



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio del efecto del contenido de V en catalizadores
bimetálicos WVOx/Alúmina para la ODS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

Marisol Joseline Castillo Marquez



Ciudad Universitaria, Cd, Mx., 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: Profesor: Luis Cedeño Caero

VOCAL: Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo

SECRETARIO: Profesora: Aida Gutiérrez Alejandre

1er. SUPLENTE: Profesor: José Gabriel Téllez Romero

2° SUPLENTE: Profesor: Antonio García Vila

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

SUSTENTANTE (S):

MARISOL JOSELINE CASTILLO MARQUEZ



ÍNDICE

Capítulo 1 . INTRODUCCIÓN	6
1.2. Objetivos	9
1.2.1 General.....	9
1.2.2. Particular	9
Capítulo 2 . MARCO TEÓRICO	10
2.1. Petróleo y sus productos.....	10
2.2. El azufre en los combustibles.....	13
2.2.1. Efectos sobre la salud.....	13
2.2.2. Efectos en el ambiente	14
2.2.3. Efectos sobre los motores	15
2.3. Diésel	15
2.4. Hidrodesulfuración (HDS)	16
2.5. Desulfuración oxidativa (ODS).....	18
2.6. Catalizador.....	19
2.7. Preparación de un catalizador.....	23
Capítulo 3 . DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
3.1. Preparación de los catalizadores	25
3.2. Caracterización de los catalizadores.....	26
3.3. Pruebas de actividad catalítica para la ODS	27
Capítulo 4 . RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1. Caracterización de catalizadores	31
4.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX).....	31
4.1.2. Reducción a temperatura programada (TPR).....	34



4.2. Pruebas de actividad.....	39
4.2.1. Pruebas de actividad con los catalizadores monometálicos	39
4.2.2. Pruebas de actividad con los catalizadores monometálicos de vanadio reducidos.	42
4.2.3. Pruebas de actividad con los catalizadores monometálicos de tungsteno reducidos	45
4.2.4. Pruebas de actividad con los catalizadores bimetálicos con 4% y 9% de vanadio	47
4.2.5. Pruebas de actividad con los catalizadores bimetálicos reducidos.....	49
4.3. Pruebas de envejecimiento, yodometría y constantes cinéticas.	54
4.3.1. Catalizadores monometálicos.....	55
4.3.2. Catalizadores bimetálicos.....	59
CONCLUSIONES.....	62
REFERENCIAS.....	64
ANEXOS	67
ANEXO A. CÁLCULO DE SALES PRECURSORAS.....	67
ANEXO B. CÁLCULO DE CONVERSIÓN Y PRODUCCIÓN	69
ANEXO C. CÁLCULO DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS.....	70
ANEXO D. CÁLCULO DE TPR.....	73
ANEXO E. YODOMETRÍA	77



Capítulo 1 . INTRODUCCIÓN

A causa de la creciente necesidad del cuidado ambiental, nuevas normas y regulaciones son aplicadas en la producción y calidad de combustibles fósiles. Actualmente, la NOM-086-SENER-SEMARNAT exige que el contenido de azufre en el diésel sea menor de 15 ppm, un desafío para la producción de diésel en México y que muchas veces resulta en la importación de combustibles ya procesados o en el desperdicio de fracciones con alto contenido de azufre.

Para reducir el efecto nocivo de los compuestos de azufre, en la industria petrolera se lleva a cabo la desulfuración del petróleo. Uno de los procesos más utilizados para este fin es la hidrodeshulfuración (HDS), la cual se lleva a cabo tratando el combustible con hidrógeno a altas presiones y temperaturas. La HDS es un proceso en el cual el combustible ligero es calentado, mezclado con hidrógeno y alimentado a un reactor empacado con pellets catalíticos. Para la producción de diésel o keroseno se usan presiones de hasta 30 bares. Sin embargo, se ha reportado que para esta tecnología los compuestos organoazufrados como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6- dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son difíciles de remover, debido a su impedimento estérico, incluso a condiciones de alta presión y temperatura.

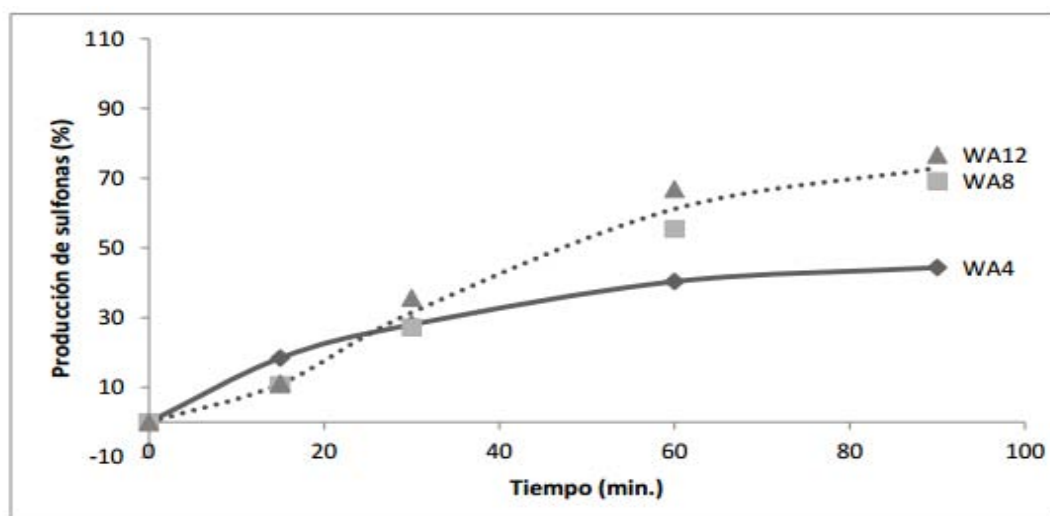
Otro método para obtener la desulfuración del petróleo es la desulfuración oxidativa (ODS). La ODS consiste en convertir los compuestos organoazufrados presentes en los combustibles líquidos mediante el uso de diversos agentes oxidantes, el más comúnmente utilizado es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). De la reducción del H_2O_2 se produce oxígeno reactivo para la oxidación de los organoazufrados produciendo sulfonas y agua, siendo esta última un agente inhibidor de la reacción. La ODS puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como W, V y Mo.

En este trabajo se llevó a cabo la formulación de una serie de catalizadores con óxidos de V y W soportados en alúmina, esto con el fin de encontrar un catalizador



bimetálico más estable y más activo. Se varió el contenido de vanadio y se realizó una investigación bibliográfica, para fijar una cantidad de tungsteno óptima, los resultados más importantes son:

- Santiago Ana (2014) obtuvo una conversión de 88% para el DBT, con un catalizador bimetálico de 9% de vanadio y 8 % tungsteno a comparación de uno con 6% de vanadio y mismo contenido de tungsteno, donde la máxima conversión fue de 81%. A condiciones de 60°C, presión atmosférica y H₂O₂ como agente oxidante.
- A las mismas condiciones de operación Basaves (2014) obtuvo que los catalizadores monometálicos W8 (8% de tungsteno) y W12 (12% tungsteno) son los que presentan mayor conversión de DBT.
- En consistencia con Reyes (2014) quien obtuvo que los catalizadores monometálicos que dan mayor producción de sulfonas de 4-MDBT es el de 8% de tungsteno y 12% de tungsteno. La gráfica 1 muestra los resultados obtenidos:



Gráfica 1. Producción de la sulfona 4-MDBT, catalizador W soportado Al₂O₃ a presión atmosférica y 60°C (Reyes, 2014)

Al analizar las diferentes cargas estudiadas se observó que entre 8 y 12% de tungsteno se presentaban conversiones y producción de sulfonas arriba del



90%, por lo que se eligió que la carga óptima para los catalizadores a base de tungsteno fuera de 8%.

De acuerdo con los resultados anteriores en este trabajo se prepararon una serie de catalizadores, estos catalizadores fueron caracterizados mediante análisis elemental por SEM-EDX y reducción de temperatura programada (TPR). Como referencia se prepararon catalizadores metálicos con solo V o W, para evaluar su desempeño catalítico.

Todas las pruebas de actividad catalítica para evaluar el desempeño de los catalizadores se realizaron en un reactor por lotes isotérmico, el cual opera a condiciones suaves de temperatura y presión (60°C y presión atmosférica), Adicionalmente se evaluó la estabilidad de los catalizadores, con el propósito de estudiar cómo afecta el tiempo de envejecimiento al desempeño del catalizador.



1.2. Objetivos

1.2.1 General

1.2.2. Sintetizar catalizadores bimetálicos de pentóxido de vanadio y trióxido de tungsteno soportados en alúmina, para encontrar el contenido de vanadio que permita la formación de un catalizador bimetálico más estable y más activo, así mismo caracterizar los catalizadores mediante las técnicas de reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de barrido y energía de dispersión de rayos X (SEM/EDX).

1.2.3. Particular

- Evaluar la actividad de catalizadores monometálicos soportados en alúmina en un reactor por lotes para determinar si el tungsteno o el vanadio promueve la actividad catalítica en los catalizadores bimetálicos.
- Evaluar el desempeño de los catalizadores bimetálicos con diferentes contenidos de vanadio para la desulfuración oxidativa en un reactor por lotes.
- Obtener una serie de catalizadores con algún tiempo de añejamiento.
- Evaluar la estabilidad catalítica de los catalizadores nuevos con los catalizadores envejecidos.



Capítulo 2 . MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen algunos términos que sirven para fundamentar y ayudar que el entendimiento de este trabajo sea más factible. Se presenta el papel que juega el petróleo en la sociedad, la importancia de los combustibles y su bajo contenido de azufre para su uso cotidiano, entre otros aspectos acerca de la desulfuración oxidativa.

2.1. Petróleo y sus productos

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos de diferente peso molecular en la cual existe una fracción pequeña de compuestos de azufre y nitrógeno. El color y las propiedades del petróleo varían de acuerdo al tipo de hidrocarburo que éste contenga. Cada uno de estos constituyentes posee un punto de ebullición diferente y es gracias a esta distinción de propiedades que se da la separación física del petróleo en el proceso de refinación. En dicho proceso, el petróleo crudo es procesado (o bien refinado) para obtener los diferentes derivados que son consumidos día a día en la sociedad.

La vida sin el petróleo no podría ser como la conocemos. Como se mencionó antes, el petróleo crudo posee una gran cantidad de sustancias potencialmente energéticas diferentes y, por lo tanto, éste puede ser procesado para generar una diversa gama de productos aprovechables para la industria y la humanidad. El petróleo ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad y nuevos empleos, motivando el crecimiento industrial.

El primer proceso al que se somete el petróleo en la refinería, es la destilación para separarlo en diferentes fracciones, como se muestra en la figura 2.1. La sección de destilación es la unidad más flexible en la refinería, ya que las condiciones de operación pueden ajustarse para poder procesar un amplio intervalo de



alimentaciones, desde crudos ligeros hasta pesados. Dentro de las torres de destilación, los líquidos y los vapores se separan en fracciones de acuerdo a su peso molecular y temperatura de ebullición. Las fracciones más ligeras, incluyendo gasolinas y gas LP, vaporizan y suben hasta la parte superior de la torre donde se condensan. Los líquidos medianamente pesados, como la querosina y la fracción diésel, se quedan en la parte media. Los líquidos más pesados y los gasóleos ligeros primarios, se separan más abajo, mientras que los más pesados en el fondo. Las gasolinas contienen fracciones que ebullen por debajo de los 200°C mientras que en el caso del diésel sus fracciones tienen un límite de 350°C (PEMEX, SEP, 2015), donde posteriormente se puede ubicar la desulfuración oxidativa.

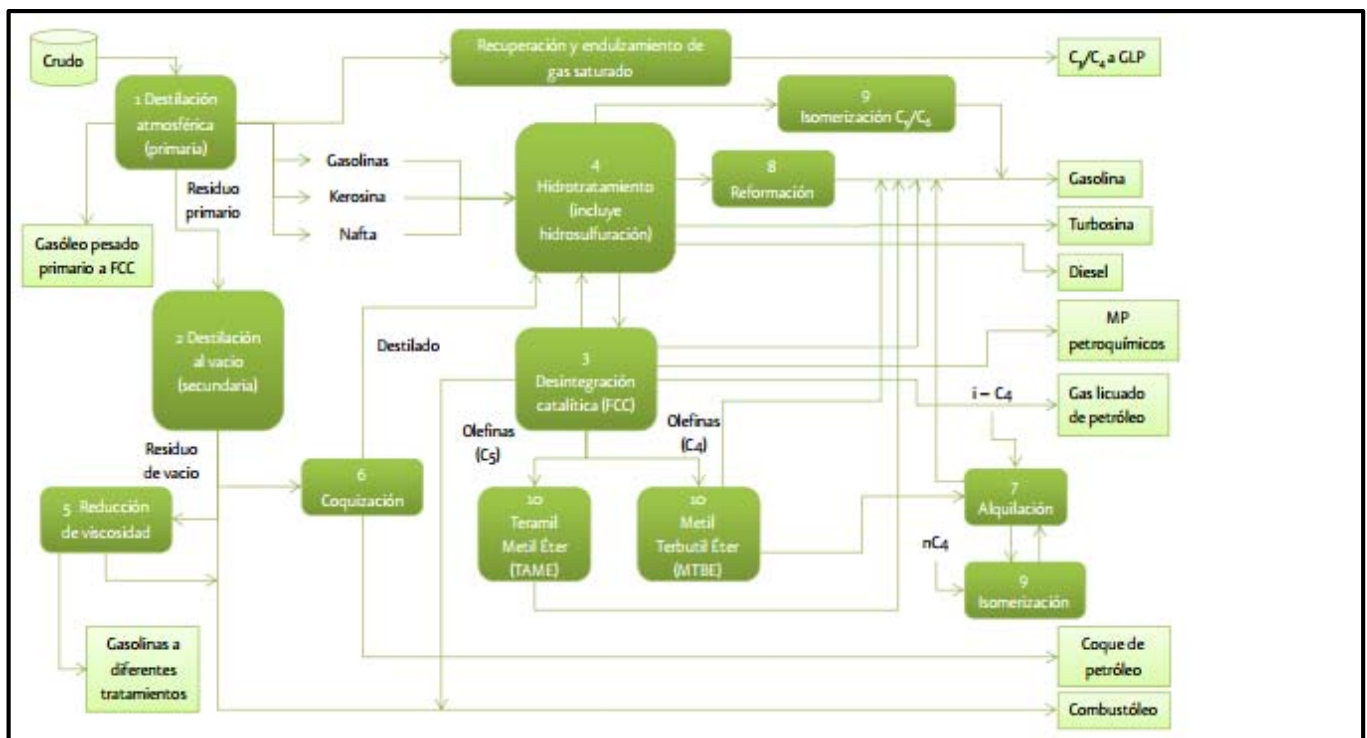
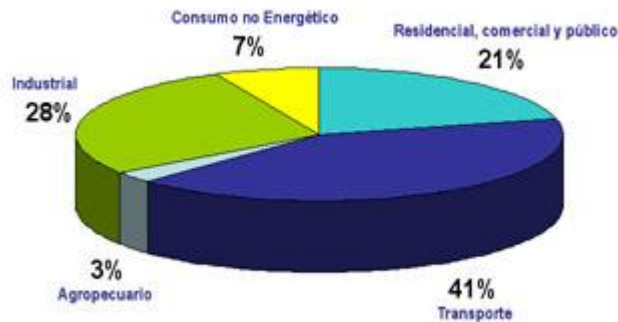


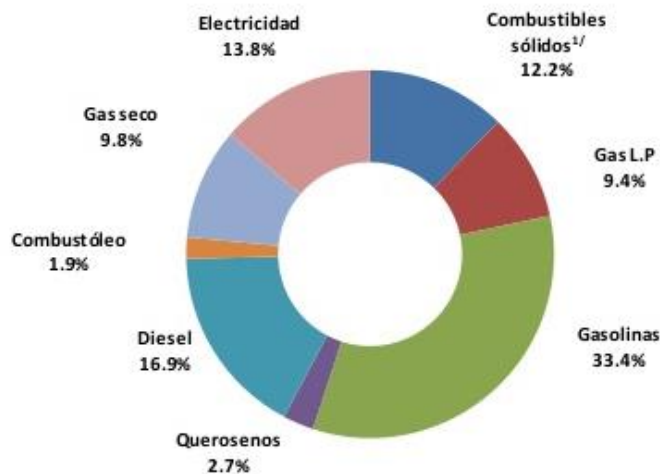
Figura 2.1. Proceso de refinación del petróleo (PEMEX 2015, <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>.)

Resumiendo los usos enumerados del petróleo, se puede decir que cuantitativamente, el uso fundamental es el de producir energía. El uso energético puede ser el de transporte principalmente (Iglesias, 2003), como se muestra en la gráfica 2.1.



Gráfica 2.1. Porcentajes del petróleo para diferentes sectores. (Banco Nacional de México, 2014)

En la gráfica 2.2 se muestra el consumo total de energía por tipo de combustible, en donde los principales combustibles son la gasolina con un 33.4% seguido del diésel con 16.9%. Convirtiendo así a la gasolina y el diésel como los combustibles con mayor demanda.



1/ Incluye carbón, leña, caña coque de carbón y coque de petróleo

Gráfica 2.2. Diferentes tipos de combustible usados para energía. (Balance Nacional de Energía, 2014. (SENEB)



2.2. El azufre en los combustibles.

El azufre es un elemento natural del petróleo crudo y en consecuencia se encuentra en la gasolina y en el diésel. Los combustibles que se obtienen del petróleo, pueden variar su porcentaje de azufre esto depende del tipo de crudo. En México el crudo se clasifica en tres tipos: el Maya, Istmo y Olmeca teniendo las siguientes características:

Tabla 2.1. Tipos de petróleo y algunas características (Instituto Mexicano del Petróleo, Dic 2015)

Tipo de petróleo	Grados API	Azufre (%)
Maya	33°API	1.3
Istmo	22° API	3.3
Olmeca	39°API	0.8

El contenido de azufre en el combustible afecta diferentes sectores como lo son la salud del ser humano, causando daños al medio ambiente y a los motores de los autos.

2.2.1. Efectos sobre la salud

Las emisiones de azufre en grandes concentraciones pueden causar los siguientes síntomas a corto plazo:

- Enfermedades respiratorias
- Fatiga
- Sentido del olfato alterado
- Irritación de los ojos, nariz, garganta
- Dolor de cabeza



- Náuseas

Personas con asma, enfermedades del corazón y enfisema pueden empeorar las condiciones si se exponen a grandes concentraciones. Una exposición a grandes concentraciones durante un gran periodo puede ocasionar enfermedades pulmonares crónicas y cáncer en pulmones (UCLA, 2003).

2.2.2. Efectos en el ambiente

Los vehículos que usan diésel emiten partículas sólidas en forma de hollín que da lugar a los humos negros, hidrocarburos no quemados, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre.

El dióxido de azufre se convierte en ácido sulfúrico en la atmósfera y la causa principal de la lluvia ácida. La lluvia ácida tiene muchas consecuencias nocivas para el medio ambiente, pero sin lugar a dudas, el efecto de mayor insidia lo tiene sobre los lagos, ríos, arroyos, pantanos y otros medios acuáticos incrementando la toxicidad de las aguas para los cangrejos de río, mejillones, peces y otros animales acuáticos.

Algunas especies pueden tolerar las aguas ácidas mejor que otras. Sin embargo, en un ecosistema interconectado, lo que afecta a algunas especies, con el tiempo acaba afectando a muchas más a través de la cadena alimenticia, incluso a especies no acuáticas como los pájaros.

La vegetación sufre no sólo las consecuencias del deterioro del suelo, sino también un daño directo por contacto que puede llegar a ocasionar en algunos casos la muerte de la especie.

Las construcciones históricas, que se hicieron con piedra caliza, experimentan también los efectos de la lluvia ácida. La piedra al entrar en contacto con la lluvia ácida, reacciona y se transforma en yeso (que se disuelve con el agua con mucha facilidad). También los materiales metálicos se corroen a mucha mayor velocidad.



Algunos de los efectos que tiene la lluvia ácida se muestran en la figura 2.2., donde se observa el desgaste de una construcción histórica, la muerte de una especie acuática y el deterioro de la vegetación.



Figura 2.2. Efectos de la lluvia ácida.

2.2.3. Efectos sobre los motores

Cuando el combustible con azufre se consume en la cámara de combustión de un motor, se forman óxidos de azufre que reaccionan con el vapor de agua para formar el ácido sulfúrico. Al igual que el sulfuro de hidrógeno, si estos vapores de ácidos se condensan atacan químicamente las superficies de metal. Provocando cambios en la potencia del motor, el excesivo uso de aceite y escape de gases, causando la reconstrucción prematura del motor.

2.3. Diésel

El diésel es un combustible (contiene de 10 a 20 átomos de carbono), derivado de la destilación atmosférica del petróleo, cuyo rango de ebullición está entre 150°C-



350°C. Su uso se enfoca principalmente en motores de combustión interna para vehículos de carga y transportes de pasajeros.

La calidad de diésel en términos medioambientales está definida básicamente por:

- Contenido de azufre: Presente principalmente en el diésel en forma de tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos. Es un elemento indeseable debido a la acción corrosiva de sus compuestos y por la formación de gases tóxicos como SO_2 y SO_3 en la combustión. En presencia de agua los SO_3 llevan a la formación de H_2SO_4 , ácido sulfúrico.
- Número de cetanos: Mide la calidad de ignición de un combustible en un motor de diésel, tiene influencia directa en la partida del motor y en su funcionamiento en sobrecarga. Cuanto menor es el número de cetano, mayor es el retardo en la ignición.

El consumo de diésel en el país ha tenido un gran crecimiento debido a que el consumo en el 2014 fue de 318 mil barriles, mientras que para el 2015 subió a 333 mil barriles por día, estos datos fueron reportados por Petróleos Mexicanos (PEMEX). Debido al consumo actual del diésel, la normativa ambiental es cada vez más estricta. En México, así como en varios otros países se han modificado las normas ecológicas y se han restringido los contenidos máximos de azufre en las gasolinas y el diésel a menos de 15 ppm [NOM-086- SEMARNAT-2006]. Aunque el proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) proporciona los requerimientos de contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, número de octano y cetano entre otros, no satisface los requerimientos de cero contenidos de azufre. (Cedeño, 2007). Por lo que se han propuesto tecnologías complementarias, entre las que destacan la desulfuración oxidativa.

2.4. Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración se utiliza tradicionalmente en las refinerías para reducir el contenido de azufre en los combustibles. La hidrodesulfuración se lleva a cabo en



un reactor de lecho empacado que opera comúnmente a temperaturas 300-450°C y presiones de hidrógeno de 30-50 bar, por lo general con sulfuros de Co-Mo/Al₂O₃ o Ni-Mo/Al₂O₃ como catalizadores (Srivastava, 2012).

El método tradicional y comúnmente utilizado es la hidrodesulfuración, que emplea hidrógeno a presión elevada y altas temperaturas de operación. El método es muy eficaz para alifático y compuestos cíclicos de azufre, pero menos eficaz para el tratamiento del compuesto de azufre aromático. Sin embargo, la existente técnica de hidrodesulfuración requiere condiciones de operación más estrictas para retirar las últimas 100 ppm de azufre debido a la presencia de compuesto de azufre refractario, tales como benzotiofenos y dibenzotiofenos, que requieren una mayor presión de hidrógeno y altas temperaturas.

En la figura 2.3 se muestra la reactividad de las moléculas en la HDS cambia según su estructura. Se observa que los mercaptanos y tiofenos son muy reactivos en la HDS, mientras los dibenzotiofenos son los menos reactivos en este proceso.

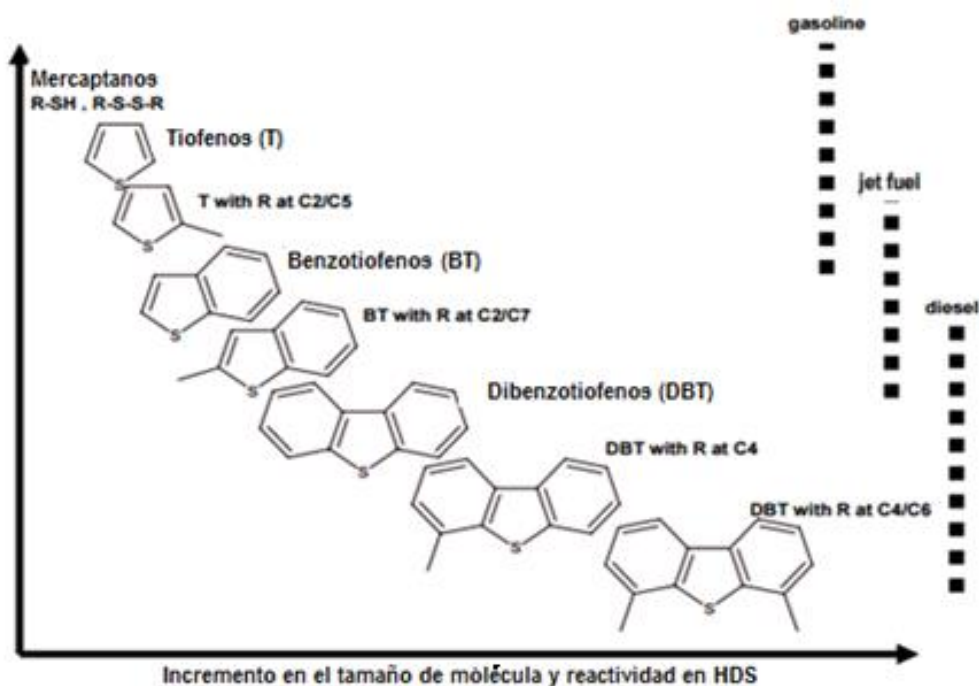


Figura 2.3. Reactividad de las moléculas en el proceso de HDS. (Shokri, 2007)



La HDS enfrenta grandes retos debido a que cada vez el contenido permitido de azufre en el combustible es menor. Por esta razón se han buscado nuevas alternativas para sustituir y/o complementar el proceso de la HDS como son: adsorción reactiva, destilación extractiva, biodesulfuración y desulfuración oxidativa.

2.5. Desulfuración oxidativa (ODS)

La ODS es una tecnología prometedora para reducir la concentración de azufre a baja temperatura y presión atmosférica (Farshi, 2014).

El proceso de ODS incluye dos etapas:

- La extracción de compuesto de azufre (utilizando un disolvente polar)
- La oxidación de compuestos de azufre (utilizando un agente oxidante)

El azufre se presenta como benzotiofeno, dibenzotiofeno y dimetildibenzotiofeno. La primera etapa consiste en la extracción de compuestos azufrados de la fase de diésel. La segunda etapa consiste en la oxidación de los compuestos de azufre para formar sulfóxidos y sulfonas. La extracción de los compuestos de azufre se logra en pocos minutos (menos de 10 min. a 60°C), por lo que se considera que el paso determinante es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados (Cedeño, 2006).

En un estudio previo (Cedeño, 2005) se seleccionó al acetonitrilo y butirolactona como los mejores disolventes para el proceso. Aunque con ambos la remoción total de organoazufrados fue similar; con acetonitrilo se obtuvo una mayor oxidación a sulfonas y con butirolactona el proceso de extracción se ve favorecido. Por lo que, dependiendo del solvente a utilizar se puede favorecer una etapa sobre la otra.

Los oxidantes más empleados son peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos, perácidos y ozono, estos oxidantes pueden donar átomos de oxígeno para el azufre en dibenzotiofenos para formar sulfóxidos o sulfonas como se muestra en la Figura 2.4 (Campos, 2010).

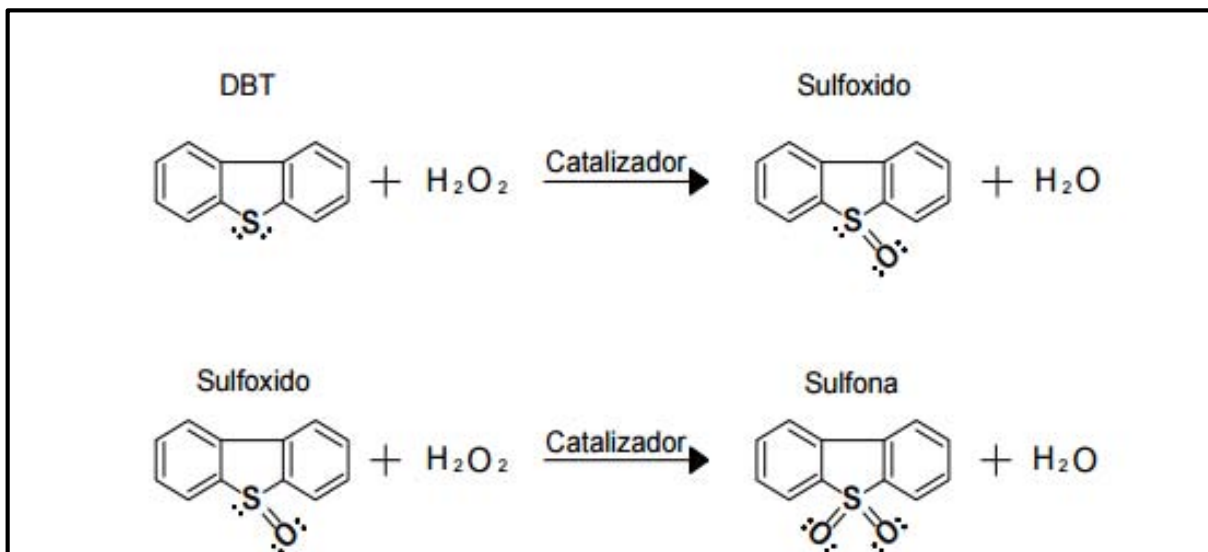


Figura 2.4. Reacción de ODS de DBT.

Existen dos requerimientos para la selección del oxidante empleado:

- Debe ser selectivo, esto con el fin de no oxidar moléculas aromáticas presentes en el diésel, lo cual podría dañar el octanaje (Isamagilov, 2011).
- Considerar el carácter hidrofóbico del catalizador empleado. (Cedeño, 2006).

2.6. Catalizador

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso (Carballo, 2002).

La gran mayoría de catalizadores están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

- **Agente activo o fase activa:** Es una sustancia catalítica que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser: conductores metálicos, aislantes y semiconductores.

La fase activa por lo general son metales y semiconductores. Los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar



óxidos, los cuales son factibles de reducirse. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación.

- **El soporte:** Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede desempeñar otras labores como mejorar la estabilidad del catalizador, facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidación).

Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas, cavidades que reciben el nombre de poros. Los poros se clasifican de acuerdo a su tamaño de la siguiente manera:

- a) Macroporos mayor de 50 nm.
- b) Mesoporos de 3 a 50 nm.
- c) Microporos menor de 3 nm.

El soporte es normalmente un óxido refractario poroso en forma de esfera, anillo, cilindro, pellets, etc., usualmente calcinando a altas temperaturas para darle estabilidad. Los soportes más usados son alúmina, sílice-alúmina, carbón activado y tamices moleculares.

- **El promotor:** Es aquella sustancia que es incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, para mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: texturales, los cuales contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y los electrónicos, los que aumentan la actividad catalítica. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco.

Las características deseables en un catalizador son: alta actividad, selectividad y estabilidad.

- **Actividad catalítica:** Se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la



propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La actividad puede aumentarse elevando la temperatura, aunque de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o favorecer reacciones indeseables.

- **Selectividad:** Es la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, no afectando a las demás. Varía usualmente con la presión, temperatura, composición y naturaleza del catalizador, y por lo cual se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas.

La selectividad se define como el porcentaje de reactivo consumido que forma los productos deseados. El rendimiento es un término que se refiere a la cantidad de producto que se forma por la cantidad de reactivo que se consume.

- **Estabilidad:** Es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y selectividad durante un tiempo de uso suficiente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos y químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento.

Hay tres categorías en las que se divide tradicionalmente la pérdida de actividad catalítica: sinterización o envejecimiento, ensuciamiento o coquificación y envenenamiento.

- **Desactivación por sinterización (envejecimiento):** La sinterización, (también llamada envejecimiento), es la pérdida de actividad catalítica debida a la falta de área superficial activa como resultado de la exposición prolongada a temperaturas elevadas. El área superficial activa podría perderse por aglomeración de cristales y crecimiento de los metales



depositados en el soporte (Fig. 2.5), o por un angostamiento o cierre de los poros dentro del granulo de catalizador. (Floger, 2008)

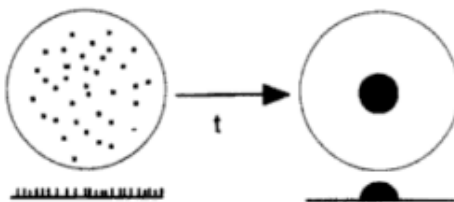


Figura 2.5. Desactivación por envejecimiento (aglomeración de sitios de metal)

- **Ensuciamiento o coquificación:** Se da por la formación de depósitos de carbono o de otro material sobre la superficie bloqueando los sitios activos. En este caso la pérdida de actividad se debe a un recubrimiento gradual de la superficie catalítica. El recubrimiento más frecuente, en las industrias del petróleo o petroquímicas, consiste en un depósito rico de carbono denominado coque por su semejanza física y química con el coque de petróleo; su origen habitual se encuentra en la degradación térmica de reactantes o productos sobre la superficie.

Los depósitos de coque pueden reducir la actividad recubriendo físicamente los centros activos o taponando total o parcialmente los poros de catalizador (Floger, 2008), como se muestra en la figura 2.6 el cubrimiento de los sitios activos al tiempo cero y al tiempo t

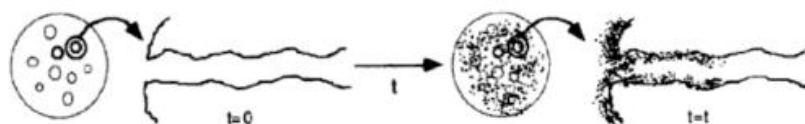


Figura 2.6. Desactivación por ensuciamiento

- **Envenenamiento:** Pérdida de actividad por adsorción química de reactivos, productos o impurezas que van ocupando los centros catalíticos activos. La adsorción química de los agentes desactivantes (“venenos”) puede ser reversible (el catalizador puede ser regenerado) o irreversible. (Floger, 2008).



2.7. Preparación de un catalizador

Los catalizadores heterogéneos se producen principalmente por los procesos de: mezclado, impregnación o precipitación. Estos tres métodos son similares, sin embargo, la mayor diferencia está en la secuencia de los pasos a seguir.

- **Proceso de mezclado:** En este proceso el material catalítico se mezcla directamente con el soporte, de esta manera si la sal catalítica está en solución, ésta penetra dentro de los poros del soporte por fuerzas capilares muy grandes. En este punto, la sal catalítica se puede precipitar. Luego de mezclar completamente, el soporte y el material catalítico, se someten a un proceso de extrusión, secado, o se introducen en un granulador rotatorio, en operaciones que dan forma de pellets a los materiales. La presión aplicada para dar forma afecta la distribución del tamaño de poro. Para facilitar el proceso de formado del pellet se adicionan lubricantes y se inyectan aglomerantes para impartirle resistencia. (Carballo, 2002).
- **Proceso de Impregnación:** El proceso de impregnación se realiza en tres etapas:
 - **Etapa de impregnación:** En esta etapa se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo, para que se llegue al equilibrio de adsorción.
 - **Etapa de secado:** Este proceso se realiza a temperaturas entre 50°C y 200°C, durante este periodo la solución retenida por los poros del soporte puede migrar por flujo capilar o por difusión y hacer que el soluto se retribuya por desorción. Como el solvente se evapora, el soluto se precipita en tanto que la solución dentro de los poros se sobresatura.
 - **Etapa de calcinación:** En esta etapa final de la preparación, el precursor catalítico se convierte a su forma activa, normalmente por calcinación a temperaturas por encima de los 200°C.



La calcinación se lleva a cabo con aire u oxígeno, con lo cual se busca descomponer las sales produciendo los correspondientes óxidos que posteriormente pueden reducirse con hidrógeno.

La operación de calcinación puede ofrecer algunos beneficios a la catálisis:

- Remover lubricantes secos, agentes aglomerantes, sales y otros materiales no deseados en el catalizador terminado.
 - Oxidar metales en óxidos deseados.
 - Amalgamar y cristalizar sólidos.
 - Promover la reacción del material catalítico con el soporte.
- **Proceso de precipitación:** Para precipitar el material catalítico generalmente se mezclan dos o más soluciones y sólidos suspendidos, Se pueden adicionar aglomerantes, lubricantes, cementos, activadores, promotores, agentes formados de poros y otros agentes de fabricación. Utilizando este método se genera un pellet con alta actividad y uniformidad. Sin embargo, se debe usar mucha más cantidad del componente catalítico metálico que el utilizado en el método de impregnación. (Carballo, 2002).



Capítulo 3 . DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la preparación de los catalizadores por el método de impregnación simultánea, las técnicas de caracterización de los catalizadores y las pruebas de actividad catalítica.

3.1. Preparación de los catalizadores

Se llevó a cabo la síntesis de catalizadores bimetálicos con carga de 4.5 y 9% de vanadio y una carga de 8% de tungsteno. El soporte empleado en todos los casos fue pseudo boehmita versal 300, que después de calcinarla se convierte en γ -Alúmina.

- Catalizador bimetálico: La preparación del catalizador se realizó a partir del método de impregnación simultánea, se partió elaborando una solución con 9% en peso de vanadio, esta se formó a partir de 1.3750 g de la sal precursora de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) disueltos en 20 mL de agua, se mantuvo agitación constante y con una cierta cantidad de ácido oxálico para poder disolver por completo esta sal. Una vez preparada la disolución de 9% de vanadio se tomaron 6 mL en los cuales se disolvieron 0.8482 g de metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, para tener 8% en peso de tungsteno, siempre teniendo agitación constante para poder disolver por completo. Cuando la disolución con 9% en peso de vanadio y 8% de tungsteno estaba homogénea se puso en contacto con el soporte, se dejó en la etapa de maduración en un periodo de 6 horas. Posteriormente, se llevó a la etapa de secado en un tiempo de 24 horas y 120°C con el fin de eliminar el agua que se utilizó como disolvente. Por último, era necesario la activación del catalizador, así mismo la descomposición de las sales precursoras y la interacciones metales-soporte por lo que se llevó a la calcinación a 500°C durante un periodo de 6 horas. Al finalizar la calcinación se obtuvo el catalizador con los porcentajes en peso de los metales, los



mismos pasos se realizaron para el catalizador con 4% de vanadio los cálculos de la cantidad de sal utilizada se muestran en el ANEXO A.

3.2. Caracterización de los catalizadores

Las técnicas de caracterización de los catalizadores sirven para conocer la estructura superficial, la distribución y composición elemental.

- **Análisis SEM-EDX:** Esta técnica se utilizó para conocer la distribución en la superficie que tuvieron los metales sobre el soporte, así mismo la cantidad de metal que se soportó. En la técnica se tomó una pequeña muestra de catalizador para realizar un mapeo y hacer un análisis mediante 20 puntos aleatorios para obtener un promedio y conocer la composición del catalizador.
- **Análisis TPR:** Esta técnica permitió conocer las especies de óxidos metálicos presentes en el catalizador, al igual que la carga de la fase activa que se depositó sobre el soporte. Para la reducción se pesa 0.25 g de catalizador y se coloca en un reactor tubular de cuarzo. En una atmósfera de 70% de hidrógeno y 30% argón, se calentó a razón de 10°C/min hasta alcanzar la temperatura de reducción deseada. El consumo de hidrógeno se obtuvo de manera indirecta con ayuda de un detector de conductividad térmica.

La temperatura máxima del proceso dependerá de la especie que se quiera reducir en este caso se busca reducir dos especies que son:

- V^{5+} a V^{3+} , la reducción culmina en 500°C aproximadamente.
- W^{6+} a W^0 , la reducción culmina en 1000°C aproximadamente.

En la tabla 3.1 se muestran las series de catalizadores que fueron sintetizados, la nomenclatura usada, el contenido en peso de los dos distintos metales y así mismo la temperatura a la que fueron reducidos. Se observa que V4W8 y V9W8 fueron reducidos a diferentes temperaturas desde los 300°C hasta los 1000°C,



esto se realizó con el fin de tener diferentes especies en los catalizadores y poder evaluar cada una de ellas.

Tabla 3.1. Lista de catalizadores soportados en alúmina.

Catalizador	V (%)	W (%)	Temperatura de reducción
V9W8	9	8	sin red
V4W8	4.5	8	sin red
V9W8R1000	9	8	1000 °C
V9W8R500	9	8	500 °C
V9W8R300	9	8	300 °C
V4W8R1000	4.5	8	1000 °C
V4W8R910	4.5	8	910 °C
V4W8R330	4.5	8	330 °C
V4	4.5	sin w	sin red
V4R500	4.5	sin w	500 °C
V4R330	4.5	sin w	330 °C
W8R1000	sin v	8	1000 °C
W8	sin v	8	sin red
W8R910	sin v	8	910 °C

3.3. Pruebas de actividad catalítica para la ODS

Estas pruebas fueron realizadas en un reactor por lotes que es calentado por medio de recirculación de agua a temperatura constante (60°C), cuenta con un sistema de reflujo que nos sirve para condensar vapores y evitar pérdida de mezcla reactiva. Este reactor cuenta con tres bocas y un agitador magnético, se muestra en la figura 3.1.

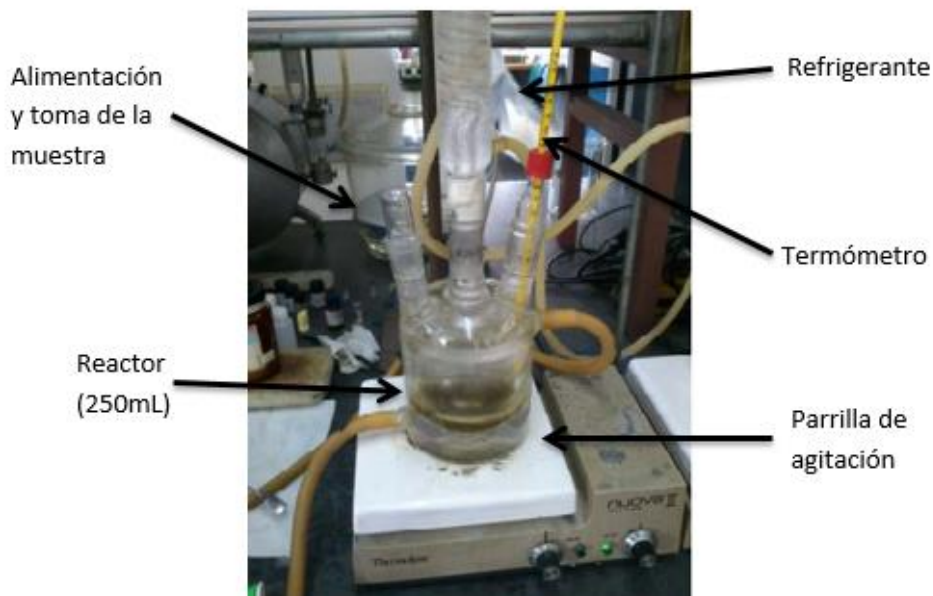


Figura 3.1. Reactor de vidrio por lotes con sistema de reflujo

Las pruebas fueron realizadas a dos fases y condiciones de 60°C de temperatura y presión atmosférica, utilizando 0.1g del catalizador, 50 mL de mezcla reactiva (1g de dibenzotiofeno (DBT), 1g de 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 1 g de 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en 1 L de acetonitrilo, para obtener 605 ppm de azufre) y 0.5 mL de agente oxidante que en este caso fue H₂O₂. El tiempo de reacción evaluado fue de 120 minutos con muestras tomadas a 15, 30, 60 y 120 minutos. En estas muestras se tomaba 1 mL aproximadamente en donde 0.5 mL se utilizaban para evaluar la descomposición del agente oxidante por medio de una titulación indirecta conocida como yodometría, en caso de que la concentración de peróxido de hidrógeno resultara menor a 33% de la concentración inicial se agregaban otros 0.5 mL de H₂O₂. Con los otros 0.5 mL se realizaba un análisis de las especies presentes en la reacción, formación de productos y consumo de reactivos, esto se lleva a cabo con la ayuda de la cromatografía de gases.

La cromatografía de gases se lleva a cabo con un cromatógrafo (GC-FID) HP 5890 serie II que consta de un sistema de inyección automática de muestra HP7673 y



una columna capilar PONA, con este equipo se observa el avance que tiene la desulfuración oxidativa, proporcionando cromatogramas como se muestran en la figura 3.1 que es a los 15 minutos de reacción, mientras que en la figura 3.2 se muestra a los 60 min. Si comparamos ambas figuras se nota el aumento en la concentración de las sulfonas y el consumo de reactivos.

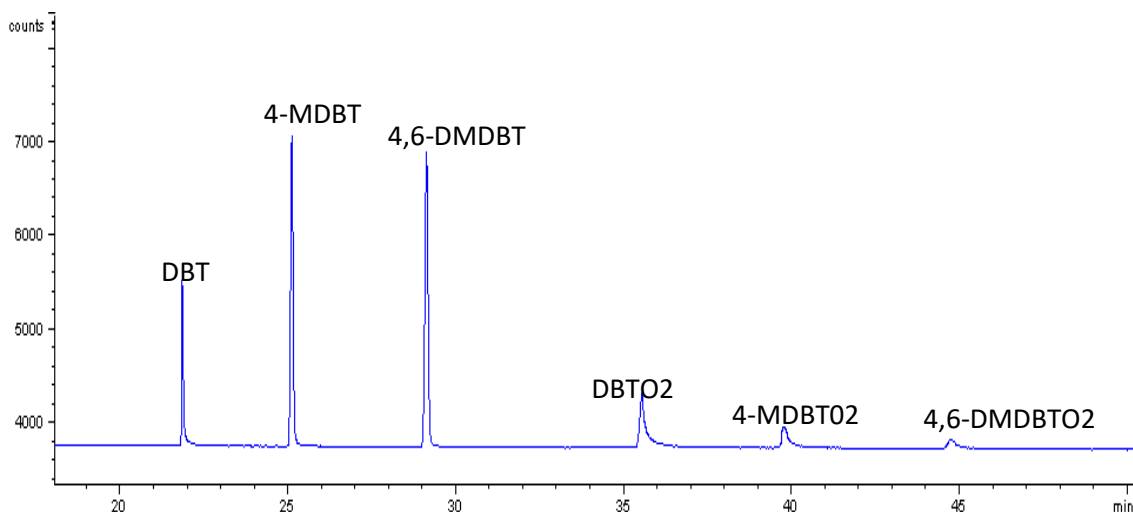


Figura 3.1. Cromatograma de compuestos organoazufrados, a los 15 minutos de reacción.

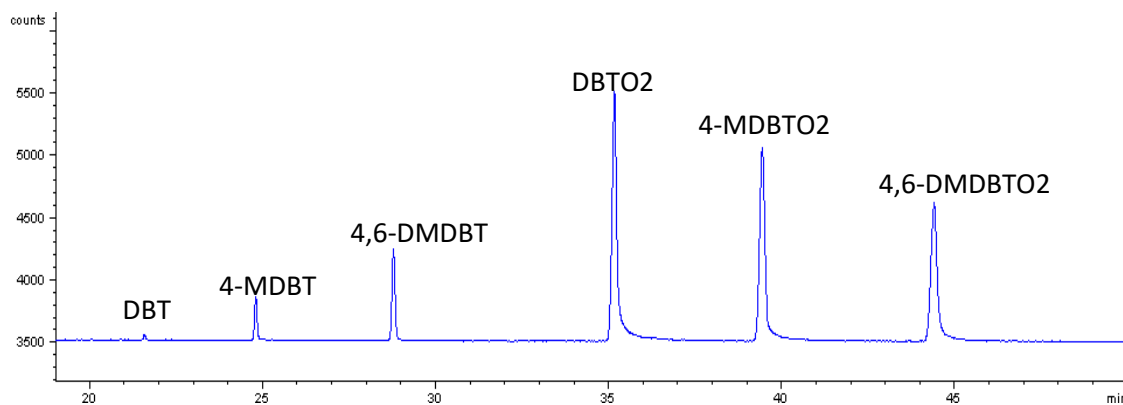


Figura 3.2. Cromatograma de compuestos organoazufrados a los 60 minutos de reacción.



A partir de estos cromatogramas se calcula la conversión y producción con la ayuda de las áreas bajo la curva que el equipo nos proporciona, los cálculos de las conversiones, producciones y constantes cinéticas se muestran en el ANEXO B y C.

Las pruebas de actividad se realizaron para evaluar los siguientes puntos:

- La efectividad de cada catalizador sintetizado.
- Efecto que tiene el porcentaje de vanadio.
- La diferencia que existe entre la conversión y producción que permiten los catalizadores parcialmente reducidos y oxidados.
- Efecto del envejecimiento en el catalizador.



Capítulo 4 . RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados y discusión que se obtuvieron a partir de la caracterización de los catalizadores como son:

- Microscopia de barrido (SEM-EDX)
- Reducción a temperatura programada (TPR))

También se presentan los resultados y discusión de las pruebas de actividad catalítica realizadas en el reactor por lotes, los valores de las constantes cinéticas obtenidas, el perfil de descomposición del agente oxidante (H_2O_2) y las pruebas de envejecimiento.

4.1. Caracterización de catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados mediante dos métodos que son microscopia de barrido (SEM-EDX) y análisis a temperatura programada (TPR) donde se conocerá la distribución de la superficie que tuvieron los metales en el soporte, estado promedio de oxidación y contenido en peso de los metales soportados en el catalizador.

4.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

A continuación, se presentan las micrografías para los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina. En las micrografías se incluyen análisis elementales de V, O, Al y W. La figura 4.1 se muestra la micrografía para el catalizador con un contenido de 9% V y 8% de W. Puede observarse que se logró una buena dispersión



de V y W sobre el soporte lo cual podría permitir obtener una buena actividad catalítica.

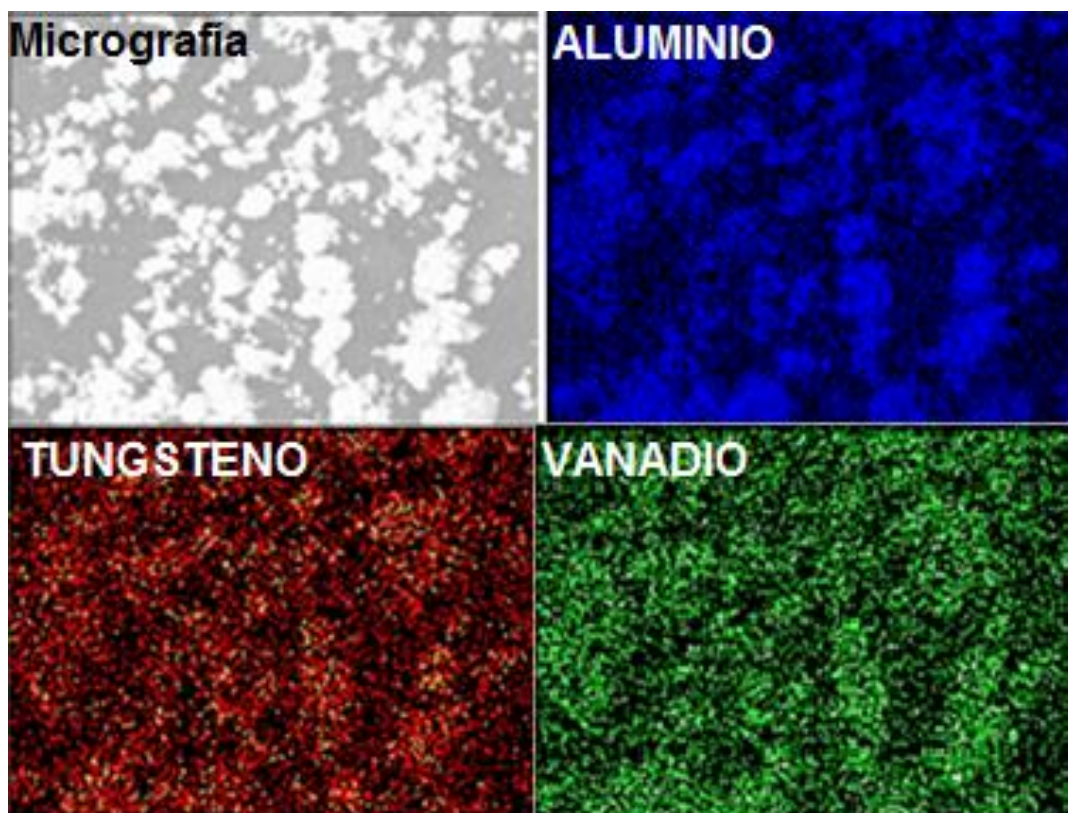


Figura 4.1. Micrografía (SEM-EDX) para el catalizador V9W8.

En la figura 4.2 se muestra la micrografía del V4W8, en la cual se observa la buena distribución de los metales en la superficie del catalizador. Para el vanadio podemos notar una dispersión homogénea debido a su bajo contenido no se satura la fase activa o existen aglomeraciones.

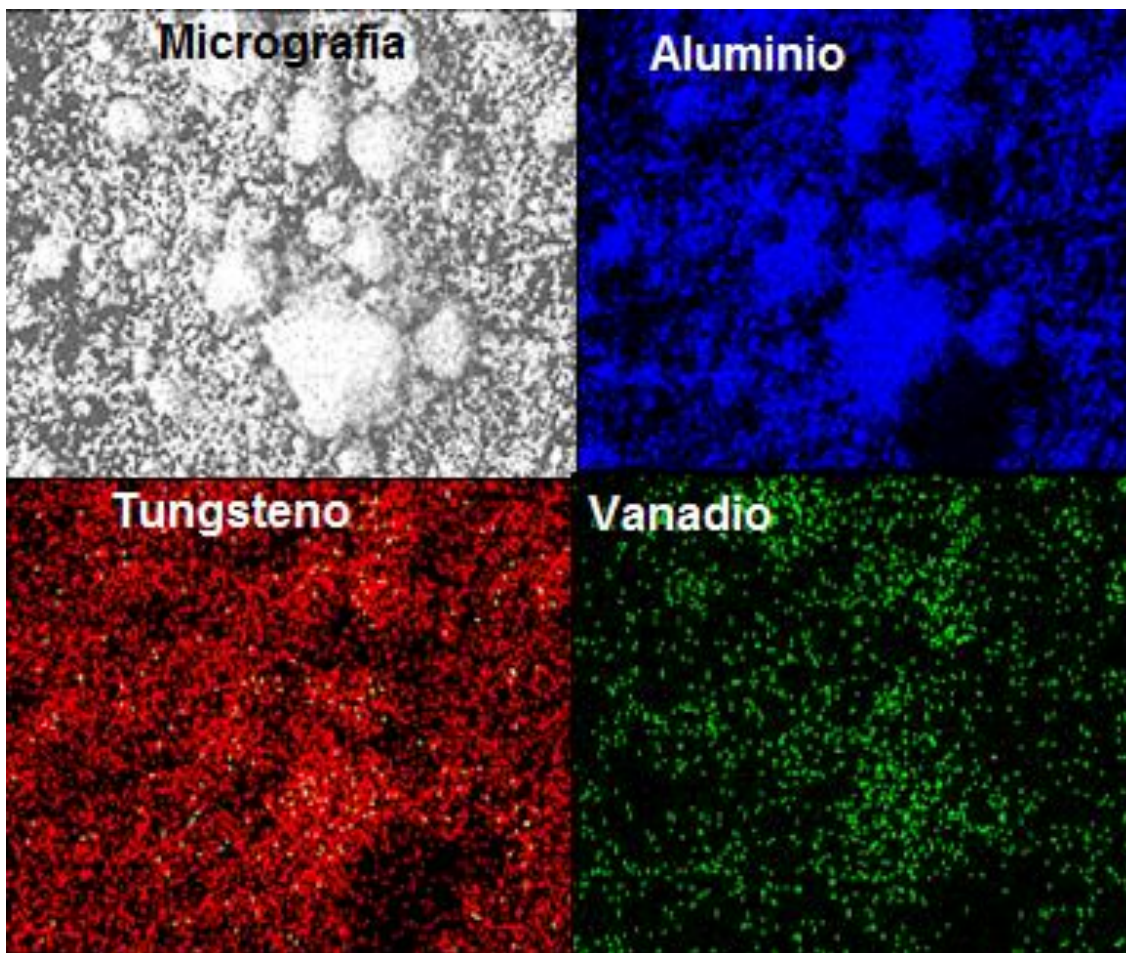


Figura 4.2. Micrografía (SEM-EDX) para el catalizador V4W8. Mapeo elemental de V, W, AL y O.

La tabla 4.1 muestra el contenido de vanadio y tungsteno obtenidos con el análisis elemental. Tomando en cuenta el valor de SEM como un dato experimental, se tiene un error para el V9W8 de 2.3% para el vanadio, mientras que para el tungsteno de 25%. Por otra parte, para el V4W8 se tiene un error experimental de 17.45% para el vanadio.



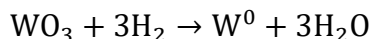
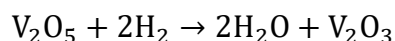
Tabla 4.1. Valores teóricos y experimentales para los elementos soportados en el catalizador

Catalizador	Análisis elemental				Valor teórico.	
	Al (%)	O (%)	V (%)	W (%)	V (%)	W (%)
V9W8	45	40	9	6	9	8
V4W8	34	52	5	6	5	8

4.1.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de reducción a temperatura programada (TPR), dicho equipo nos proporciona datos que permiten realizar un termograma con el cual se determinó las especies de vanadio y tungsteno soportada en el catalizador.

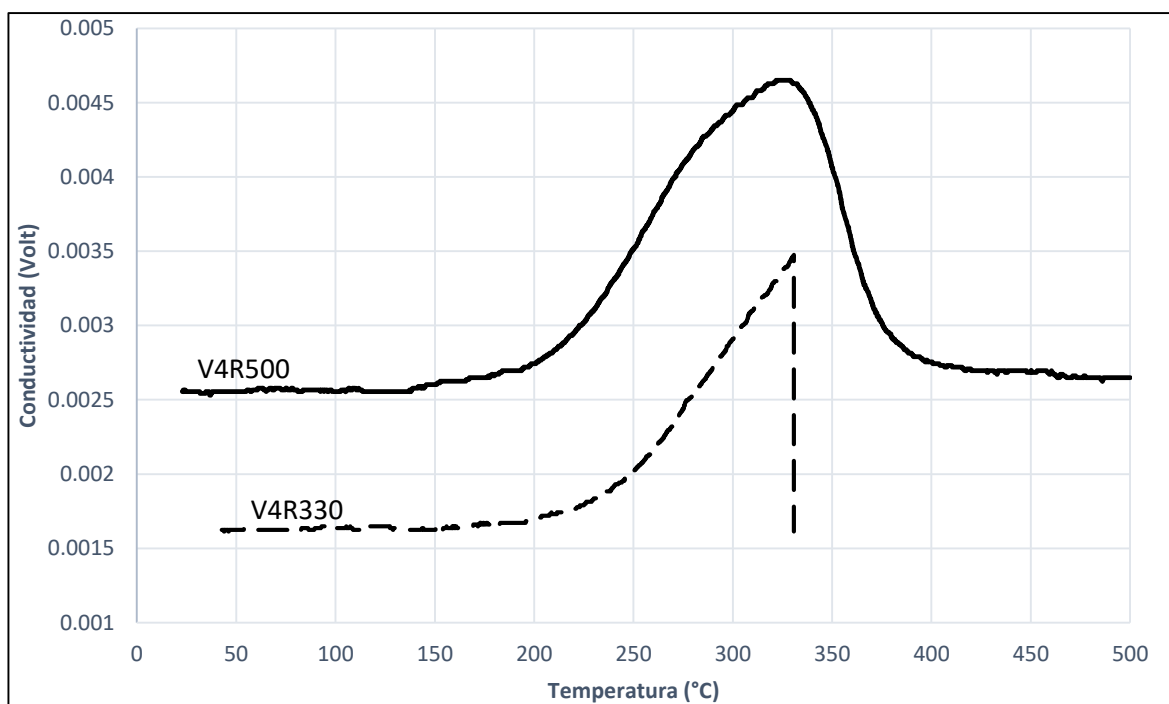
Las relaciones estequiométricas para las reacciones llevadas a cabo en el TPR son las siguientes:



El área bajo la curva de los termogramas equivale a la reducción de V_2O_5 y WO_3 . Para poder obtener la cantidad de muestra que se ha reducido es necesario conocer un factor de reducción, esto con la ayuda de termogramas patrón de óxido de plata y pentóxido de vanadio (véase ANEXO D). Al multiplicar el factor de reducción por el área bajo la curva se tienen los moles de hidrógeno.



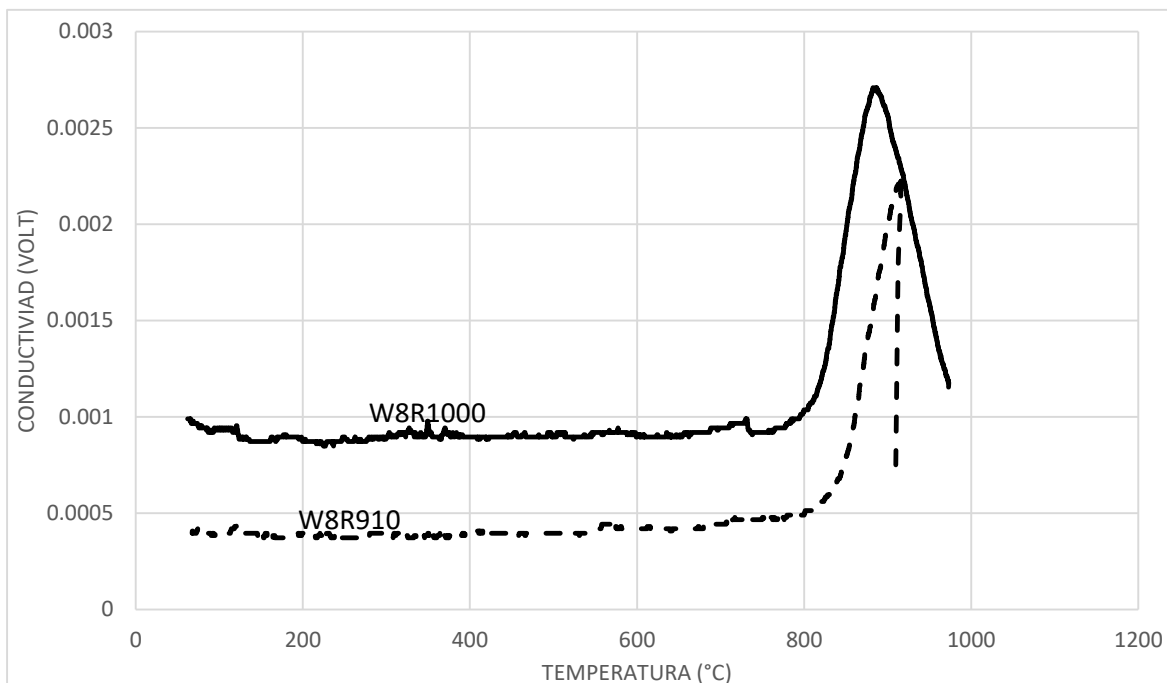
En la gráfica 4.1 se observa el termograma del catalizador metálico con 4% de vanadio donde la reducción empieza alrededor de los 120°C y con una temperatura máxima de reducción alrededor de los 320°C aproximadamente.



Gráfica 4.1. Perfil del TPR a la temperatura de 500 y 330°C con el catalizador de 4% de vanadio

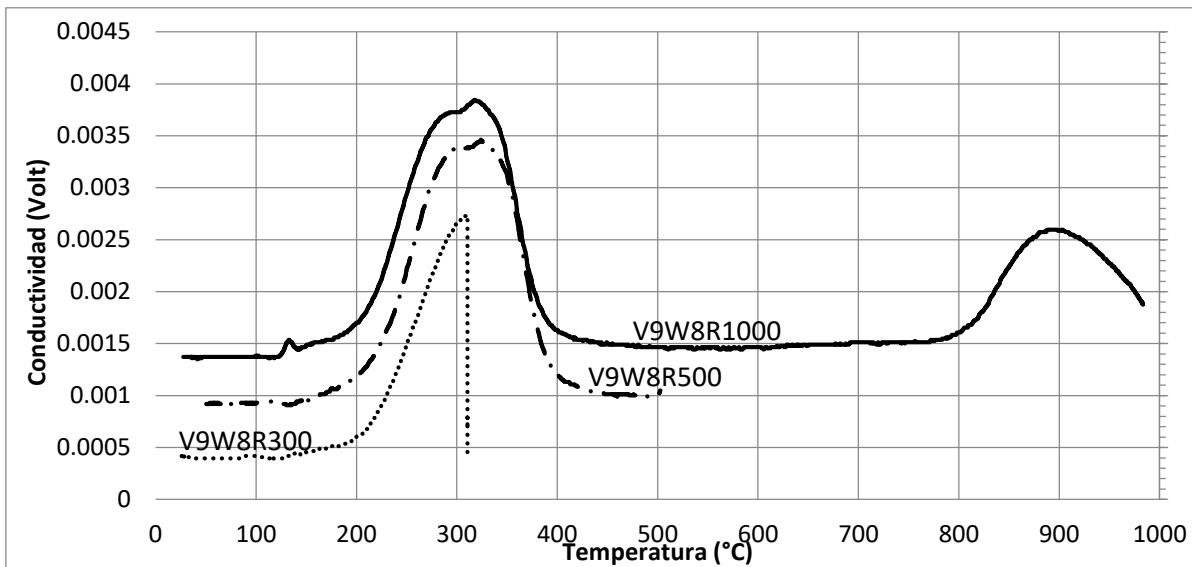


En la gráfica 4.2 se muestra el termograma para el catalizador monometálico de tungsteno, con 8% peso; en donde la temperatura de reducción inicial a los 760°C y una máxima de aproximadamente 900°C.



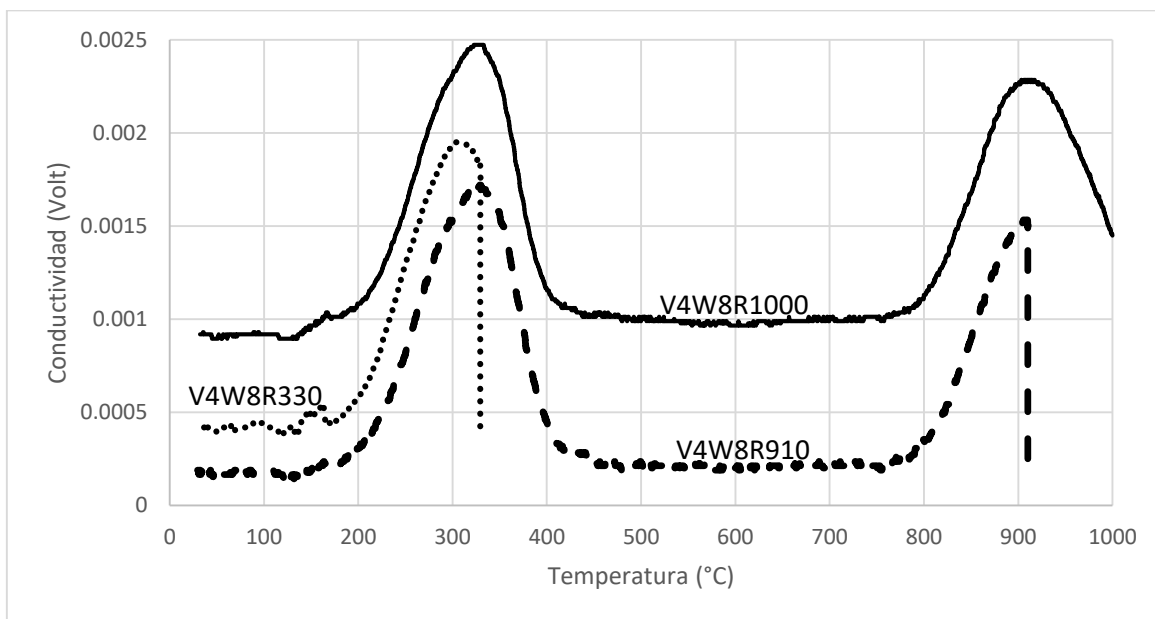
Gráfica 4.2. Perfil TPR a la temperatura de 910 y 1000°C con el catalizador monometálico de 8% de tungsteno.

Los termogramas del catalizador bimetálico con 8% de tungsteno y 9% de Vanadio reducido a 3 temperaturas diferentes (1000°C, 500°C y 300°C) se muestran en la gráfica 4.3. Los catalizadores reducidos a una temperatura menor de 750°C aproximadamente solo presentan el pico de vanadio, esto debido a que el pico de tungsteno se presenta después de esa temperatura.



Gráfica 4.3. Perfil del TPR con el catalizador bimetalico de 9% de vanadio y 8% de tungsteno.

En la gráfica 4.4 se muestran los termogramas del catalizador bimetalico con 8% de tungsteno y 4% de vanadio reducido a 3 temperaturas diferentes (1000°C, 910°C y 330°C). Como se observa el área del pico de V9W8 es más grande a comparación V4W8.



Gráfica 4.4. Perfil del TPR con el catalizador con 4% vanadio y 8% de tungsteno.



Se realizaron los cálculos para conocer el consumo teórico de hidrógeno para reducir el vanadio y tungsteno, así mismo se conoció de manera experimental el consumo de hidrógeno y con esto se logró conocer el porcentaje de reducción. De la misma manera teniendo diferentes especies de vanadio y tungsteno se calculó el estado de oxidación promedio, esto para conocer que especie predominaba a esa temperatura a la que se sometió para su reducción. La tabla 4.2 muestra los resultados que se obtienen a partir de los termogramas. Para los catalizadores reducidos a 500 °C o más temperatura se realiza la reducción total de V_2O_5 a V_2O_3 , para esta consideración la especie que predomina es de V^{3+} . Para los catalizadores reducidos a una temperatura de 300°C y 330°C el estado de oxidación promedio es de V^{4+} aproximadamente, mientras que para el tungsteno se tiene un estado de oxidación promedio ente W^{2+} y W^{3+} a una temperatura mayor de 900°C

Tabla 4.2. Valores de estado de oxidación, porcentaje de reducción y contenido en peso de los catalizadores reducidos. A partir del tratamiento de reducción a temperatura programada (TPR).

Metal		Vanadio		Tungsteno		
Catalizador	Vanadio (%)	Estado de Oxidación Promedio	Reducción (%)	Tungsteno (%)	Estado de Oxidación Promedio	Reducción (%)
V9W8R1000	9	3	100	8	1.7	72.4
V9W8R500	9	3	100	8	-	-
V9W8R300	9	4.1	46.3	8	-	-
V4W8R330	4.5	4.3	62.8	8	-	-
V4R330	4.5	4.3	62.8	0	-	-
V4W8R1000	4.5	3	100	8	1.8	70.2
W8R1000	sin v	-	-	8	1.8	70.2
W8R910	sin v	-	-	8	2.9	69.3
V4W8R910	4.5	3	100	8	2.9	69.3
V4R500	4.5	3	100	sin w	-	-

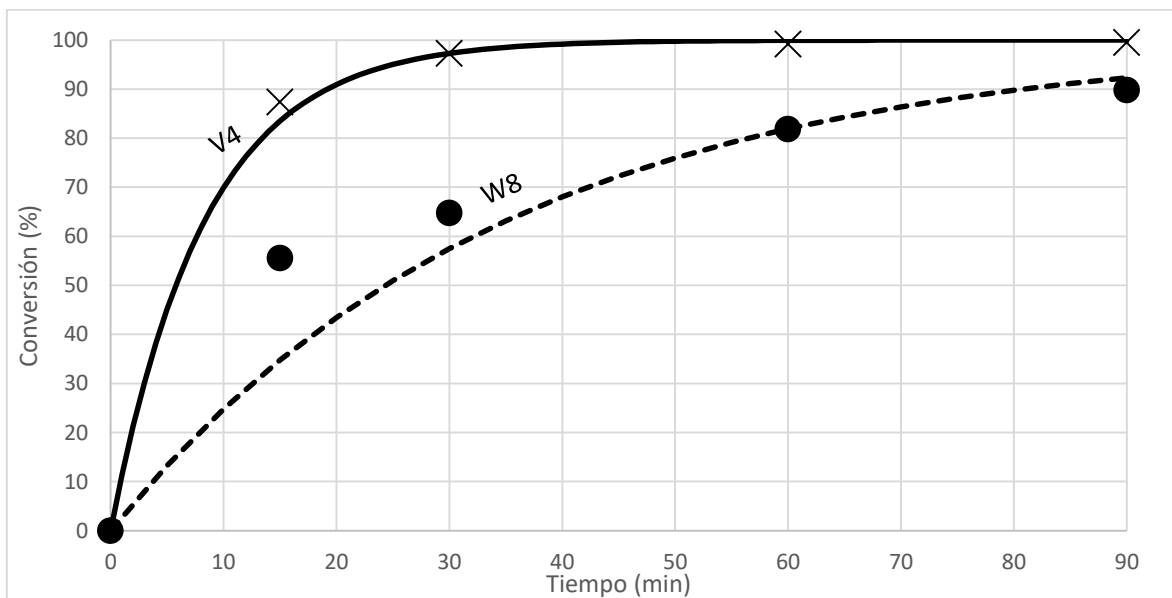


Al analizar la reacción de reducción de V_2O_5 , se conoció el número de moles de hidrógeno que reaccionaron, y así se obtuvo el porcentaje de reducción del vanadio, que en este caso para el V9W8R300 fue de 46.3% y los reducidos a 330°C es de 62.8%, independientemente del contenido de tungsteno.

4.2. Pruebas de actividad.

4.2.1. Pruebas de actividad con los catalizadores monometálicos

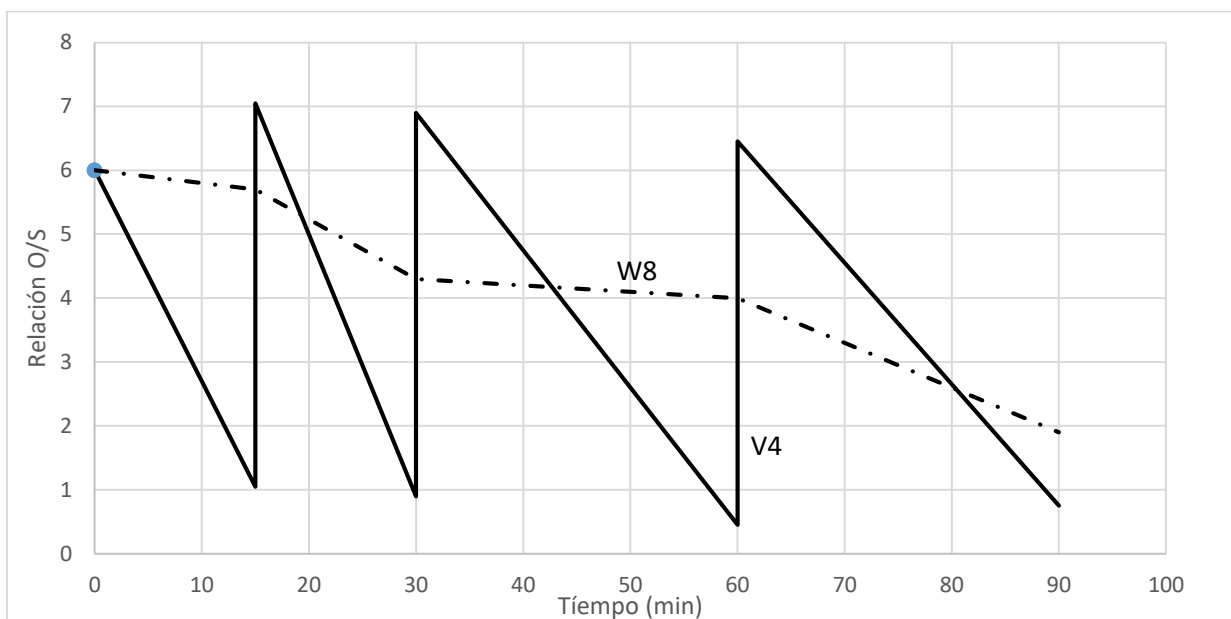
Como referencia se prepararon catalizadores monometálicos con 8% de tungsteno (W8) y 4.5% de vanadio (V4) y se realizaron las pruebas de actividad con estos dos catalizadores. En la gráfica 4.5 se observa que la conversión de V4 llega al 100% desde los 60 minutos de reacción, mientras que para el W8 su conversión es de 90% a los 90 minutos, esto hace notar que los catalizadores de vanadio tienen una mayor capacidad para remover los compuestos azufrados en comparación con los catalizadores de tungsteno.



Gráfica 4.5. Perfil de conversión para el DBT. Catalizador V4 y W8. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H_2O_2 .

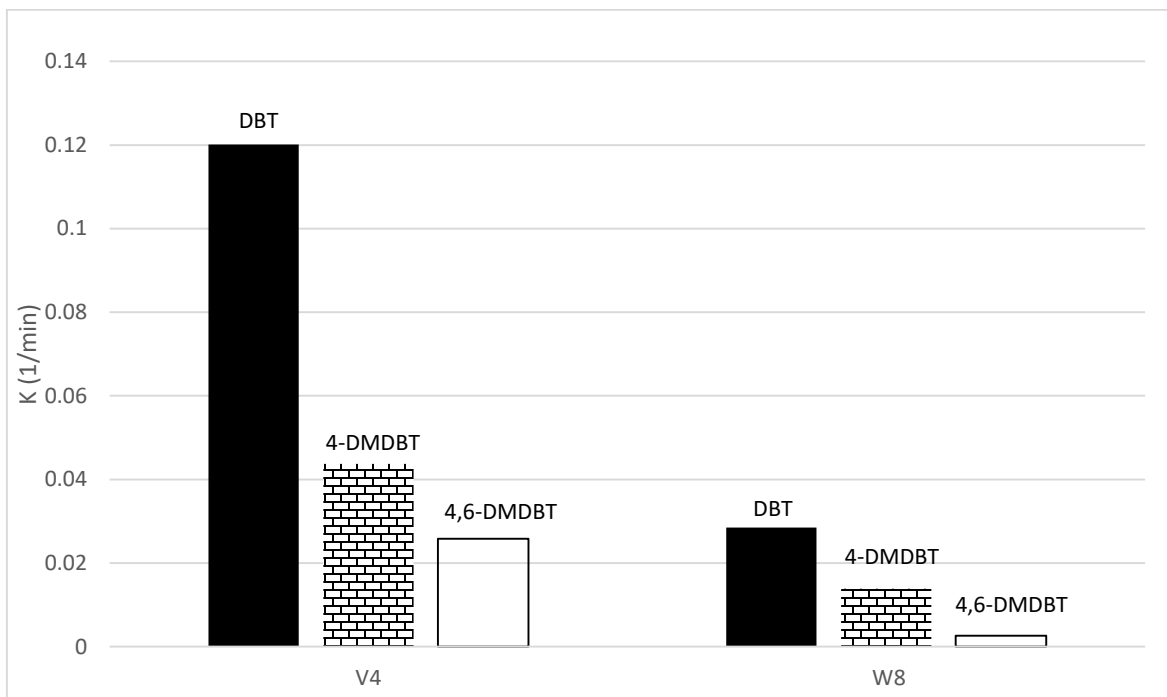


En la gráfica 4.6 se muestra el consumo de peróxido de hidrógeno en la reacción. Como se observa para el V4, fue necesaria la adición de más agente oxidante para continuar con la reacción, ya que desde los 15 minutos de reacción la relación oxígeno-azufre disminuyó considerablemente, esto a su vez permitió continuar con la formación de sulfonas.



Gráfica 4.6. Relación oxígeno- azufre. Catalizador W8 y V4.

Se llevó a cabo el cálculo de constantes cinéticas, el cual se muestra en el anexo C, para una reacción de pseudo primer orden. En la gráfica 4.7 se representan las actividades catalíticas expresadas como constantes cinéticas obtenidas con los catalizadores monometálicos de vanadio y tungsteno. Se observa que el valor de la constante cinética del DBT para V4 es cuatro veces mayor con respecto al valor de W8.



Gráfica 4.7. Comparación de constantes cinéticas con los catalizadores W8 y V4.

La reacción que se lleva a cabo es una reacción en serie, debido a que la sulfona no se produce de manera directa antes se obtienen sulfóxidos. La reacción se lleva a cabo como se muestra en la Fig. 4.3. donde se observa el producto intermedio que es el sulfóxido.

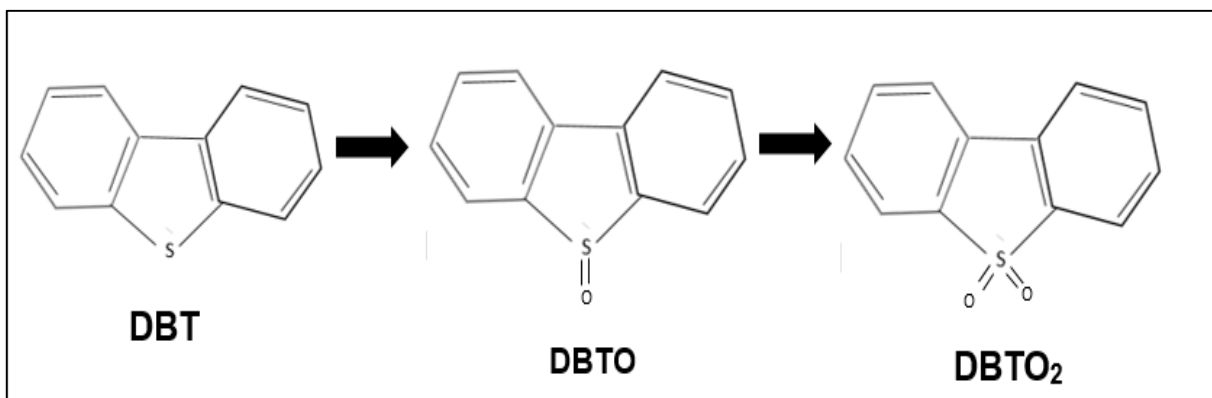
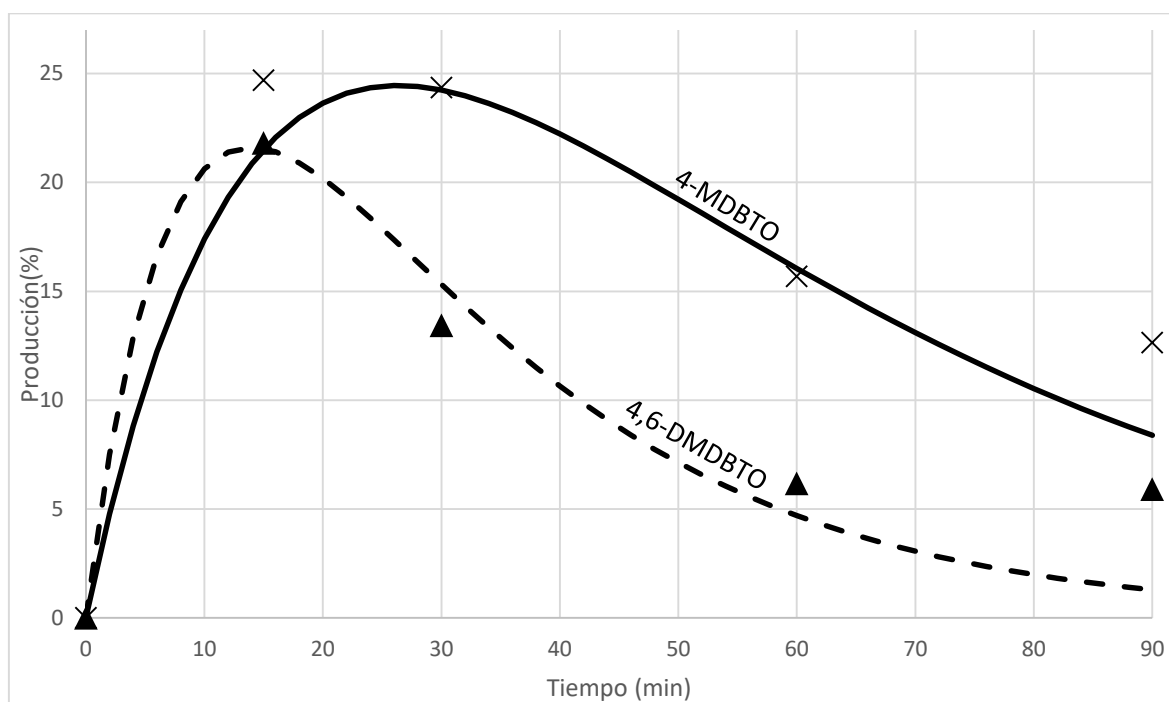


Figura 4.3. Producción de sulfona (DBTO₂) a partir de la oxidación de DBT, mostrando su producto intermedio (sulfóxido (DBTO)).



La producción para los sulfóxidos es totalmente distinta a la de las sulfonas, este producto en los primeros minutos crece, pero transcurrido el tiempo va decreciendo, esto sucede debido a que es un reactivo para la producción de sulfonas.

La grafica 4.8 muestra un ejemplo de la producción de sulfóxidos con el V4, para el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT, se observa que los primeros 30 minutos de reacción se tiene una alta producción pero conforme pasa el tiempo esta producción baja.



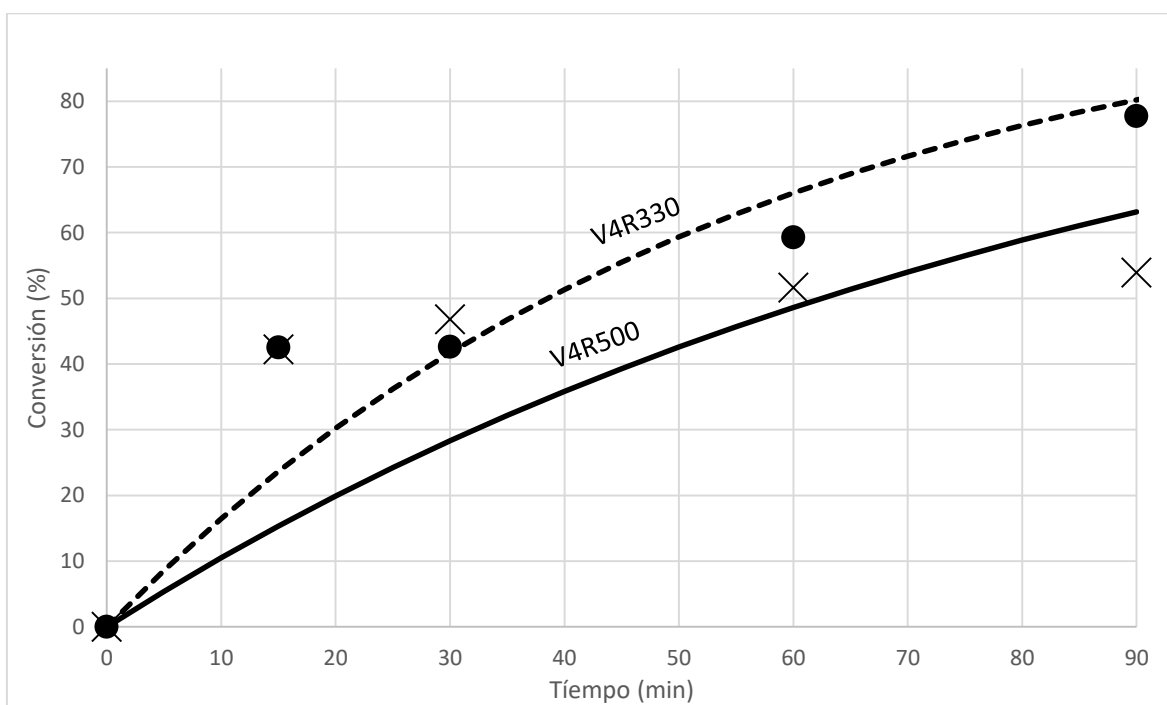
Gráfica 4.8. Producción de sulfóxidos para el catalizador con 4% de vanadio para 4-MDBT y 4,6-MDBT. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H_2O_2 .

4.2.2. Pruebas de actividad con los catalizadores monometálicos de vanadio reducidos.

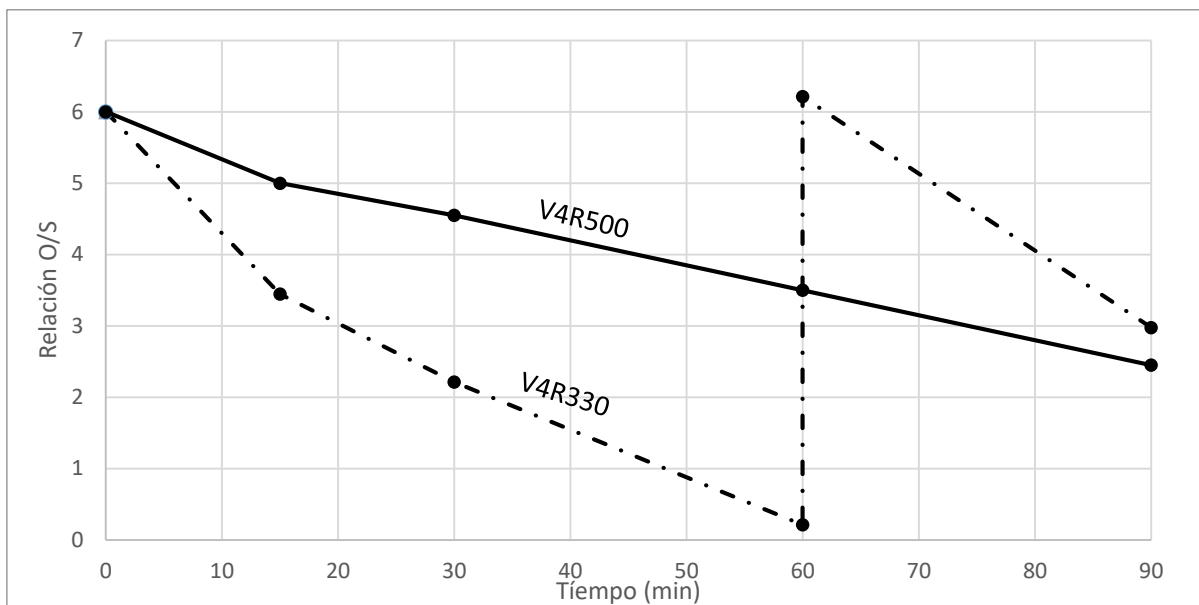
Para el V4 se realizaron dos reducciones a 500°C (V4R500) y 330°C (V4R330) con el propósito de obtener diferente especiación de los catalizadores. La gráfica 4.9 muestra los valores de conversión obtenidos, a los 30 minutos de reacción V4R500



presenta conversiones más altas comparadas con V4R330, pero para los 60 minutos de reacción el V4R330 tiene valores de conversión más altos que el V4R500 esto puede ser debido a la falta de peróxido de hidrógeno y un exceso de agua presente, esto se observa en la gráfica 4.10 que la relación oxígeno-azufre disminuyó de manera considerable para el V4R330. A los 60 minutos se adicionó más agente oxidante para poder continuar con la reacción, se observa en la gráfica 4.9 a los 90 minutos de reacción la conversión aumentó gracias al exceso de agente oxidante.

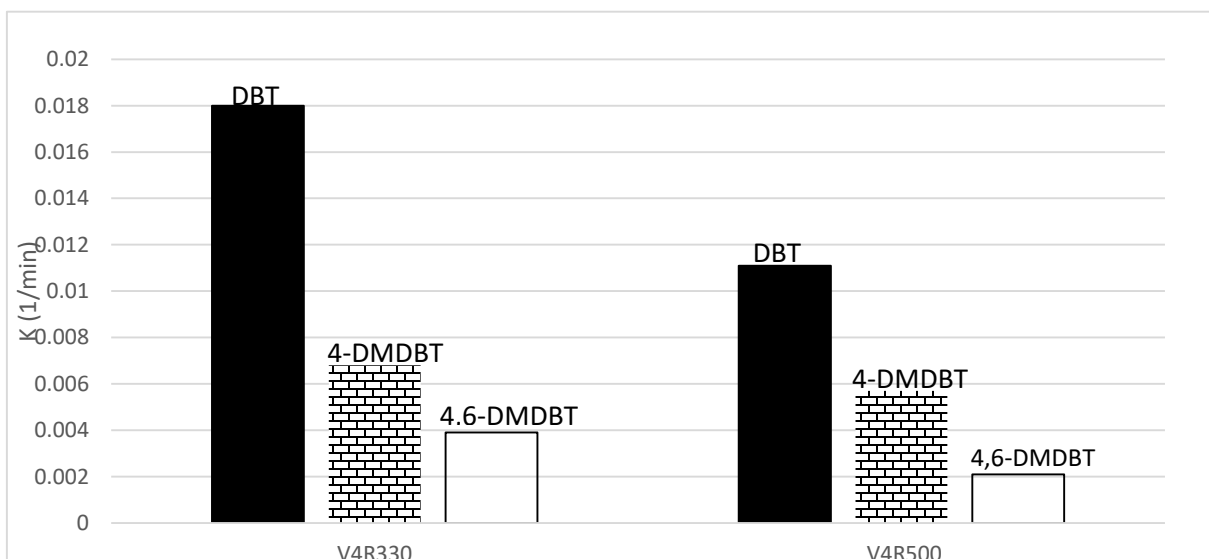


Gráfica 4.9. Perfil de conversión de DBT. Catalizador V4R330 y V4R500. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H₂O₂.



Gráfica 4.10. Relación oxígeno-azufre. Catalizador V4R500 y V4R330.

La gráfica 4.11 representa las actividades catalíticas expresadas como constantes cinéticas obtenidas con los catalizadores monometálicos de vanadio. Lo que representa que la especie de vanadio con un estado de oxidación promedio de 4^+ es aproximadamente el doble de activa que la especie de 3^+ para el DBT.

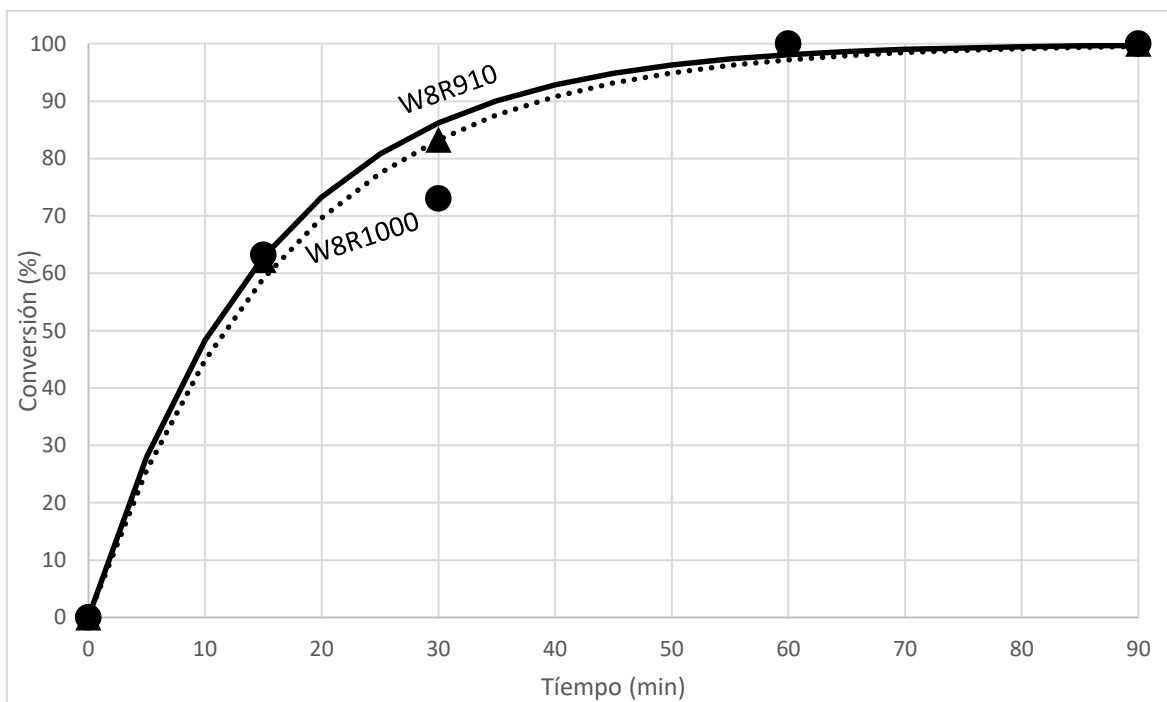


Gráfica 4.11. Comparación de constantes cinéticas con los catalizadores V4R500 y V4R330.



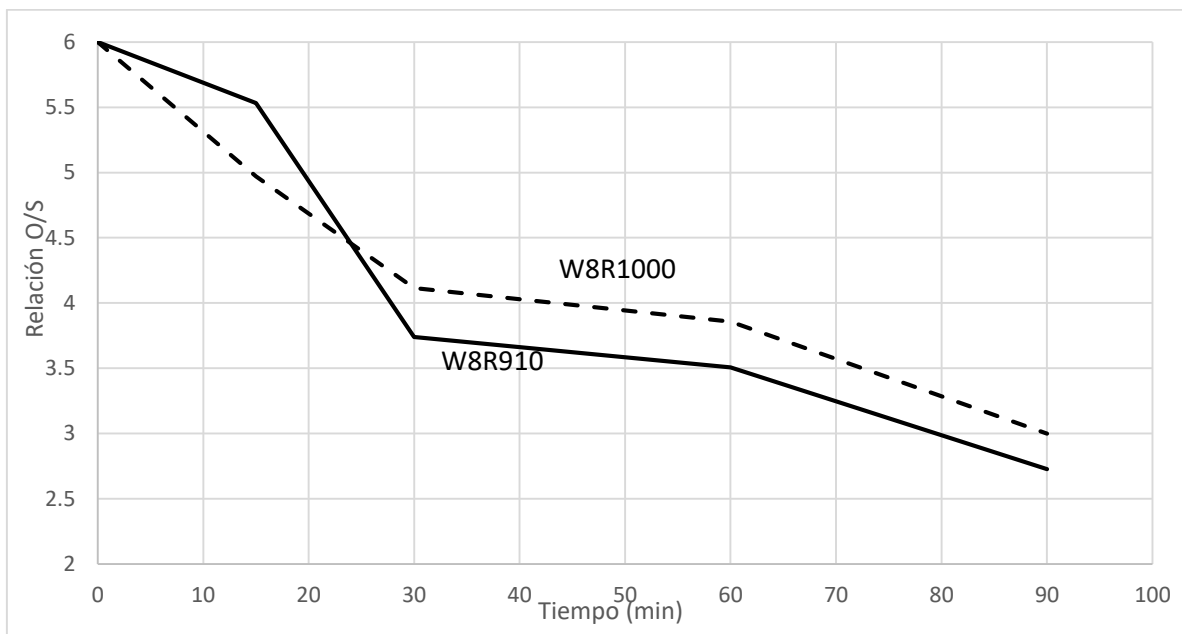
4.2.3. Pruebas de actividad con los catalizadores monometálicos de tungsteno reducidos

Para el catalizador W8 se realizaron reducciones a 910°C (W8R910) y 1000°C (W8R1000) con el fin de evaluar las diferentes especies presentes en los catalizadores. En la gráfica 4.12 se muestra las conversiones de DBT obtenidas con estos catalizadores, se observa que en los primeros 15 minutos el W8R910 tiene un mínimo crecimiento en el valor de conversión del DBT.



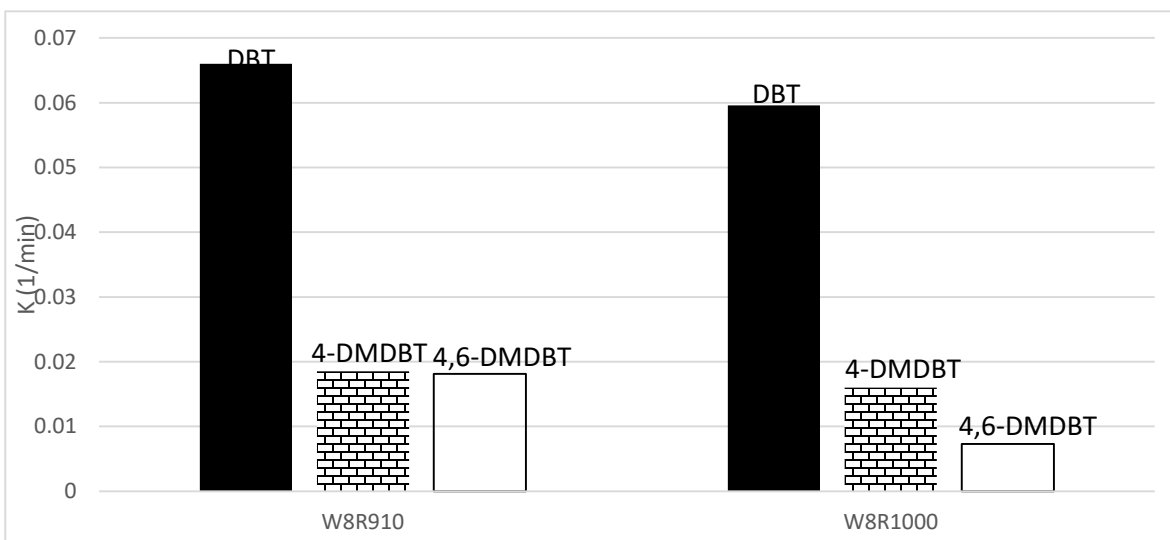
Gráfica 4.12. Perfil de conversión de DBT. Catalizador W8R910 y W8R1000. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H₂O₂.

La gráfica 4.13 muestra la relación de oxígeno-azufre en la reacción, para ambos catalizadores después de los 30 minutos de reacción la relación baja de manera notoria, por lo cual se ve afectada la conversión a los 30 minutos de reacción.



Gráfica 4.13. Relación oxígeno-azufre. Catalizador W8R910 y W8R1000

La gráfica 4.14 muestra las actividades catalíticas expresadas como constantes cinéticas obtenidas con los catalizadores monometálicos de tungsteno. Se observa que el valor más grande se tiene con W8R910, por lo que la especie de tungsteno con un estado de oxidación promedio de 3+ aproximadamente es capaz de remover en menor tiempo los compuestos azufrados.



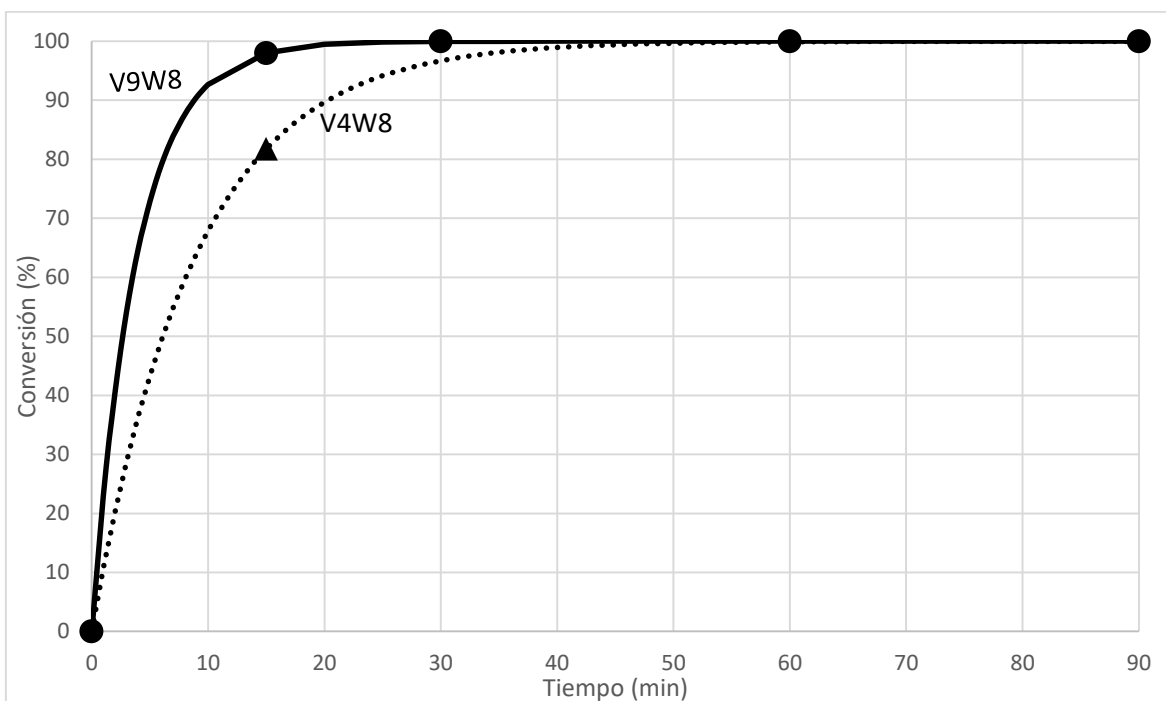
Gráfica 4.14. Comparación de constantes cinéticas. Catalizador W8R910 y W8R1000



4.2.4. Pruebas de actividad con los catalizadores bimetálicos con 4% y 9% de vanadio

Se prepararon dos catalizadores con 8% de tungsteno y diferente contenido de vanadio, el primero con 4% de vanadio (V4W8) y el segundo con 9% (V9W8).

La grafica 4.15 muestra las conversiones obtenidas con los catalizadores en su estado oxidado, se observa que el V9W8 tiene una mayor capacidad para convertir los compuestos azufrados en sulfonas en menor tiempo.

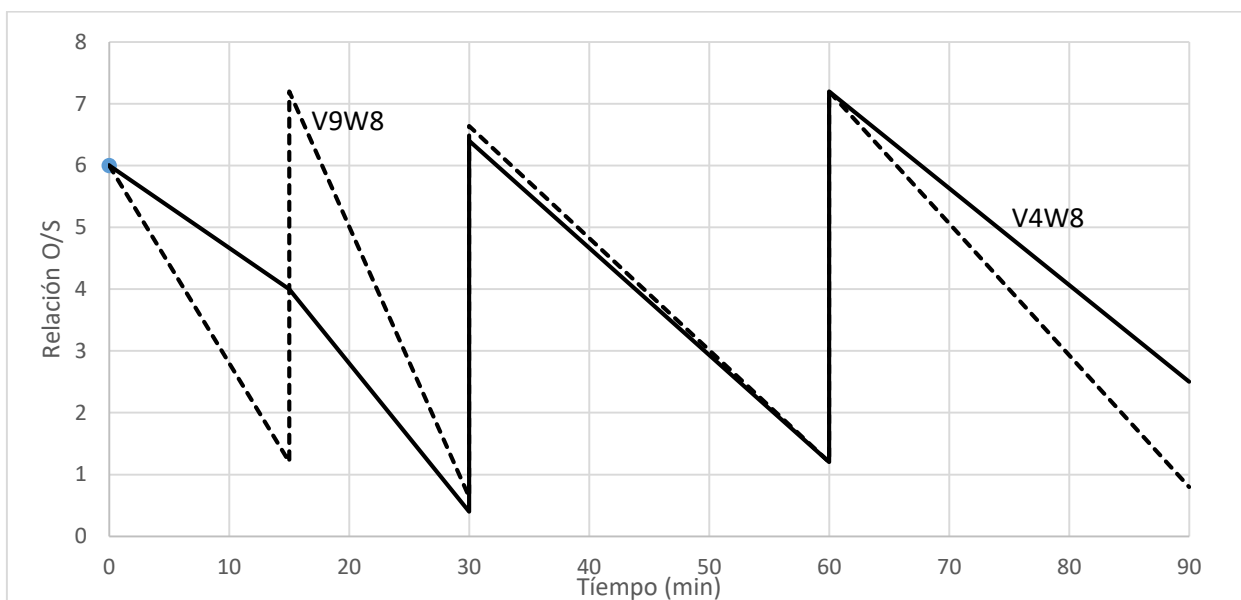


Gráfica 4.15. Perfil de conversión de sulfonas de DBT. Catalizador V9W8 y V4W8. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H₂O₂.

El consumo de peróxido de hidrógeno con los catalizadores V4W8 y V9W8 se observa en la gráfica 4.16. Se muestra que desde los 15 minutos de reacción fue

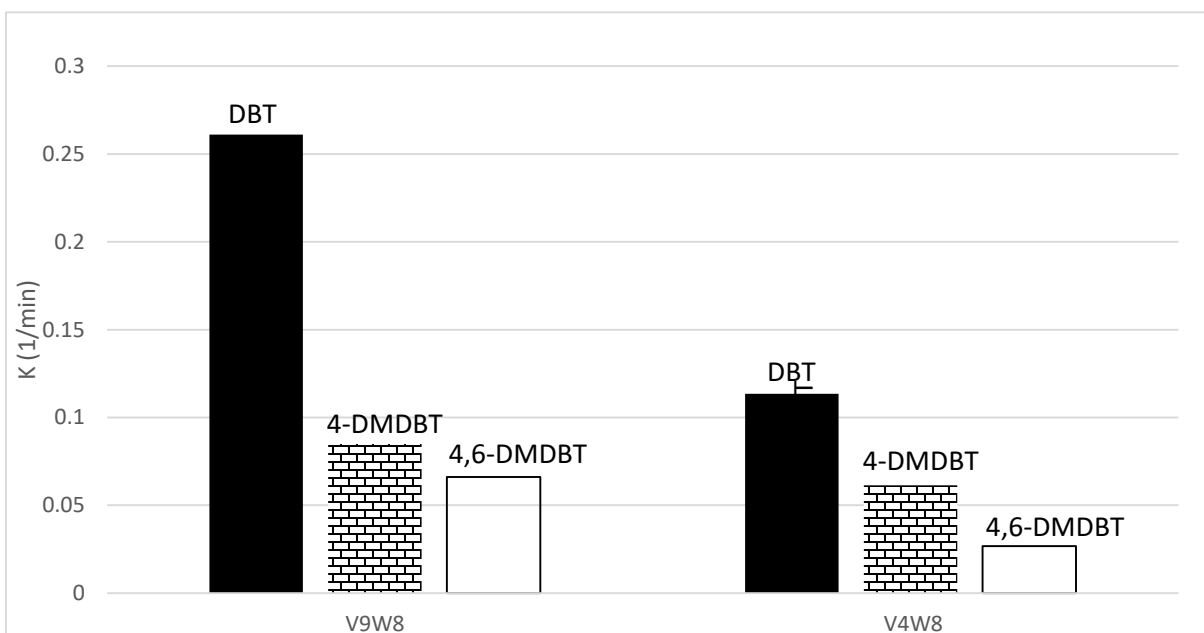


necesario agregar más agente oxidante para el V9W8, mientras que para el V4W8 fue necesario hasta los 30 minutos.



Gráfica 4.16. Relación oxígeno-azufre. Catalizador V4W8 y V9W8

La gráfica 4.17 se muestran las actividades catalíticas expresadas como constantes cinéticas, como se observa el valor de la constante cinética del DBT es dos veces más grande para V9W8 con respecto a V4W8.



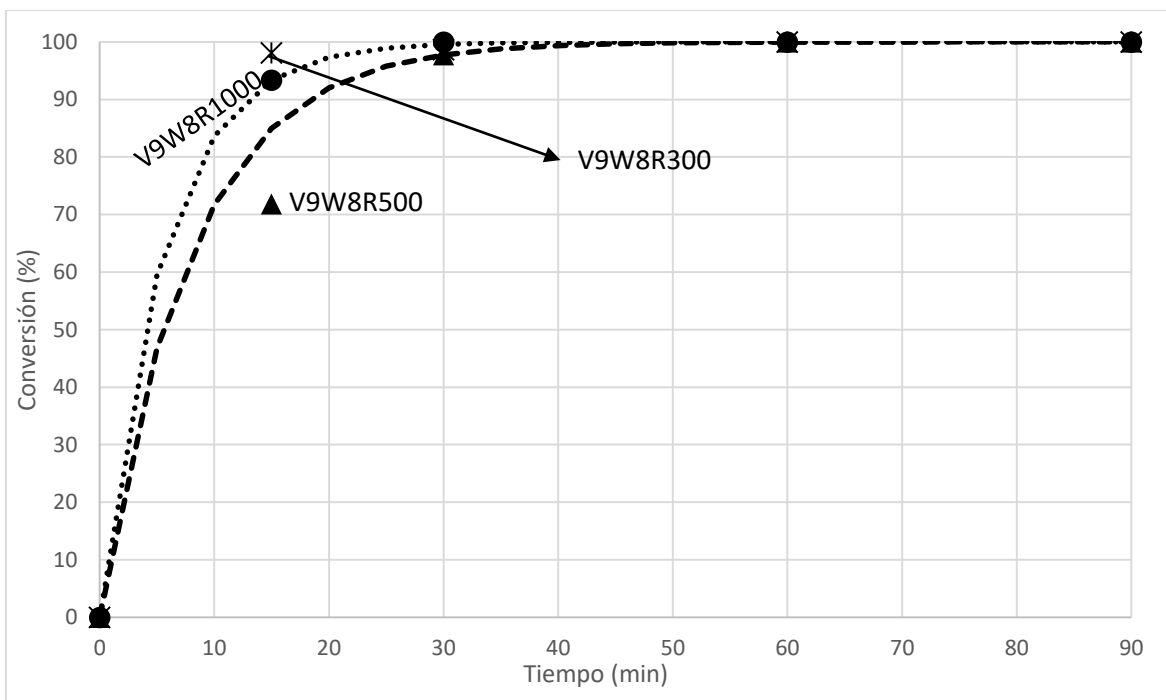
Gráfica 4.17. Comparación de constantes cinéticas con V4W8 y V9W8



4.2.5. Pruebas de actividad con los catalizadores bimetalicos reducidos.

Para los catalizadores con 4% de vanadio se llevó a cabo las reducciones a temperaturas de 1000°C (V4W8R1000), 910°C (V4W8R910) y 330 °C (V4W8R330). Para el catalizador con 9% de vanadio se realizó una serie de reducciones a 1000°C (V9W8R1000), 500°C (V9W8R500) y 300°C (V9W8R300).

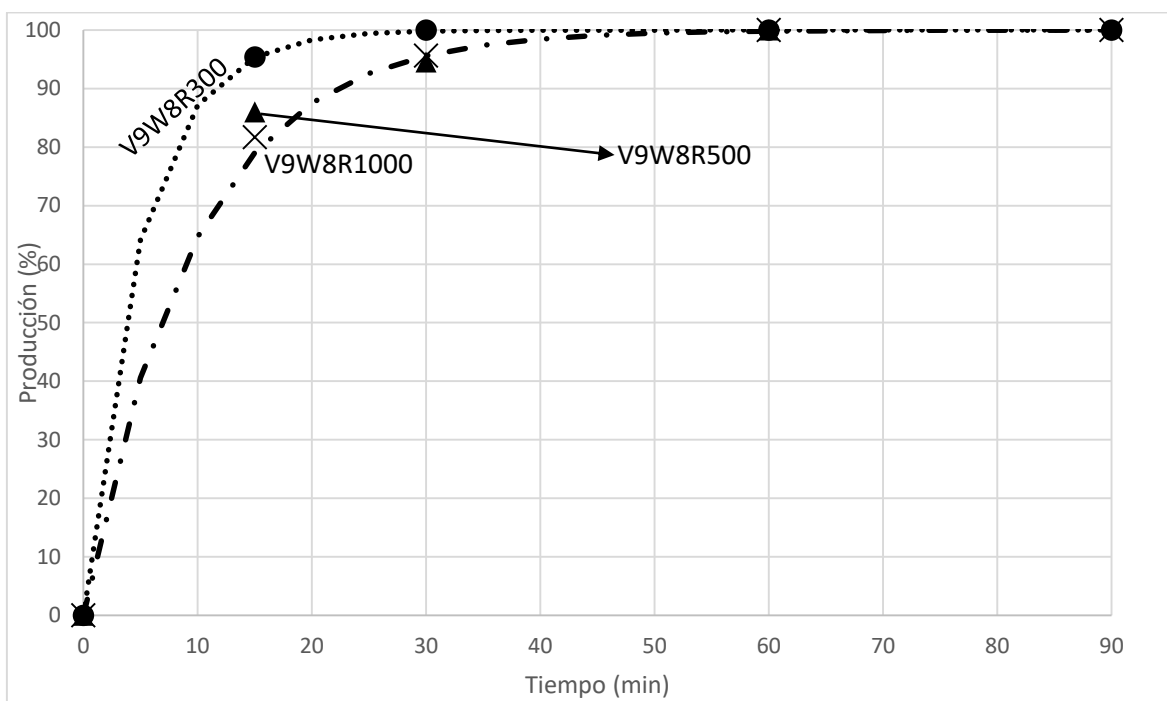
Los valores de conversión obtenidos con los catalizadores de 9% en peso de vanadio se observan en la gráfica 4.18, donde el catalizador reducido a 300 °C desde un inicio tiene valores más altos en comparación de los reducidos a 1000°C y 500°C, esto puede deberse a que el estado de oxidación promedio es de 4 para el V9W8R300, mientras que para el V9W8R500 y V9W8R1000 es de 3.



Gráfica 4.18. Perfil de conversión de DBT. Catalizador V9W8R300, V9W8R1000, V9W8R500. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H₂O₂.

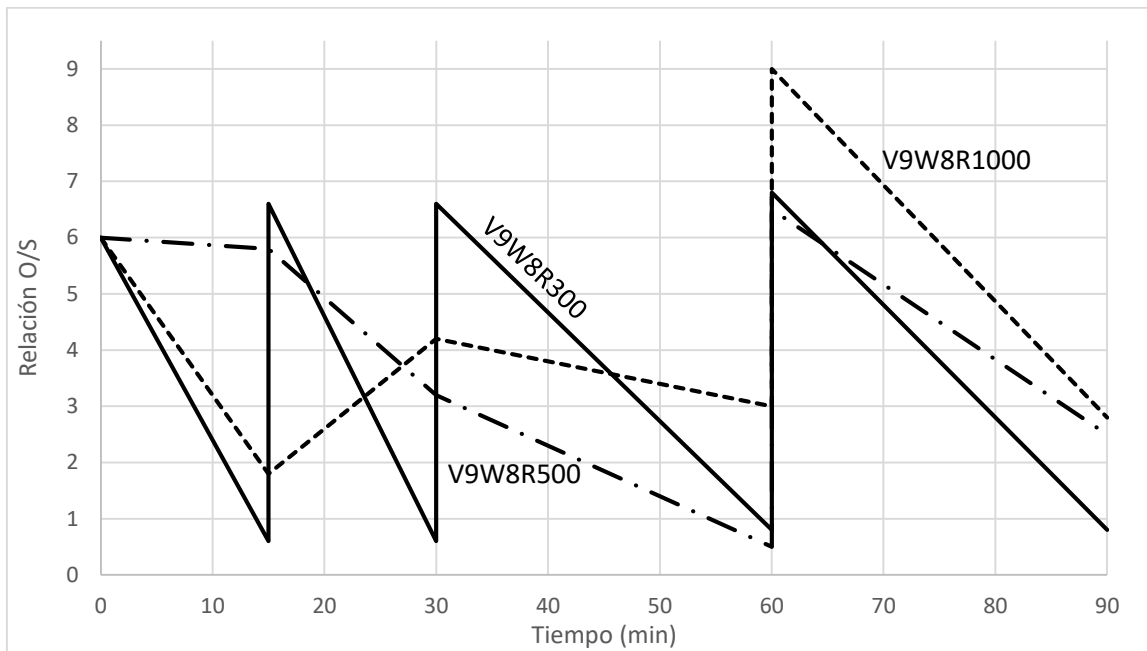


La producción de sulfonas de DBT se presenta en la gráfica 4.19 donde se muestra que el VW8R300 da valores altos de producción desde un inicio de la reacción, por otro lado, V9W8R1000 y V9W8R500 dan valores de producción muy similares



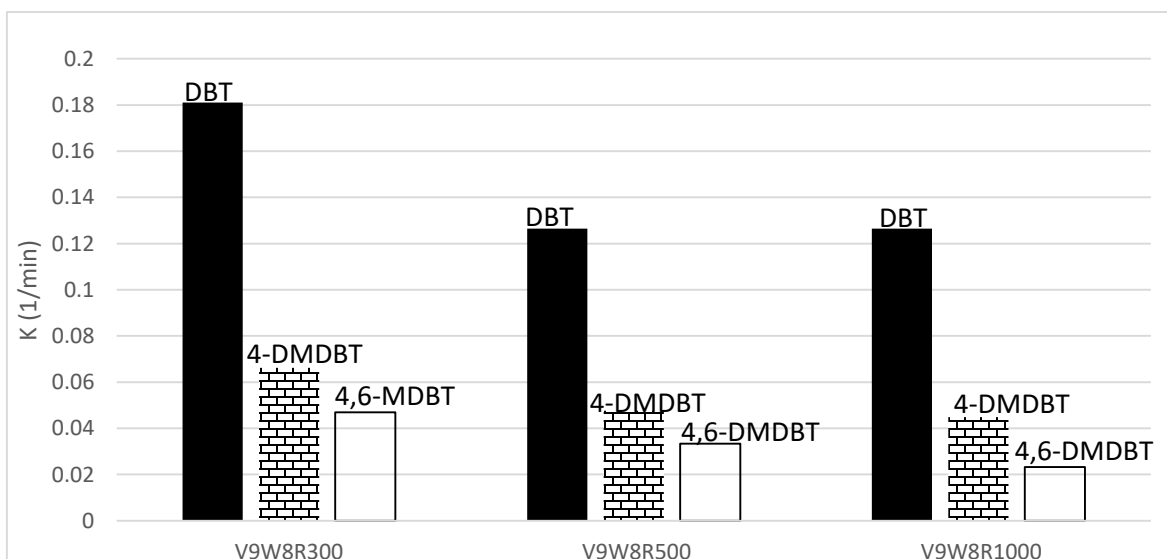
Gráfica 4.19. Perfil de producción de sulfonas DBT. Catalizador V9W8R300, V9W8R500, V9W8R1000. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H₂O₂.

En la gráfica 4.20 se observa el consumo de peróxido para estos tres catalizadores, el catalizador con menor consumo fue el V9W8R500 y el catalizador que mayor consumo de agente oxidante fue el V9W8R300,



Gráfica 4.20. Relación oxígeno-azufre. Catalizador V9W8R1000, V9W8R500 y V9W8R300.

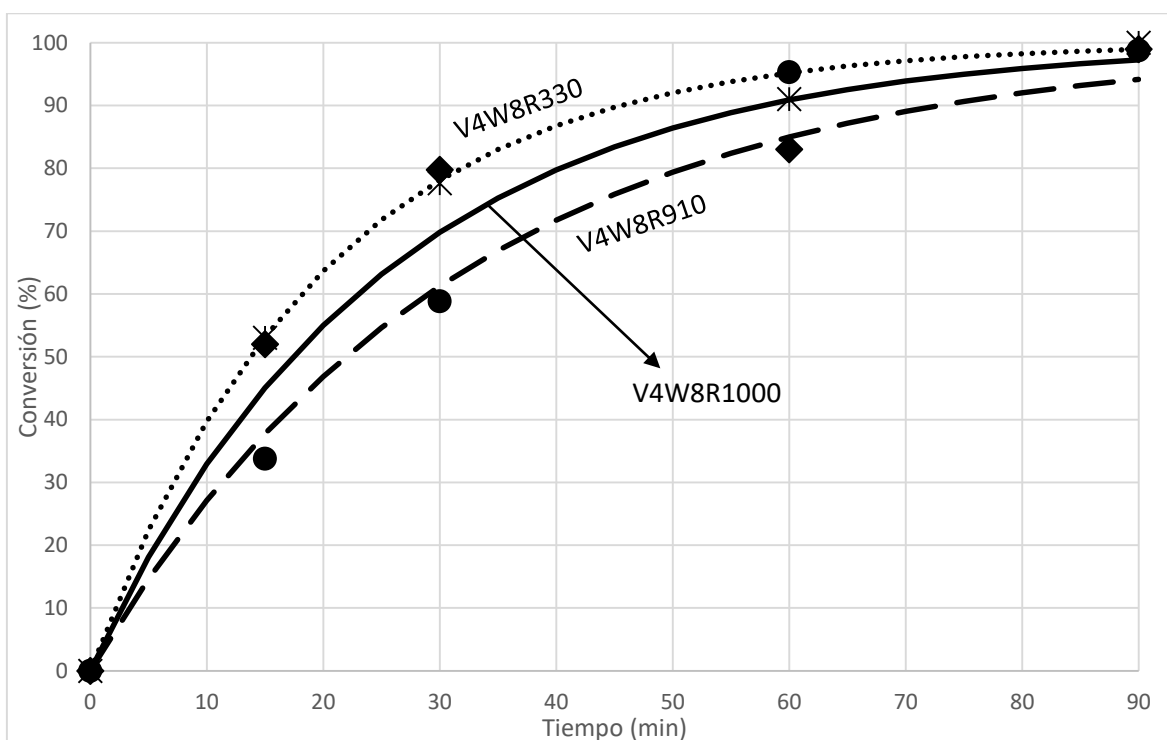
El V9W8R300 tiene una mayor capacidad de remover los compuestos azufrados provenientes del combustible en menor tiempo, mientras que los otros dos catalizadores tiene la misma capacidad de remover los compuestos de azufre, esto se puede deber a que estos dos catalizadores existen las mismas especies de vanadio, esto se muestra en la gráfica 4.21.



Gráfica 4.21. Constantes cinéticas de V9W8R1000, V9W8R500, V9W8R300.



La serie de catalizadores reducidos con 4% en peso de vanadio se presentan en la gráfica 4.22 donde se muestran los valores de conversión. Se observa que el V9WR910 y V9W8R1000 presentan valores muy parecidos de conversión, esto se puede deber a que la temperatura a la que fueron reducidos es similar, teniendo así que el catalizador V9W8R330 es más activo que estos dos catalizadores, ya que desde un inicio de la reacción da valores más alto de conversión. Se puede observar que el catalizador más activo es aquel que tiene un estado de oxidación promedio mayor.

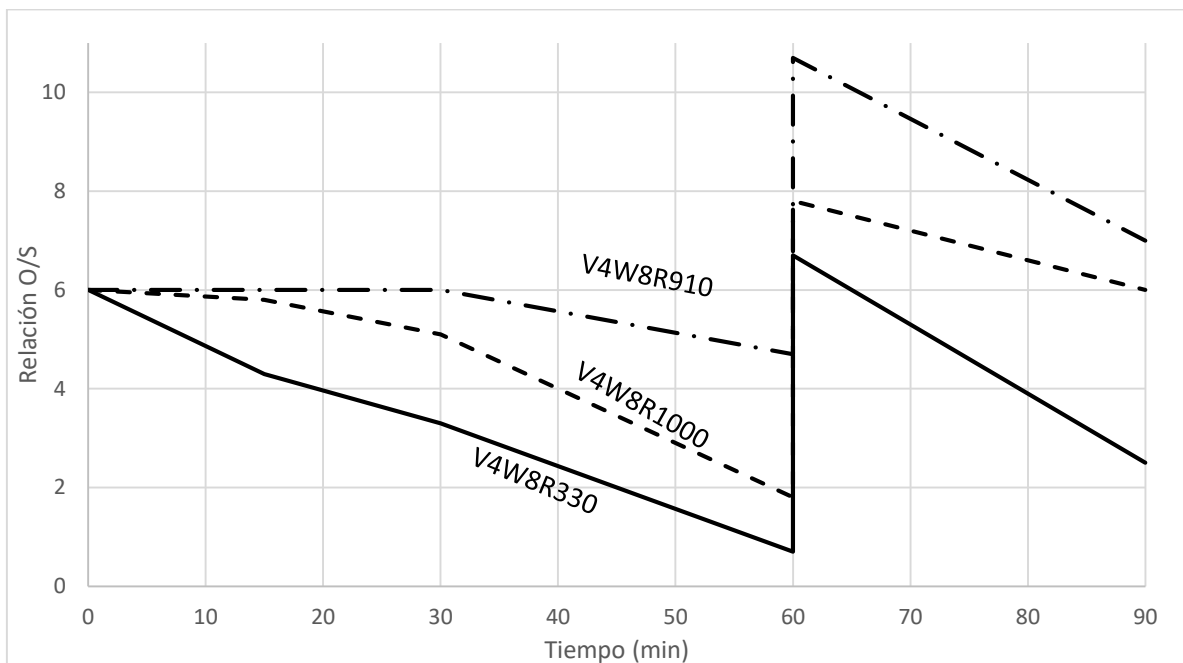


Gráfica 4.22. Perfil de conversión de DBT. Catalizador V4W8R330, V4W8R910, V4W8R1000. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H₂O₂.

En la gráfica 4.23 se muestra la relación oxígeno-azufre en las reacciones con el V4W8R330, V4W8R910 y V4W8R1000, se observa que fue necesaria la adición de más H₂O₂ a los 60 minutos de reacción para V4W8R330 y V4W8R1000, esto debido a que la relación estaba por debajo de la necesaria para continuar con la reacción,

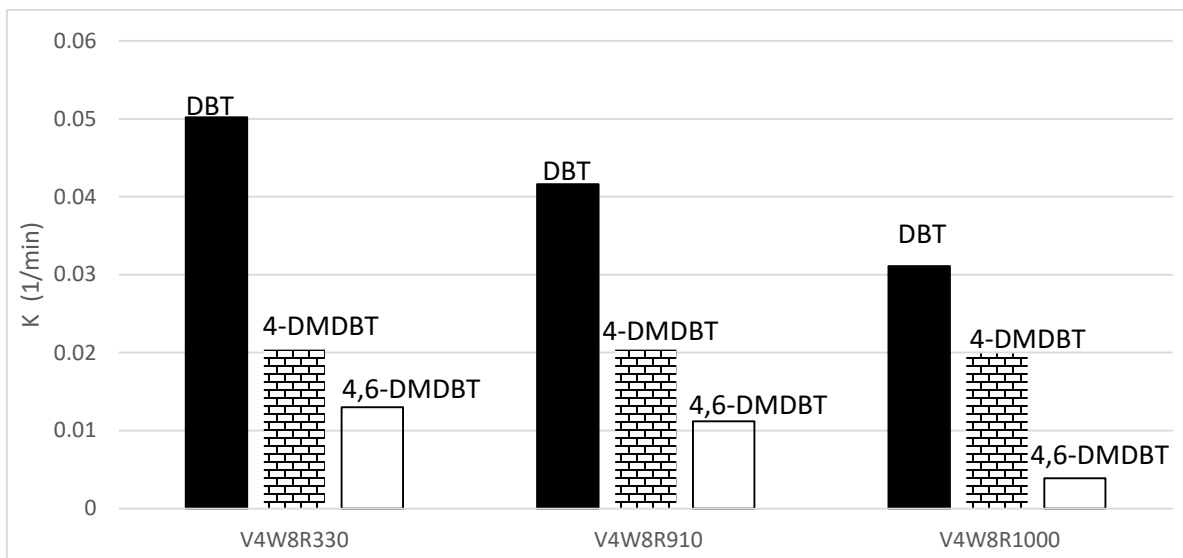


posiblemente existía un exceso de agua que impedía la formación de sulfonas, esto lo podemos observar en la gráfica 4.22 cuando a los 60 minutos cae la conversión para el V4W8R330 y V4W8R1000. Por otro lado, para el V4W8R910 se observa que no era necesario agregar agente oxidante por ello a los 60 minutos de agregarle el agente oxidante la conversión crece de manera notoria, como se muestra en la gráfica 4.23.



Gráfica 4.23. Relación oxígeno-azufre. Catalizador V4W8R330, V4W8R910 y V4W8R1000

En la gráfica 4.24 se presentan las constantes catalíticas para los catalizadores reducidos con 4% de vanadio. Lo que representa que las especies de vanadio con un mayor estado de oxidación son capaces de remover más compuestos azufrados en menor tiempo, el catalizador parcialmente reducido a 330°C es el que más compuestos azufrados proveniente del combustible remueve en menor tiempo.



Gráfica 4.24. Comparación de constantes cinéticas. Catalizador V4W8R330, V4W8R910 y V4W8R1000

4.3. Pruebas de envejecimiento, yodometría y constantes cinéticas.

Se realizaron pruebas de actividad para los mismos catalizadores después de algún tiempo de añejamiento, esto como se mencionó con anterioridad es con el fin de evaluar cómo afecta el tiempo a la actividad de los catalizadores y ver cuales se afectan más. La tabla 4.3 muestra el tiempo de añejamiento que tenían los catalizadores:

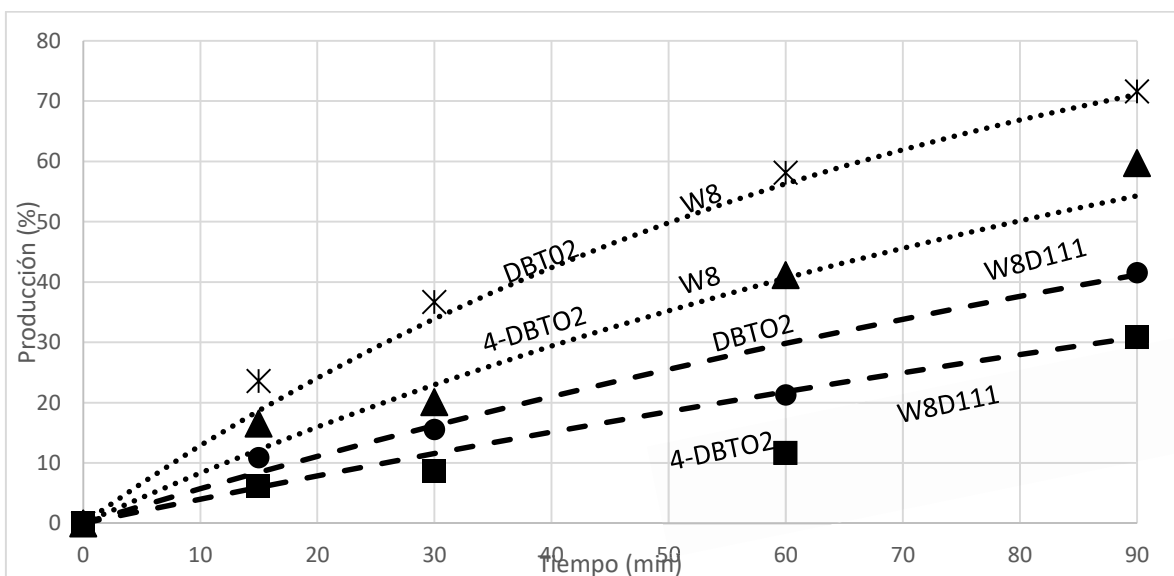
Tabla 4.3. Días transcurridos de los catalizadores añejados.

Catalizador	Añejamiento (días)
V9W8	157
W8	111
V4W8	125
V4	135



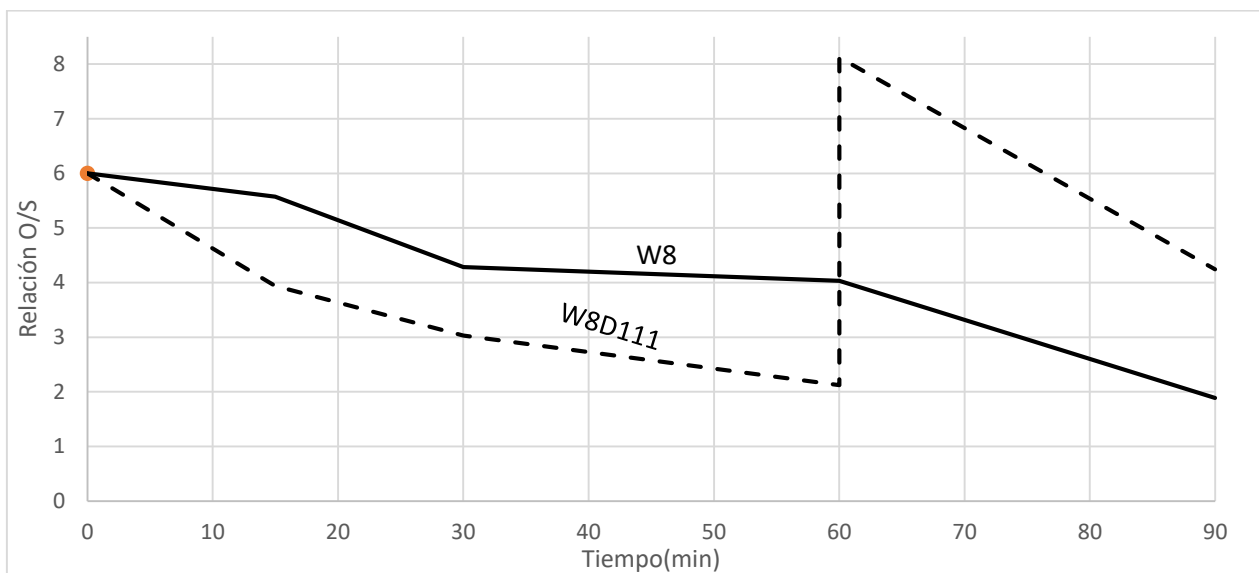
4.3.1. Catalizadores monometálicos.

Las primeras pruebas de envejecimiento se realizaron con el catalizador W8, este catalizador tenía un tiempo de 111 días de envejecimiento (W8D111). En la gráfica 4.25 se observa que la producción se ve afectada con el tiempo, esto debido a que para la sulfonas de DBT disminuye de 70% a 40% aproximadamente a los 90 minutos de la reacción, los mismo sucede para las sulfonas del 4-MDBT teniendo a los 90 minutos un valor de 60% y después de 111 días de vida queda un valor de 30%.



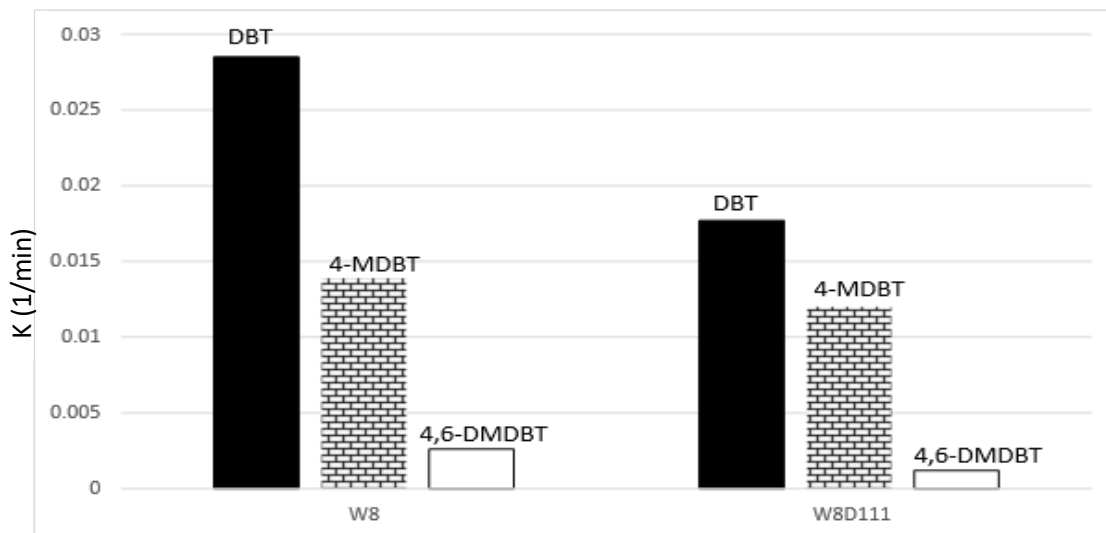
Gráfica 4.25. Perfil de producción de DBTO₂ y 4-MDBTO₂. Catalizador W8 y W8D111. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H₂O₂.

En la gráfica 4.26 se muestran los valores de la relación de oxígeno-azufre que se tuvo a lo largo de la reacción, como se observa para el W8 tuvo un mayor consumo de peróxido de hidrógeno.



Gráfica 4.26. Relación O/S para el W8 y W8111.

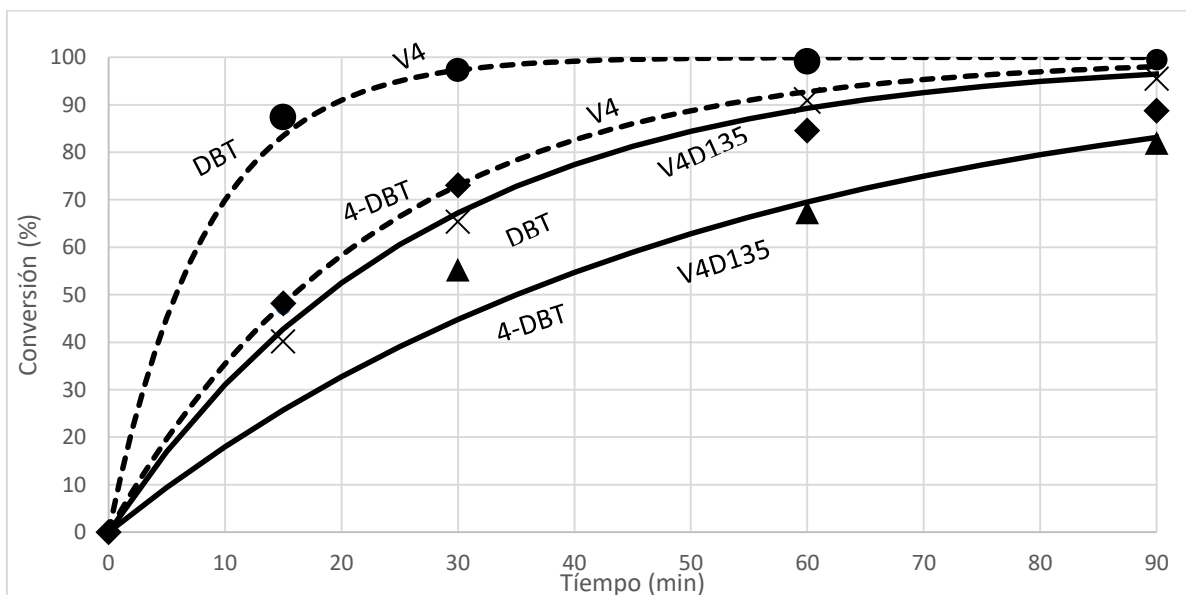
En la gráfica 4.27 se muestra la actividad catalítica como constantes cinéticas, como se observa al transcurrir el tiempo el W8 pierde estabilidad y por ello la remoción de los compuestos azufrados es menor. Para la constante del DBT observamos que la disminución es de un 40% aproximadamente, teniendo en un inicio un valor de 0.028 y después de los 111 días un valor de 0.017/min.



Gráfica 4.27. Comparación de constantes cinéticas para el catalizador metálico de W y W8D111.

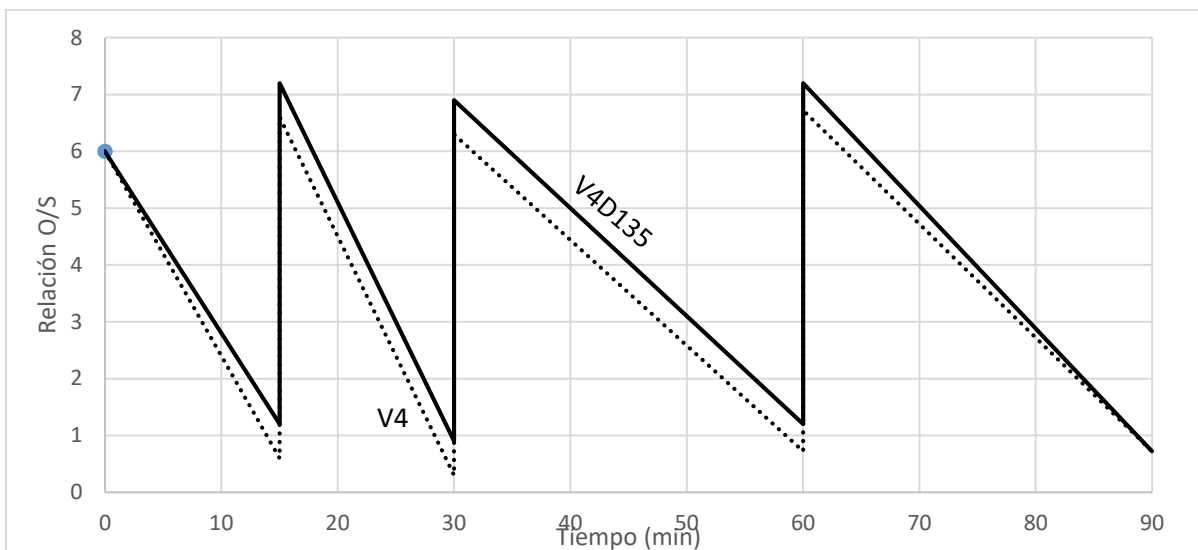


Las pruebas de envejecimiento de V4 se muestran en la gráfica 4.28 donde se puede observar al DBT y 4-DBT y el catalizador con 135 días de añejamiento (V4D135), se muestra que la actividad catalítica tiene una disminución de conversión de un 10% aproximadamente.



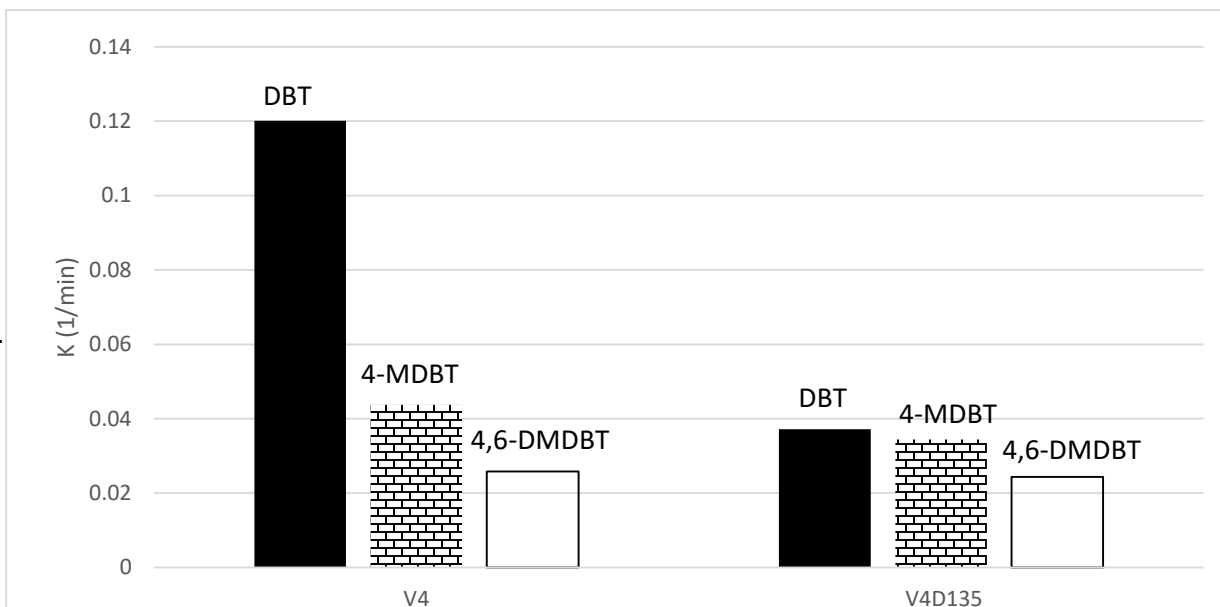
Gráfica 4.28. Perfil de conversión de DBT y 4-DBT. Catalizador V4 y V4D135. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H_2O_2 .

La gráfica 4.29 presenta la relación oxígeno-azufre. Para los dos catalizadores fue necesario la adición de agente oxidante en los 4 tiempos que se tomó muestra, esto debido a que la relación de oxígeno-azufre era menor a la necesaria para continuar con la reacción. Se observa que el catalizador que tuvo un mayor consumo fue el V4.



Gráfica 4.29. Relación O/S catalizador V4 y V4D135

La gráfica 4.30 muestra los valores de V4, donde se observa que transcurrido el tiempo la constante catalítica de DBT disminuyó la tercera parte del valor que tenía cuando tenía un corto tiempo de vida, mientras que para los otros dos compuestos la disminución no es de manera considerable

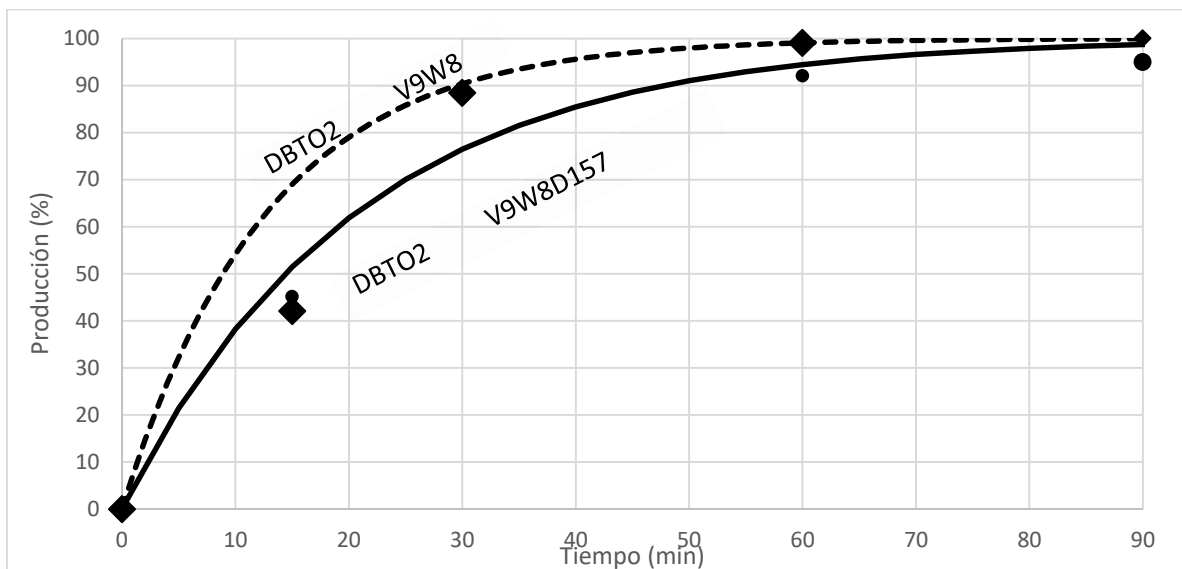


Gráfica 4.30. Comparación de constantes cinéticas con V4 y V4D135.



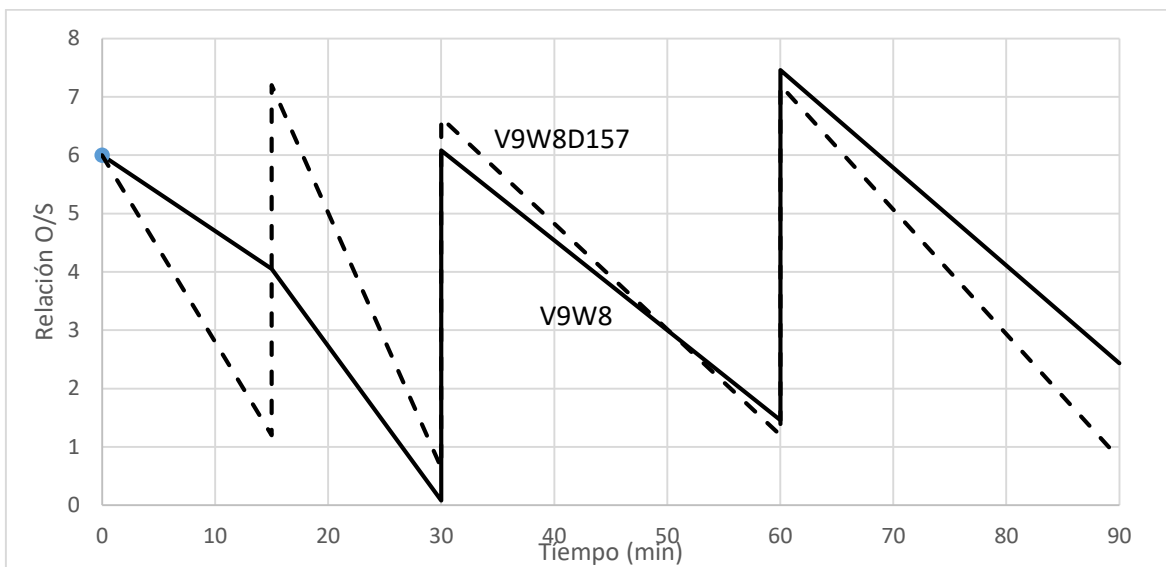
4.3.2. Catalizadores bimetalicos.

Para el V9W8D157 se tiene un periodo de envejecimiento de 157 días. Como se muestra en la gráfica 4.31 para V9W8 y V9W8D157 la producción de sulfonas se ve afectada, debido a que con el paso del tiempo la disminución fue de 10% en el valor de producción aproximadamente.



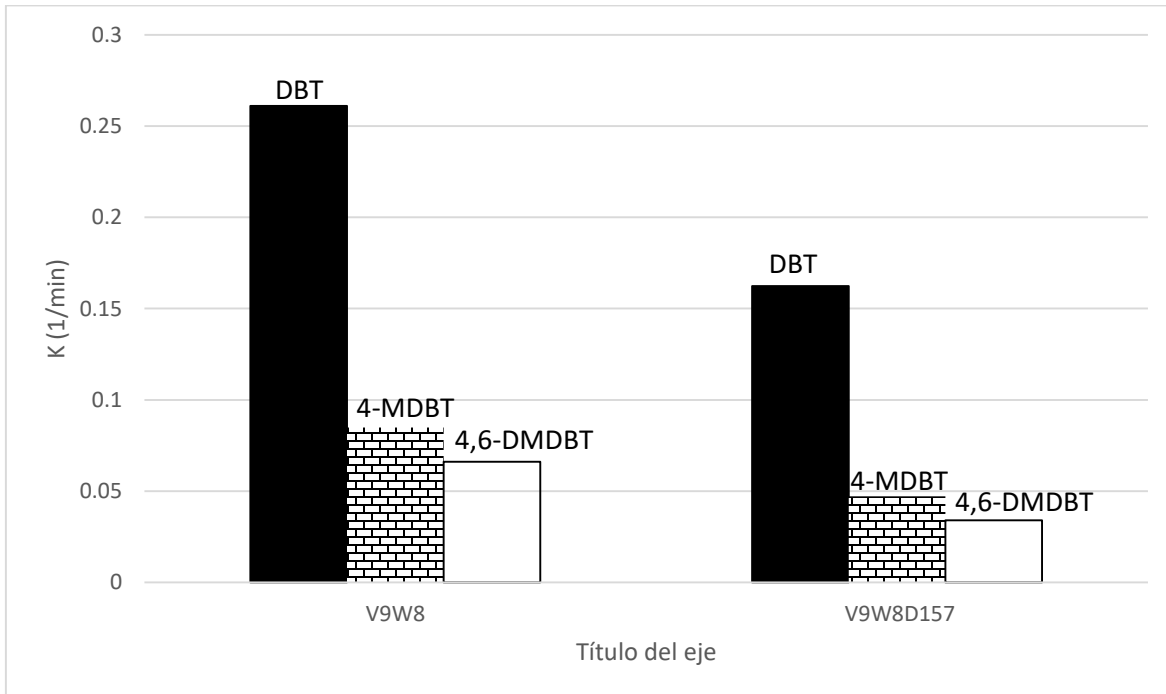
Gráfica 4.31. Perfil de producción del catalizador V9W8 y V9W8D157 para el DBT. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H₂O₂.

El consumo del agente oxidante se observa en la gráfica 4.32. A los 15 minutos de reacción para el V9W8 la relación oxígeno-azufre disminuyó por debajo de la necesaria para continuar con la reacción, de esta manera se tenía presente mayor cantidad de agua que de agente oxidante, por ello como se observa en la gráfica 4.30 se ve afectada la producción de sulfonas. El catalizador que mayor consumo de H₂O₂ es el V9W8.



Gráfica 4.32. Relación O/S para el catalizador V9W8 envejecido y fresco.

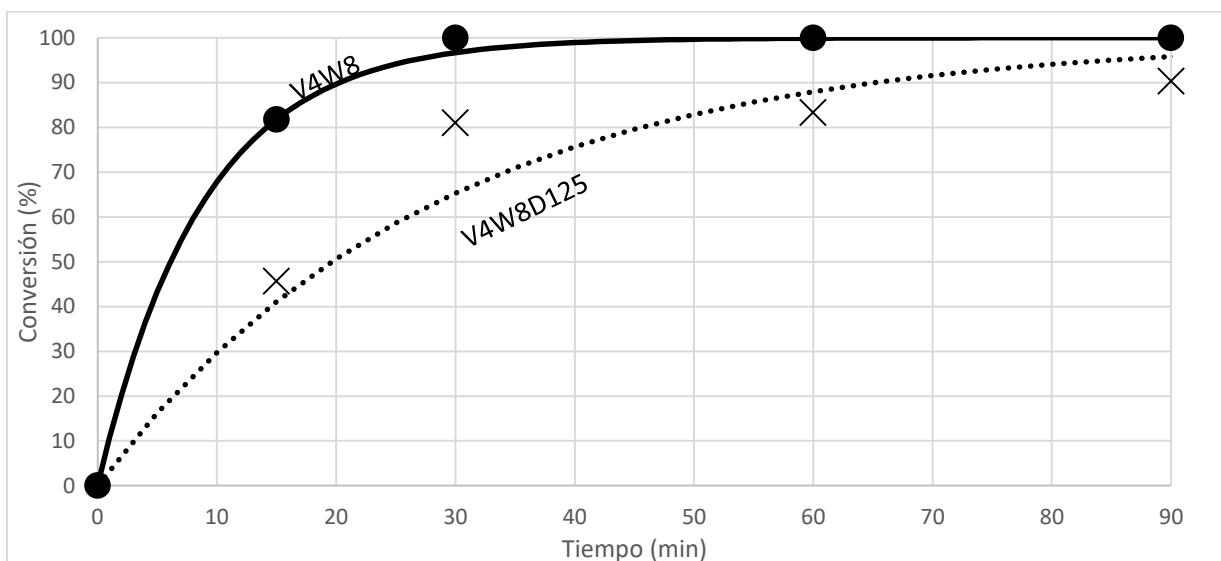
En la gráfica 4.33 se muestran las constantes catalíticas para ambos catalizadores, se observa que la disminución del valor de la constante de DBT fue de un 40%, mientras que para el 4-MDBT y 4,6-DMDBT fue de 50 % aproximadamente.



Gráfica 4.33. Constantes catalíticas para el catalizador V9W8 envejecido y fresco.

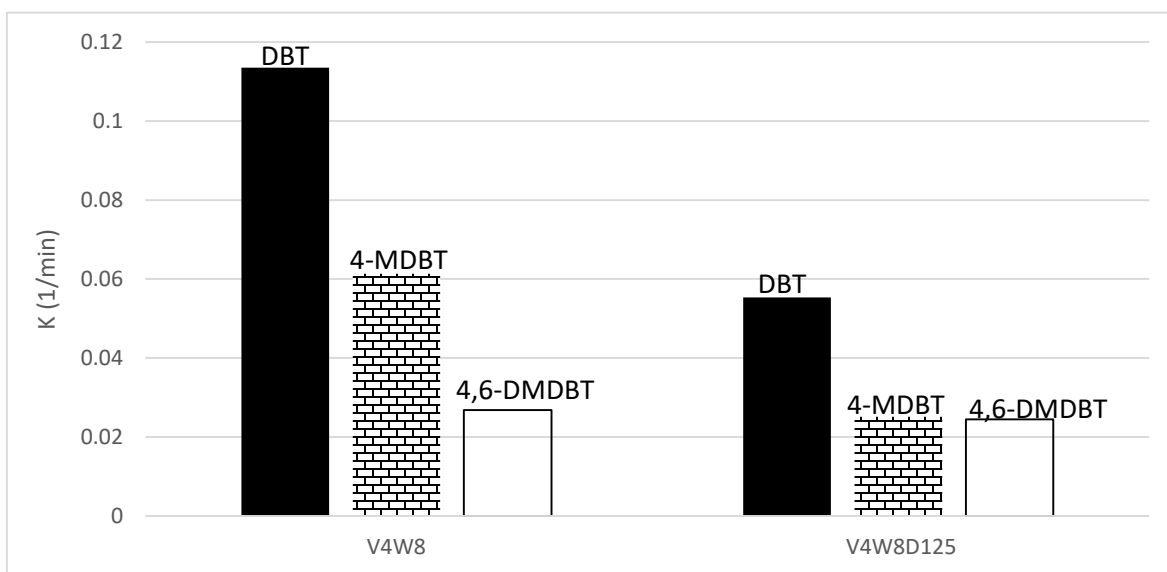


En la gráfica 4.34 se muestra el V4W8 y el V4W8D125 en donde se observa que la disminución de la actividad catalítica fue de 10% aproximadamente.



Gráfica 4.34. Perfil de conversión de DBT con el V4W8 y V4W8D125. Temperatura 60°C y presión atmosférica. Agente oxidante H_2O_2 .

En la gráfica 4.35 se muestran las constantes cinéticas para ambos catalizadores donde el valor de la constante de DBT disminuye a más del 50%, mostrando que el V4W8 no es un catalizador muy estable.



Gráfica 4.35. Constantes cinéticas para el V4W8 y V4W8D125.



CONCLUSIONES

Al realizar las pruebas con catalizadores monometálicos de vanadio y tungsteno se observa que el vanadio es más activo y más estable que el tungsteno, comportamiento reafirmado con las pruebas de actividad catalítica y envejecimiento.

El principal objetivo de este trabajo de investigación se cumplió, ya que se sintetizaron dos formulaciones de catalizadores bimetálicos a base de pentóxido de vanadio y trióxido de tungsteno soportados en alúmina. Estos catalizadores fueron caracterizados por microscopía de barrido (SEM-EDX), en donde se muestra una mejor distribución en la superficie para el V9W8.

Los catalizadores bimetálicos y monometálicos de vanadio en su mayor estado oxidación presentaron una mayor actividad catalítica en la remoción de compuestos azufrados que en su estado parcialmente reducido de 1 a 3 para el tungsteno y de 3 a 4 para el vanadio. Por otro lado, los catalizadores monometálicos de tungsteno en su mayor estado de oxidación presentaron una menor remoción de compuestos azufrados que en su estado parcialmente reducido de 2 a 3.

Respecto al estudio del efecto del contenido de vanadio sobre el catalizador, los resultados obtenidos muestran que al mayor contenido de vanadio (9%) se obtienen mayores valores en la actividad catalítica, por lo cual podría considerarse este valor el adecuado para llevar a cabo trabajos a futuro, debido a que a contenidos de vanadio más bajos la cantidad de sitios activos disminuye, afectando así la actividad catalítica como se mostró en el catalizador V4W8. Por otro lado con un mayor contenido de vanadio del 9% se podrían generar aglomeraciones de la fase activa y por lo tanto una disminución de sitios activos expuestos.

A través del trabajo realizado se encontró que el mejor catalizador fue el V9W8, esto debido a la buena distribución de la fase activa en la superficie, el contenido de



vanadio adecuado para obtener una mayor cantidad de sitios activos expuestos, la formación de sulfonas en un tiempo de reacción muy corto y estabilidad a lo largo del tiempo. Esto se puede aprovechar para que la cantidad de emisiones a la atmósfera provocadas por los vehículos disminuya, reduciendo a su vez los efectos nocivos de los compuestos de azufre en la salud humana, daño ambiental, lluvia ácida, etc. además de cumplir con las normas ambientales.



REFERENCIAS

- Álvarez, M.A., Cedeño L.,” Desulfuración Oxidativa de Dibenzotiofenos con VOx/ZrO₂-Al₂O₃”, Revista Mexicana de Ingeniería Química 11, 431-438, 2012.
- Babich, I.V. & Moulijn, J.A.” Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review”. Fuel, 81, 607-631, 2002.
- Basaves M., “Síntesis y caracterización de W₀₃/Al₂O₃ para el proceso de desulfuración oxidativa (ODS)”. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.
- Becerra-Hernandez, J.S.; Gómez-Bernal, H.; Cedeño-Caero, L. “Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos debinzotiofenicos con catalizadores soportados de V₂O₅ “. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. II. No. 3. Pág. 431-438, 2006.
- Blanco, J. “Catálisis. Fundamentos y aplicaciones industriales”. Ed. Trillas. Primera edición. Pag. 100-125. 2004.
- Campos J., Capel M., Peres P., Fierro J.,” Oxidative process of desulfurization of liquid fuels”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 85, 879-890, 2010.
- Carballo, L. “Introducción a la catálisis heterogénea”. Universidad Nacional de Colombia, primera edición, 3-10, 171-180. 2012.
- Cedeño Caero, L. Gómez Bernal H. & Navarro Amado, J.F. Oxidodesulfuración de compuestos azufrados presentes en el diésel y turbosina, con catalizadores de V₂O₅ soportados. Revista Mexicana de Ingeniería Química,5, 293-300. 2006.
- Cedeño Caero, L. Zanella, R., Viveros, O. y Mireles, E. Desulfuración oxidativa de organoazufrados con catalizadores de oro y plata soportados en oxido de titanio. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 6, núm. 2, 2007.



- Cedeño Caero L., & Gómez Beral H. Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International journal of chemical reactor engineering*, 3, A28, 2005.
- Diario Oficial de la Federación. NOM-086-SEMARNAT-SENERT-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.
- Farshi A., Payan S. Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization (ODS) method, 296-302, 2014.
- Floger, H.S.” Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas”. 4ta Ed. Pearson. 634-645, 2008.
- Gatan Ron, P., Visnja, G.” Oxidative Desulfurization: A new Technology for ULSD”. 577-580, 2009.
- Harris Daniel C. (2006). Análisis Químico Cuantitativo. España. Editorial Reverté. Pág. 361-366.
- Iglesias Parra, Enrique (2003). Petróleo y Gas Natural: Industria, Mercados y Precios. Ed. Cofás. Pág. 46-55.
- Instituto del Mexicano del Petróleo. Importancia del Petróleo [en línea]. Dic, 2014 [Fecha de consulta 23 de Mayo del 2016]. Disponible en: <http://www.imp.mx/petroleo/>.
- Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F. M. Al-Shahrani, A. A. Hajji & O.R. Koseoglu. “Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 199-255, 2011.
- Laboratorio de Microscopia Electrónica. Apuntes de Microscopia Electrónica. UAM. [Fecha de consulta 30 de mayo de 2016]. Disponible en: <http://www.microscopiaelectronicauami.com/apuntes>.
- Leiva M.A. y Martínez R.N. El diésel [PEMEX]. Oct, 2012 [Fecha de consulta 19 de abril de 2016]. Disponible en: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>.
- Muñoz Piña, Carlos., Montes de Oca Mariza. 2011. Subsidios a las gasolinas y el diésel en México efectos ambientales y políticas públicas. Pág. 1-19.



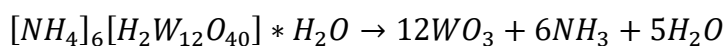
- [Fecha de consulta 13 de abril del 2016]. Disponible en: <http://www.inecc.gob.mx/descargas/dgipea/ine-ener-dt-01-2011.pdf>
- Muzic M., Bionda K. "Alternative Processes for Removing Organic Sulfur from Petroleum Fractions". Faculty of Chemical Engineering and Technology. Vol. 27,101-108, 2011.
 - Reyes Santiago, R." Estudio de catalizadores de W soportados en alúmina, alumina-titania y titania para la desulfuración oxidativa". Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, 2014.
 - Santiago A., "Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos de $WO_3-V_2O_5/Al_2O_5$ para el proceso de la desulfuración oxidativa (ODS). Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, FES Zaragoza, UNAM, 2014.
 - Schwarz, J.A., Contescu, C., Contescu, A." Methods for Preparation of Catalytic Material". Chem. Rev. 1995,95, 477-500.
 - Shokri, S., Marvast, M. "Production of ultra-low sulfur Diesel". Research Institute of Petroleum Industry,41-49 2007. 2007.
 - Srivastava, V. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. RSC advances 2, 758-783. 2012.
 - Tolentino L.E., Reyes R.I., Cedeño., "Desulfuración Oxidativa de dibenzotiofenos con catalizadores de tungsteno soportados sobre Al_2O_3 o $Al_2O_3-TiO_2$ ", Superficies y Vacío 28, 102-107, 2015.
 - Universidad de California Los Ángeles (LOSH). Las emisiones del diésel, 2003. [Fecha de consulta 12 de marzo, 2016]. Disponible en: http://www.losh.ucla.edu/losh/resources-publications/fact-sheets/diesel_espanol.pdf
 - Zanella, R., Maturano, J., Cuevas, R., Ramírez, J., Cedeño, L. "Caracterización de Mo, NiMo y CoMo en estado sulfurado". Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 1, núm. 1-2, 13-21, 2002.
 - Zhao, H." Catalytic Hydrogenation and Hydrosulfurization of Model Compounds." Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 2009.



ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULO DE SALES PRECURSORAS.

Para la síntesis de los catalizadores fue necesario conocer la cantidad de sal precursora que se debe utilizar, a continuación, se muestra la reacción de descomposición de la sal para obtener tungsteno metálico



Ecuación 7.1. Reacción de descomposición para el metatungstato de amonio

El catalizador debe tener un porcentaje de 8% de tungsteno, soportado en 3 g de alúmina, se plantea la siguiente ecuación donde la incógnita son los gramos de tungsteno (X_gW)

$$\frac{X_gW}{3g \text{ alúmina} + X_gW} = 0.08$$

Ecuación 7.2. Cálculo de gramos de tungsteno

Se resuelve el sistema de ecuaciones para conocer el valor de X_gW , obteniendo un valor de 0.26 g, estos gramos son los que se necesitan para poder tener 8% de tungsteno en el catalizador, el tungsteno se obtiene a partir de la sal precursora $[NH_4]_6[H_2W_{12}O_{40}] * H_2O$, mediante su relación estequiométrica en la reacción de descomposición, peso molecular y pureza podemos saber la cantidad de sal necesaria

$$\begin{aligned} 0.26g \times \left(\frac{1 \text{ mol } W}{184 \text{ g } W} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } [NH_4]_6[H_2W_{12}O_{40}] * H_2O}{12 \text{ mol } W} \right) \times \left(\frac{2976 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \times \left(\frac{100}{66.5} \right) \\ = 0.5269 \text{ g } [NH_4]_6[H_2W_{12}O_{40}] * H_2O \end{aligned}$$

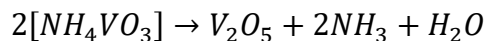
Ecuación 7.3. Cálculo de los gramos de la sal precursora.

Se necesitaron 0.5269 g de $[NH_4]_6[H_2W_{12}O_{40}] * H_2O$ para preparar el catalizador al 8% de tungsteno.



Contenido de vanadio en el catalizador

La reacción de descomposición de la sal de vanadio se muestra a continuación:



Ecuación 7.4. Reacción de descomposición para el metavanadato de amonio

El catalizador debe tener un porcentaje de 9% de vanadio. Se plantea un sistema de ecuaciones en donde la incógnita es los gramos de vanadio (X_gV)

$$\frac{X_gV}{3_g \text{ Alumina} + X_gV} = 0.09$$

Ecuación 7.5. Cálculo de gramos de Vanadio

Se resuelve el sistema de ecuaciones para conocer el valor del vanadio se obtiene a partir de una sal precursora de $[NH_4VO_3]$ de la cual fue necesario utilizar 1.3750 g para obtener el 9% de vanadio.

$$0.29_g \times \left(\frac{1 \text{ mol V}}{51 \text{ g V}}\right) \times \left(\frac{2 \text{ mol } [NH_4VO_3]}{1 \text{ mol V}}\right) \times \left(\frac{117 \text{ g}}{1 \text{ mol}}\right) \times \left(\frac{100}{99}\right) = 1.3750 \text{ g } [NH_4VO_3]$$

Ecuación 7.6. Cálculo de gramos de la sal precursora

El volumen de poro del soporte (alúmina) es de 2 mL por cada gramo y en este caso se utilizarán 3 g, por lo que las sales se disolverán en 6 mL.



ANEXO B. CÁLCULO DE CONVERSIÓN Y PRODUCCIÓN

Para los cálculos de producción y conversión se utilizaron los datos obtenidos a partir del cromatógrafo. En el cromatógrafo se presentan picos específicos y el área bajo la curva de estos picos representan la concentración de cada molécula. Una vez calculada el área bajo la curva, se toma el porcentaje de área obtenido por el equipo.

La conversión de DBT's se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Conversión} = 1 - \frac{\text{Área de DBT's al tiempo } t}{\text{Área de DBT's en la mezcla reactiva}}$$

Para el cálculo del área de DBT en la mezcla reactiva, fue necesario analizar la mezcla reactiva antes de iniciar las pruebas.

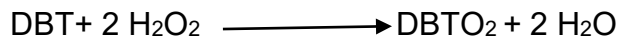
La producción de sulfonas se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Producción} = \frac{\text{Área de Sulfonas al tiempo } t}{\text{Área de DBT's en la mezcla reactiva}}$$



ANEXO C. CÁLCULO DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS

La reacción que se lleva a cabo en el reactor es la siguiente:



Teniendo en cuenta que el peróxido de hidrógeno está en exceso y la reacción es irreversible, por lo tanto, la cinética de la reacción solo va a depender de la concentración de DBT quedando la expresión de rapidez de reacción de la siguiente manera:

$$r = K_1[C_{\text{DBT}}]$$

Para el cálculo de las constantes cinéticas también es necesario calcular la concentración de DBT's y sulfonas en los tiempos donde se tomó la muestra, el cálculo de la concentración se realizó con la siguiente fórmula:

$$C_{\text{DBTs}} = C_{\text{A0}}(1 - \text{Conversión})$$

C_{DBTs} = La concentración de DBT's o sulfonas a diferentes tiempos

C_{A0} = La concentración de DBT's inicial en la mezcla reactiva, se obtuvo de la siguiente manera: mezcla reactiva con 1 g de DBT, 1 g de 4-DMDBT y 1 g de 4,6-DMDBT disueltos en 1 L de acetonitrilo, por lo tanto

$$\frac{1 \text{ g DBT}}{1 \text{ L}} \times \frac{\text{mol}}{182.26 \text{ g}} = 5.48 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Ecuación 1. Concentración de DBT

$$\frac{1 \text{ g 4-DMDBT}}{1 \text{ L}} \times \frac{\text{mol}}{198.28 \text{ g}} = 5.04 \times 10^{-3} \text{ M}$$

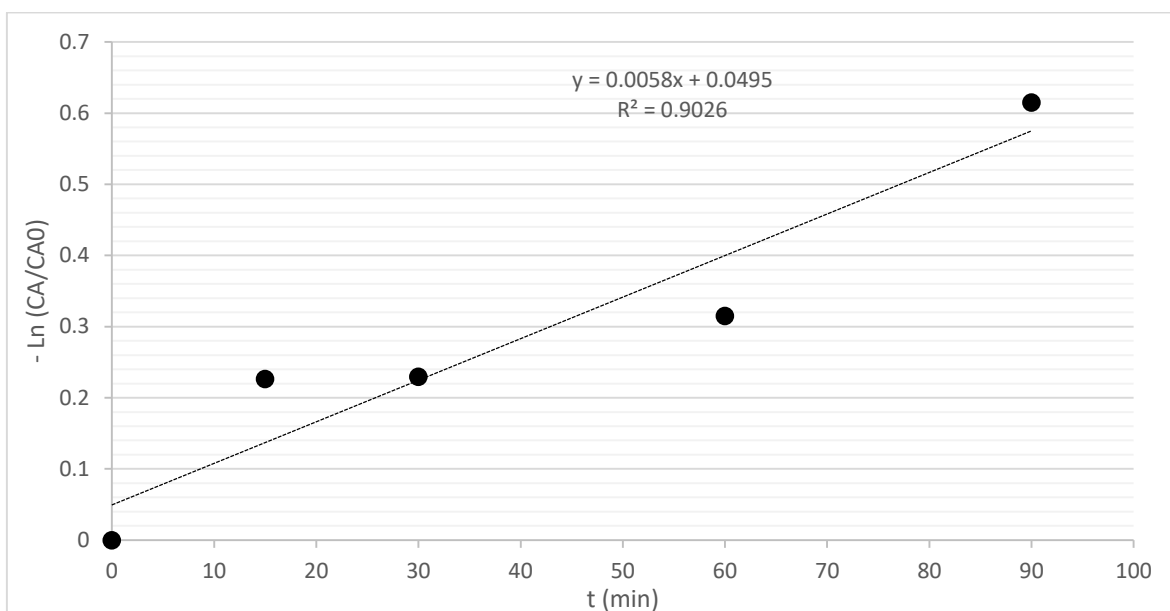
Ecuación 2. Concentración de 4-DMDBT

$$\frac{1 \text{ g 4,6-DMDBT}}{1 \text{ L}} \times \frac{\text{mol}}{212.31 \text{ g}} = 4.71 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Ecuación 3. Concentración de 4,6-DMDBT



Las constantes catalíticas en las reacciones pueden ser calculadas mediante la pendiente de una gráfica, en la cual se relacionan el $-\ln(C_A/C_{A0})$ vs tiempo. Donde C_A corresponde a la concentración del reactivo a cualquier tiempo. C_{A0} es la concentración inicial del mismo reactivo. Un ejemplo se muestra en la gráfica 1, la cual corresponde a la conversión de DBT con V4, se presentan puntos experimentales y la regresión lineal. Con la cual obtenemos una pendiente de 0.0058 que corresponde a la constante catalítica.

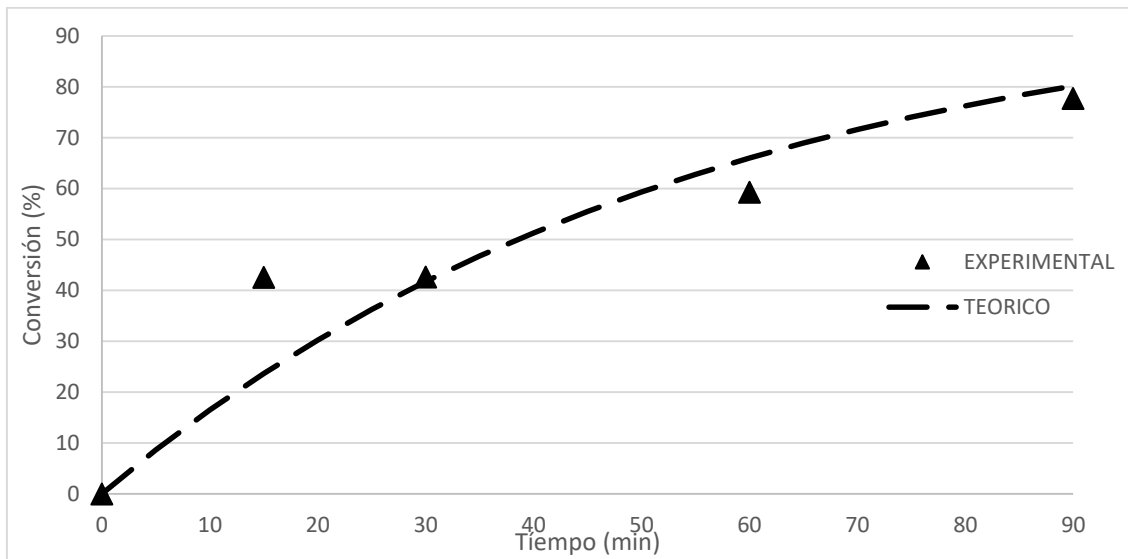


Gráfica 1. Cálculo de constante catalítica con V4R330

Con la constante cinética calculada, se elaboró una gráfica (grafica 2), donde se comparan las conversiones experimentales con las calculadas a partir de las constantes cinéticas.



Estudio del contenido de V en catalizadores bimetálicos WVOx/Alúmina para la ODS.



Gráfica 2. Grafica de valores teóricos y experimentales en función del tiempo para el V4R330



ANEXO D. CÁLCULO DE TPR

Para poder obtener el factor de reducción se toma como referencia el termograma de óxido de plata (Gráfica 3), dicho factor se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

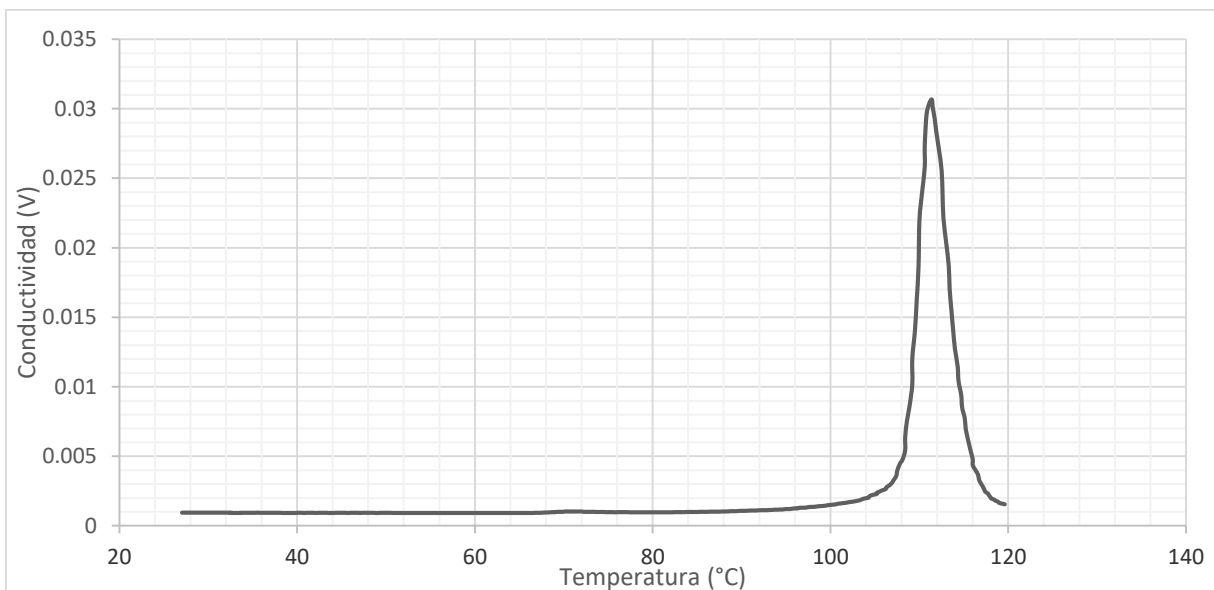
$$F_{red} = \frac{mol H_2}{ATPR (Ag_2O)}$$

Donde

$$\begin{aligned} mol H_2 &= \frac{\text{gramos iniciales de } Ag_2O}{\text{peso molecular } Ag_2O} = \frac{54.8 \text{ mg } Ag_2O \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}}{231.64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= 0.000236 \text{ mol de } H_2 \end{aligned}$$

$$ATPR (Ag_2O) = \text{Área bajo la curva de la muestra de } Ag_2O = 0.142 \text{ V } ^\circ\text{C}$$

$$F_{red} = \frac{0.000236 \text{ mol}}{0.142 \text{ V } ^\circ\text{C}} = 0.001666 \frac{\text{mol}}{\text{V } ^\circ\text{C}}$$



Gráfica 3. Termograma de óxido de plata

El pentóxido de vanadio (Gráfica 4), también se toma como referencia para poder obtener el factor de reducción de la siguiente manera:

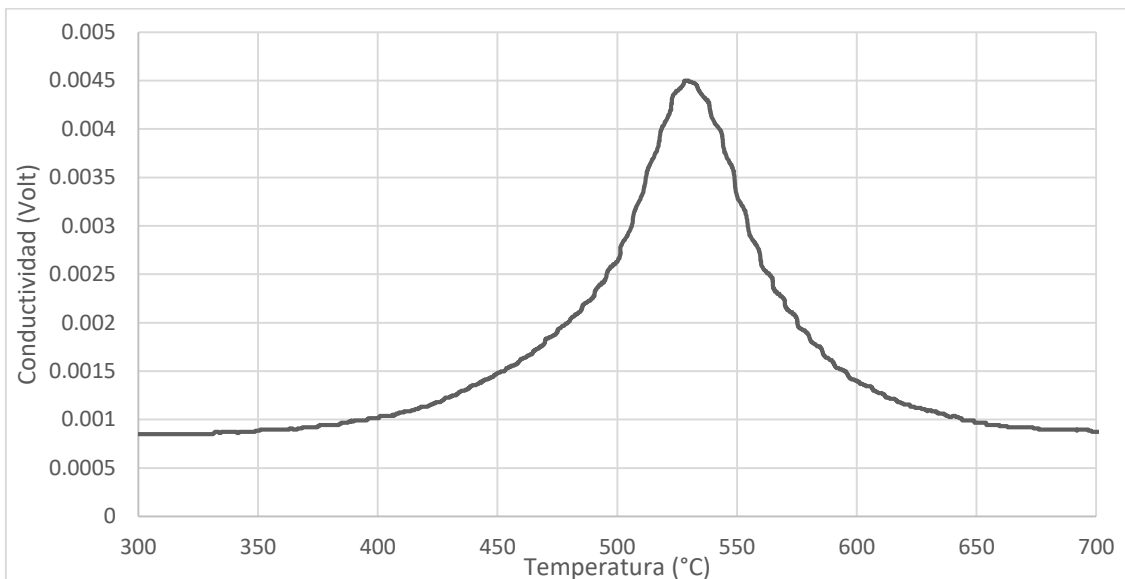
$$F_{red} = \frac{mol H_2}{ATPR(V_2O_5)}$$

Donde

$$\begin{aligned} mol H_2 &= \frac{\text{gramos iniciales de } V_2O_5}{\text{peso molecular } V_2O_5} = \frac{53.6 \text{ mg } V_2O_5 \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}}{182 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= 0.000294 \text{ mol de } H_2 \end{aligned}$$

$$ATPR (V_2O_5) = \text{Area bajo la curva de la muestra de } V_2O_5 = 0.2465 \text{ V } ^\circ\text{C}$$

$$F_{red} = \frac{0.000294 \text{ mol}}{0.2465 \text{ V } ^\circ\text{C}} = 0.001999 \frac{\text{mol}}{\text{V } ^\circ\text{C}}$$

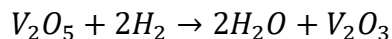


Gráfica 4. Termograma de pentóxido de vanadio

Como se mencionó anteriormente, por medio de los termogramas se puede calcular el contenido del metal en el catalizador, el estado de oxidación promedio y el porcentaje de reducción. A continuación, se muestra un ejemplo del V9W8R1000.

Contenido de vanadio en el catalizador

La reacción de reducción que se lleva a cabo es la siguiente:



Para conocer los moles de hidrógeno se multiplica el F_{red} por el área bajo la curva del V_2O_5

$$mol H_2 = F_{red} * ATPR$$

$$mol H_2 = 0.001666 \frac{mol}{V \text{ } ^\circ C} * 0.28V \text{ } ^\circ C = 4.60 \times 10^{-4} mol H_2$$



Observamos que la estequiometría de la reacción de V_2O_5 a H_2 es 1:2, entonces los moles de V_2O_5 son la mitad de los moles de hidrógeno.

$$\text{mol } V_2O_5 = \frac{\text{mol } H_2}{2} = \frac{4.60 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2}{2} = 2.3 \times 10^{-4} \text{ mol } V_2O_5$$

Una vez obtenidos los moles de pentóxido de vanadio se puede conocer los gramos reales de dicho compuesto.

$$g V_2O_5 = (2.26 \times 10^{-4} \text{ mol } V_2O_5) \times \frac{182 \text{ g } V_2O_5}{1 \text{ mol}} = 0.041 \text{ g } V_2O_5$$

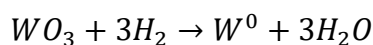
Con estos gramos y la fracción de vanadio contenido en V_2O_5 se puede conocer el porcentaje experimental de vanadio soportado en el catalizador.

$$\frac{g V_2O_5 \text{ REAL}}{g \text{ CATALIZADOR}} \times 100 = \frac{0.041 \text{ g } V_2O_5}{0.25 \text{ g}} \times 100 = 16.37 \% V_2O_5$$

$$\frac{\text{Vanadio}}{g \text{ CATALIZADOR}} = \frac{16.37 \% V_2O_5}{g \text{ CATALIZADOR}} \times \frac{0.5901 \text{ g } V}{g V_2O_5} = 9.65 \% V$$

Contenido de tungsteno en el catalizador

La reacción de reducción que se lleva a cabo es la siguiente:



Para conocer los moles de hidrógeno se multiplica el F_{red} por el área bajo la curva del WO_3

$$\text{mol } H_2 = F_{red} * ATPR$$

$$\text{mol } H_2 = 0.001666 \frac{\text{mol}}{V^\circ C} * 0.11 V^\circ C = 1.18 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2$$

El porcentaje de reducción se calculó de la siguiente manera

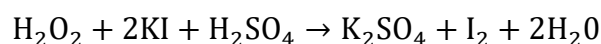
$$\frac{\text{moles experimentales de H}}{\text{moles teóricas de H}} \times 100 = \frac{1.8 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2}{2.5 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2} \times 100 = 72$$



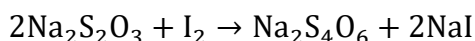
ANEXO E. YODOMETRÍA

La yodometría se refiere a las valoraciones de sustancias reductoras mediante soluciones que contienen yoduros. Un analito oxidante se añade al exceso de yoduros para producir yodo, que luego se valora con una disolución estándar de tiosulfato. Es un método de análisis químico volumétrico, una valoración redox (Harris, 2006)

La yodometría se utilizó para determinar la cantidad de H_2O_2 sin reaccionar en la reacción ODS. Primero se hace reaccionar el peróxido de hidrógeno con yoduro de potasio, en ácido sulfúrico.



Se dice que es una valoración indirecta, porque se involucra al yodo molecular como intermediario, el cual se valora con tiosulfato de sodio que es el reductor estándar.



Se usa el almidón como indicador del yodo en una disolución que no tenga otra especie coloreada. El almidón se puede añadir al principio de la valoración, después del punto de equivalencia este colorea azul oscuro la solución. Los disolventes orgánicos disminuyen la afinidad del yodo por el almidón (Harris, 2006).

La cantidad de yodo generada corresponde a la cantidad de agente oxidante gastado. Se puede conocer de acuerdo a la cantidad de tiosulfato de sodio gastada, su concentración y relación estequiométrica en la reacción 2:1 respecto al yodo, mientras que la relación estequiométrica entre el peróxido de hidrógeno y yodo es 1:1.