez sólo depende de la concentración de compuesto azufrado.

Tomando en cuenta lo anterior la ecuación de rapidez queda de la siguiente forma.

$$-r = -\frac{dC_{DBTs}}{dt} = k C_{DBTs}$$

3) Reordenando la ecuación 2 tenemos.

$$-\frac{dC_{DBTs}}{C_{DBTs}} = k dt$$

4) Integrando ambos lados de la ecuación 3 se obtiene

$$-\int_{C_{DBTs\ inicial}}^{C_{DBTs}} \frac{dC_{DBTs}}{C_{DBTs}} = k \int_0^t dt = -\ln \frac{C_{DBTs}}{C_{DBTs\ inicial}} = kt$$

La ecuación resultante de integrar la ecuación anterior se ajusta a una línea recta en la cual la pendiente es la constante de rapidez, como se muestra en la figura IV.1.

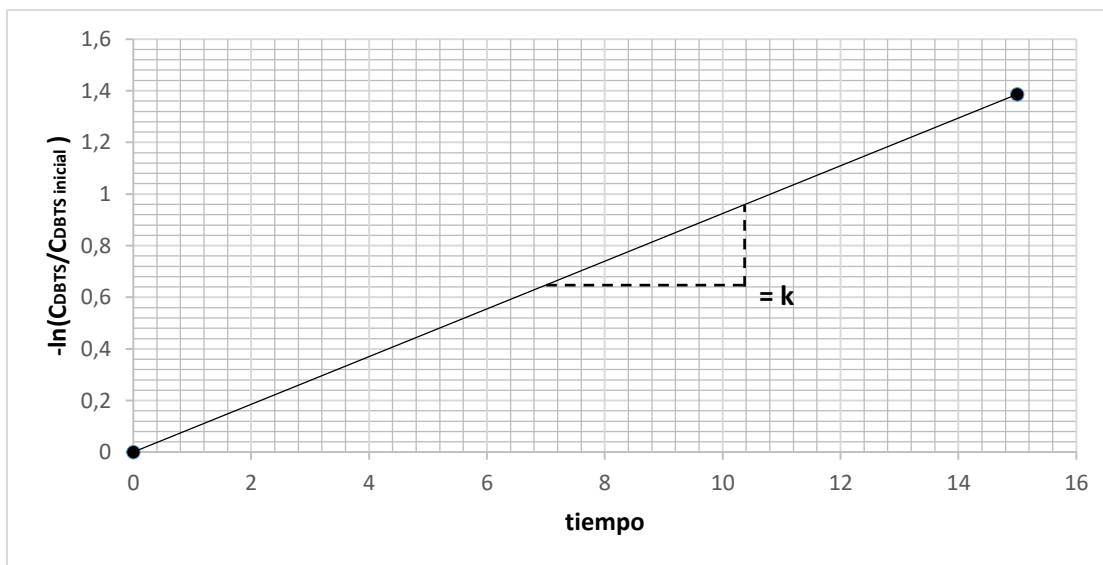


Figura IV.1 Representación gráfica de una cinética de primer orden.

Apéndice V

Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica analítica que puede ser utilizada para separar compuestos orgánicos basada en sus volatilidades. También provee información cualitativa y cuantitativa de los componentes presentes en una mezcla.

El cromatógrafo de gases se compone principalmente de: un gas portador, inyector, horno, columna y un detector.

Con el objetivo de determinar el porcentaje de conversión de DBT's y producción de sulfonas se hizo un análisis cromatográfico para las pruebas realizadas.

1. Se hace el primer análisis cromatográfico de una muestra de la mezcla reactiva preparada y se inserta en la canastilla del sistema de inyección automática.
2. Una vez inyectada la muestra al cromatógrafo es evaporada y acarreada por el gas portador a través de la columna que está dentro del horno, el cual debe tener una buena regulación de temperatura.
3. La columna capilar del cromatógrafo contiene película líquida sobre sus paredes a lo que se le conoce como fase estacionaria. A lo largo de la columna la mezcla que es acarreada se va separando, ya que la fase estacionaria retiene los compuestos más ligeros y/o los más afines a esta.
4. Las muestras que salen de la columna pasan al FID en donde son expuestas a una flama de hidrogeno/aire la cual rompe las moléculas

orgánicas y produce iones, estos iones son colectados en un electrodo produciendo una señal eléctrica que puede ser medida.

5. Por último un software detecta las señales eléctricas y traza una línea continua, la presencia de una sustancia previamente separada en la columna queda registrada como un pico, cuya área es proporcional a la cantidad de la muestra. La **figura V.1** muestra el cromatograma que corresponde a la mezcla modelo diésel utilizada en el proceso.

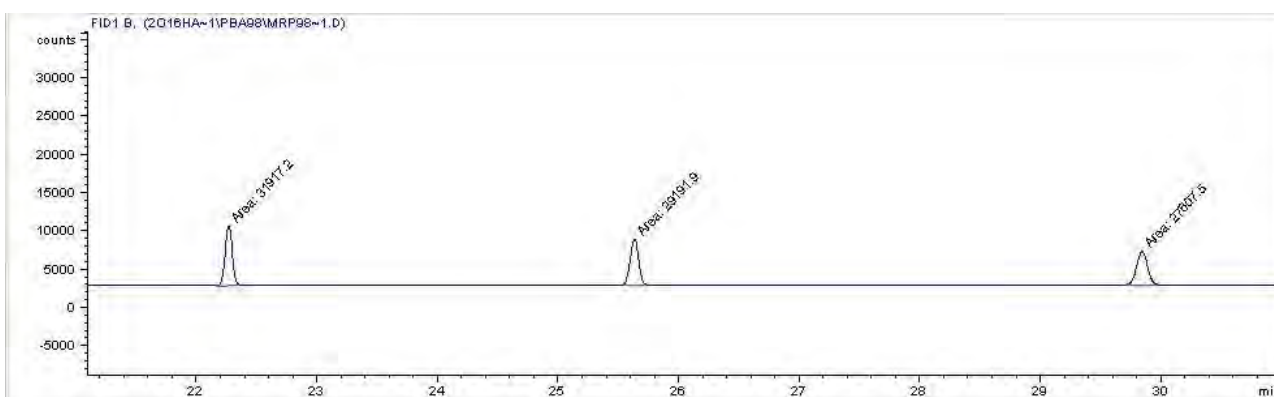


Figura V.1 Cromatograma de mezcla reactiva (diésel modelo).

En la Figura V.1 se pueden observar los picos correspondientes a los diferentes compuestos contenidos en la mezcla modelo a diferentes tiempos de retención en la columna del cromatógrafo. El primer pico corresponde a la molécula de DBT, el segundo pico al 4-MDBT y el tercer pico representa al 4,6-DMDBT.

Para monitorear el avance de la reacción en el reactor continuo se toman muestras a diferentes tiempos (cada hora) para observar el área de los DBT's y el área de sus respectivas sulfonas que se han producido. La **figura V.2** se muestra el cromatograma de una muestra tomada a la salida del reactor continuo después de seis horas de operación en una reacción de ODS a dos fases.

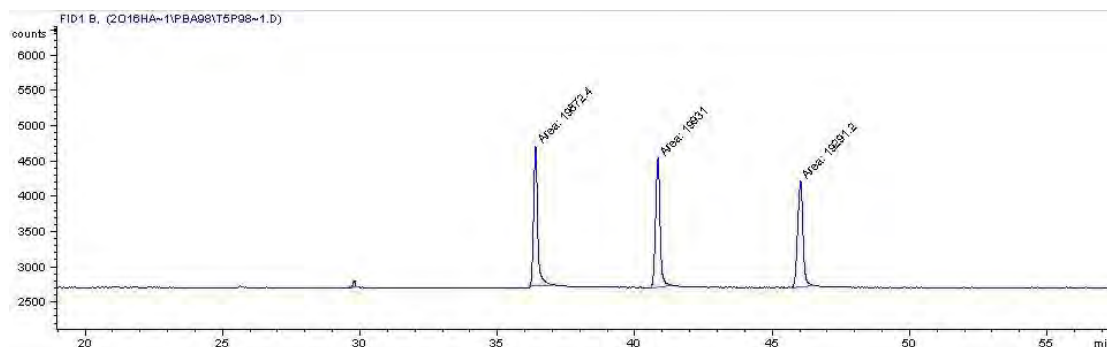


Figura V.2 Cromatograma de una muestra de reacción a 2 fases.

En la figura V.2 se puede apreciar que los compuestos azufrados reaccionaron completamente, ya que los picos que correspondían a estos compuestos ya no aparecen en el cromatograma y a su vez aparecieron tres picos a tiempos de retención de 36, 41 y 46 min, los cuales corresponden a sus respectivas sulfonas. En donde el primero corresponde al DBTO₂, el segundo al 4-MDBTO₂ y el tercero a 4,6-DMDBTO₂.