



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES
TRIMETÁLICOS DE W, Mo Y V**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Gonzalo Desentis Peña



CDMX, junio 2021.



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: CEDEÑO CAERO LUIS**

VOCAL: **Profesor: CUEVAS GARCIA ROGELIO**

SECRETARIO: **Profesor: GUTIERREZ ALEJANDRE AIDA**

1er. SUPLENTE: **Profesor: KOZINA ANNA**

2° SUPLENTE: **Profesor: ALBERTO SANDOVAL GARCIA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT), LABORATORIO 225,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA,
CIUDAD UNIVERSITARIA.**

ASESOR DEL TEMA:

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

SUSTENTANTE (S):

GONZALO DESENTIS PEÑA

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al programa UNAM-PAPIIT clave IN115317

A mis padres Sandra y Ricardo, a mi hermana Sandra y a mi hermano Ricardo por el apoyo incondicional y por siempre ser una fuente de inspiración.

A mis abuelos Sandra y Javier y a Mami Thali y Braulio.

Contenido

| | |
|---|----|
| 1. Introducción..... | 4 |
| 1.1 Efecto de la combustión de combustibles con contenido de azufre | 4 |
| 1.2 Hidrodesulfuración | 5 |
| 1.3 Desulfuración oxidativa | 6 |
| 1.4 Otros métodos de desulfuración | 7 |
| 1.4.1 Biodesulfuración | 7 |
| 1.4.2 Desulfuración extractiva..... | 8 |
| 1.4.3 Destilación reactiva..... | 8 |
| 2. Antecedentes | 9 |
| 2.1 Agentes oxidantes que pueden ser utilizados en la ODS | 11 |
| 2.2 Características del catalizador..... | 12 |
| 3. Objetivos | 16 |
| 4. Metodología experimental | 17 |
| 4.1. Preparación de los catalizadores | 17 |
| 4.2. Caracterización de los catalizadores..... | 19 |
| 4.2.1. Reducción a temperatura programada (TPR)..... | 19 |
| 4.2.2. Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)..... | 20 |
| 4.3. Pruebas de actividad catalítica..... | 21 |
| 4.3.1. Cromatografía de gases | 21 |
| 4.3.2. Yodometría | 22 |
| 4.4. Pruebas de actividad catalítica a tres fases | 23 |
| 4.5. Pruebas de añejamiento | 23 |
| 5. Resultados y discusión de resultados | 24 |
| 5.1. Caracterización de los catalizadores..... | 25 |
| 5.1.1. Reducción a temperatura programada (TPR)..... | 25 |
| 5.1.2. Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)..... | 29 |

| | |
|--|----|
| 5.2. Pruebas experimentales de actividad catalítica | 38 |
| 5.2.1 Pruebas de actividad catalítica a dos fases | 39 |
| 5.2.2. Efecto sinérgico del Mo sobre catalizadores bimetálicos de V y W ... | 42 |
| 5.2.3. Pruebas de actividad catalítica a tres fases | 48 |
| 5.2.4. Pruebas de añejamiento | 53 |
| Conclusiones | 58 |
| Referencias | 60 |
| Anexos | 63 |
| Anexo A. Cálculos utilizados para preparar las impregnaciones de las sales metálicas | 63 |
| Anexo B. Análisis estadístico del cromatógrafo de gases | 66 |
| Anexo C. Análisis TPR | 68 |
| Anexo D. Determinación de H ₂ O ₂ por yodometría | 72 |

1. Introducción

El término “petróleo” cubre una gran variedad de materiales que consisten en mezclas de hidrocarburos y otros compuestos que pueden contener azufre, nitrógeno y oxígeno en diferentes cantidades. Cuando es extraído, el petróleo crudo es transportado a refinerías en donde pasa por diferentes procesos para ser separado en diversas fracciones con distintas volatilidades. El más común de dichos procesos es la destilación y es aquí en donde el petróleo crudo puede ser separado en diferentes fracciones, como lo son la nafta, el queroseno, entre otros.

En cuanto al contenido de azufre, el total presente de este elemento en el petróleo puede variar desde 0.04%, en el caso del petróleo crudo ligero, hasta un 5%, para el petróleo crudo pesado. Sin embargo, el contenido de azufre varía considerablemente de acuerdo con las regiones geográficas de donde se extraiga el petróleo (Speight, 2006).

Actualmente, se utiliza el proceso de hidrosulfuración (HDS) en las refinerías para disminuir el contenido de azufre en la gasolina y el diésel. La reacción se basa en el proceso de la hidrogenólisis de un compuesto organoazufrado, produciendo un compuesto libre de azufre y sulfuro de hidrógeno. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas entre 270 y 400°C y presiones entre 55 y 170 atm (Babich, 2003). Sin embargo, una demanda de gasolina y diésel con un contenido mucho menor ha ocasionado que el proceso requiera de condiciones de operación elevadas, convirtiéndolo en una opción poco sustentable.

La desulfuración oxidativa (ODS) es una buena alternativa para ayudar al proceso de HDS ya que requiere de presión atmosférica y temperaturas menores de 120°C. Este proceso consiste en dos pasos: primero, los compuestos organoazufrados son extraídos de los combustibles mediante un disolvente polar y, segundo, la oxidación de los compuestos a sus respectivas sulfonas (Cedeño *et al*, 2005a).

1.1 Efecto de la combustión de combustibles con contenido de azufre

Los compuestos azufrados son componentes encontrados comúnmente en el petróleo crudo y, por ende, en la gasolina y el diésel. Al hacer combustión, el azufre contenido en los combustibles comienza a ser emitido al medio ambiente en forma de dióxido de azufre (SO₂).

Según el Instituto Mexicano de Calidad del Aire (IMECA), los ciudadanos vulnerables comienzan a presentar trastornos del aparato respiratorio, como es el caso de irritación, a partir de una concentración de dióxido de azufre superior a 0.13 ppm. Por otro lado, la presencia de azufre en las gasolinas y el diésel puede ocasionar la corrosión de algunas partes de los motores de los vehículos.

El SO₂ es uno de los compuestos responsables de la acidez de la lluvia y, por lo tanto, uno de los factores que definen el pH de aguas continentales, marítimas e, inclusive, de suelos. Esta acidez se debe a que el SO₂ es fácilmente oxidado por ozono una vez disueltos en las gotas de lluvia (Hoyle, 2016), las cuales después precipitan y afectan los ecosistemas en los que se incorporan.

1.2 Hidrodesulfuración

El proceso de HDS utilizado en México es un proceso que aprovecha de la hidrogenólisis para remover el azufre, oxígeno y nitrógeno presentes en combustibles provenientes del petróleo (SEMARNAT, 2009). Los reactores en donde se llevan a cabo los procesos principales operan normalmente a temperaturas entre 270 y 400°C y a presiones entre 55 y 170 atm (Babich *et al*, 2003).

La HDS es conformada por dos secciones. Para empezar, se tiene la sección de reacción, en donde se remueven los contaminantes del combustible mediante una hidrogenación catalítica en un reactor de lecho fijo. Luego, el efluente pasa a una sección de agotamiento en donde se dividen los productos de la sección anterior en dos corrientes, una de gas amargo y la otra del combustible tratado. El proceso general se describe en la **Figura 1.1**.

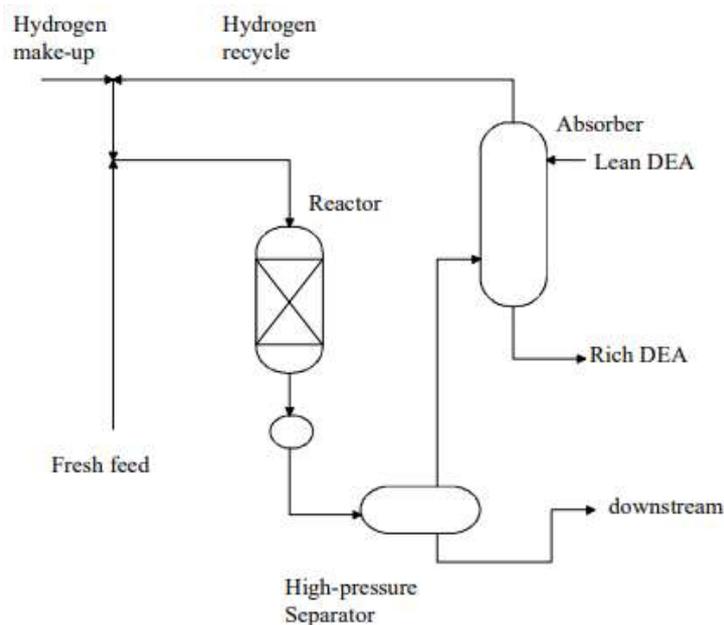


Figura 1.1. Hensen, E. J. M. (2000). Typical layout of a heavy gas-oil desulfurization unit. Recuperado de <https://pure.tue.nl/ws/files/1418477/200000973.pdf>.

Los catalizadores utilizados para la HDS contienen combinaciones de sulfuros de níquel con molibdeno o cobalto con molibdeno soportados en alúmina. Sin embargo, este proceso genera H_2S y NH_3 como subproductos, los cuales son venenos para estos catalizadores a gran escala (Hensen, 2000). Algunas refinerías han sustituido este catalizador por otros tipos, como lo son el IMP-DSD-1D, IMP-DSD-51E e IMP-DSD-3+, el último siendo el más utilizado por Pemex (de la Paz et al, 1999).

La HDS es un proceso cuyo principal enfoque es la remoción del azufre de las fracciones de petróleo, lo cual puede ser observado desde una operación a $260^\circ C$. En las condiciones de operación usadas actualmente (entre 270 y $330^\circ C$), también brinda la remoción de oxígeno y nitrógeno. De igual manera, este proceso satura olefinas al utilizar una corriente de alimentación de hidrógeno (SEMARNAT, 2009).

Como desventajas principales se tiene que los catalizadores a base de molibdeno utilizados para la HDS son sensibles al envenenamiento por presencia de vanadio en la corriente de alimentación del reactor (de la Paz et al, 1999). Por otra parte, existen otros procesos, como la ODS, que ofrecen condiciones de operación menos severas, a temperaturas menos a $120^\circ C$ y presión atmosférica (Cedeño et al, 2005b).

Una creciente demanda de combustibles con menor contenido de azufre ha provocado una mayor demanda de este proceso. Esto ha conllevado a condiciones de operación más severas, como lo es el caso de mayores temperaturas y presiones de operación, así como catalizadores mucho más activos. Sin embargo, esto implica la reducción de vida útil de catalizadores y mayor consumo de hidrógeno. Esto resultara en costos de operación mucho más elevados y, pese a eso, menores rendimientos de la reacción (Mei et al, 2002).

1.3 Desulfuración oxidativa

La desulfuración oxidativa (ODS) es un proceso que reduce el contenido de azufre de las fracciones del petróleo. A partir del cual los compuestos azufrados son oxidados hasta obtener sus respectivas sulfonas utilizando un agente oxidante y un catalizador. Después, dichas especies oxidadas puedan ser removidas con mayor facilidad por un proceso de extracción líquido-líquido.

Los compuestos azufrados que han sido oxidados, como los son el caso de las sulfonas y los sulfóxidos, adquieren un carácter primordialmente más polar que los sulfuros (Mei et al, 2002).

En el presente trabajo, se oxidaron tres compuestos azufrados disueltos en acetonitrilo: dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) con peróxido de hidrógeno. Mostrado en la **Figura 1.2** para el caso del DBT, en presencia de un catalizador.

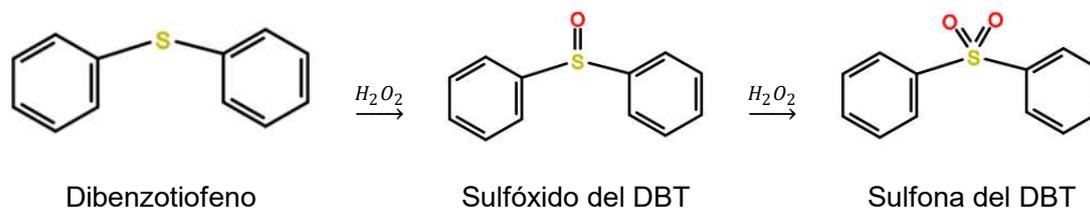


Figura 1.2. Reacción de oxidación del DBT con H_2O_2 .

Los compuestos previamente mencionados fueron elegidos para el estudio, debido a que su baja reactividad los hace los compuestos que mejor podrían representar al resto de los compuestos azufrados en las fracciones de petróleo. Dicho de otra manera, al desarrollar un catalizador que oxide rápidamente los compuestos derivados del DBT, el resto de las especies azufradas se oxidarán con igual o mayor rapidez.

1.4 Otros métodos de desulfuración

Aparte de la ODS existen más alternativas a la HDS, como los procesos de biodesulfuración, desulfuración extractiva, destilación reactiva, entre otros. A continuación, se describirá brevemente cada uno de los procesos.

1.4.1 Biodesulfuración

La Biodesulfuración es una de las aplicaciones de la Biotecnología para remover azufre de combustibles fósiles. Este proceso consiste en utilizar la especificidad de las enzimas y el costo relativamente bajo de los procesos biotecnológicos. Este proceso lleva el nombre de Biodesulfuración Biocatalítica (BDS, por sus siglas en inglés) y tiene la ventaja de que es un proceso barato y que reduce considerablemente las emisiones de contaminantes provenientes de combustibles fósiles (Monticello, 2000).

Se han realizado estudios (Monticello, 2000; Gray *et al*, 2003) que indican que los compuestos cíclicos y organoazufrados participan en el metabolismo de las cepas provenientes de *rhodococcus*. Esto quiere decir que estas bacterias poseen la capacidad de transformar los compuestos azufrados en especies completamente diferentes al remover el azufre que contienen.

Aunque, como principal defecto, la transferencia de masa es un gran problema en este proceso. Esto se debe a que las bacterias proliferan en sistemas acuosos, por lo que los compuestos azufrados deben ser transferidos desde una fase no polar a una acuosa y, finalmente, al interior de la bacteria para participar en su metabolismo.

1.4.2 Desulfuración extractiva

La Desulfuración Extractiva es otro proceso de remoción de azufre que involucra la amortiguación de costos de operación, sin la necesidad del uso de equipos con requerimientos específicos. Como contra, los solventes de extracción deben ser suficientemente selectivos para la absorción de compuestos azufrados sin afectar el contenido de olefinas dentro del combustible. Adicionalmente, los solventes deben ser fácilmente regenerados después del proceso de extracción.

Por ejemplo, los líquidos iónicos a base de hidrocloreuro de trimetilamina (TMAC) y el cloruro de aluminio pueden ser utilizados en este proceso por ser fáciles de preparar y tienen un bajo costo y punto de fusión. Aunque, como defecto tienen que presentan alta viscosidad a temperatura ambiente, por lo que dificulta el proceso de extracción. Por otra parte, la principal problemática con este método de remoción de azufre es la dependencia de la estructura de los compuestos organoazufrados. Algunos líquidos iónicos, como los antes mencionados, tienen dificultad al absorber compuestos aromáticos que presentan grupos alquilo de gran tamaño (Zhang et al, 2003).

1.4.3 Destilación reactiva

Finalmente, la Destilación Reactiva tiene una gran ventaja puesto a que es practicada *in situ*. Esto conlleva a la disminución de consumo energético y mayor conversión de los reactivos, pero tiene como desventaja que las reacciones químicas dentro de una columna de destilación resultan dificultades al momento de modelar el proceso (Cárdenas *et al*, 2009).

Para el presente trabajo se propuso estudiar el efecto de catalizadores bi- y trimetálicos sintetizados a partir de vanadio, tungsteno y molibdeno y su aplicación en la ODS. El origen del estudio se basa en el efecto sinérgico observado en investigaciones anteriores con catalizadores bimetálicos (Álvarez, 2016; Castillo, 2017; López, 2015; Vázquez, 2016), teniéndose como hipótesis que los catalizadores trimetálicos presentarán una mayor sinergia. El contenido de cada metal para la síntesis de los catalizadores fue seleccionado a partir de las investigaciones previamente mencionadas. Después, se caracterizaron para tener una explicación experimental sobre el comportamiento de los catalizadores. Finalmente, se realizaron pruebas para cuantificar su actividad catalítica y contestar la hipótesis planteada.

2. Antecedentes

El objetivo del presente proyecto es desarrollar un catalizador que pueda ser implementado en el proceso de ODS a nivel industrial. Los contenidos de molibdeno, tungsteno y vanadio que conformaron cada catalizador y las condiciones de la reacción se basaron en trabajos de investigación sobre el mismo tema y se mencionan a continuación.

Especificando las mencionadas condiciones de operación, se busca desarrollar un catalizador que pueda efectuar la desulfuración oxidativa (ODS) en condiciones no severas. En el caso del trabajo presente, la investigación se realizó a una temperatura de 60°C y a presión atmosférica. Estas condiciones fueron seleccionadas con base en los resultados de Cedeño *et al*, 2005a, en donde se realizó el proceso de ODS a 30°C, 52°C y 70°C y a presión atmosférica, siendo los 70°C la temperatura en la que se llegó al equilibrio en un menor tiempo. Sin embargo, la temperatura de operación se redujo de 70°C a 60°C debido a que, a temperaturas mayores, el peróxido de hidrógeno comienza a descomponerse en agua y oxígeno (de la Macorra *et al*, 2004).

Álvarez Amparán, (2016) reportó que las especies tetraédricas del molibdeno predominan en catalizadores soportados con bajo contenido metálico. Por otra parte, las especies octaédricas de molibdeno tienden a incrementar conforme se aumenta el contenido metálico. Las dos principales diferencias entre estas dos especies, aparte de su estructura, es que la octaédrica se encuentra en multicapas sobre el catalizador, indicando una interacción débil con el soporte, y que esta presenta temperaturas de reducción en el TPR entre 200 y 300°C (de $\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$). Mientras que, para la especie tetraédrica las interacciones con el soporte son mayores e hipotéticamente se encuentran en una monocapa y el rango de temperatura en el que se redujo en el TPR fue entre 600 y 800°C (de $\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$). Cabe mencionar que en este rango también se encontró una segunda reducción de la especie octaédrica, la cual es de $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo^0 . Otro factor para considerar es que, debido a las interacciones débiles entre la especie octaédrica y la alúmina, existe una gran probabilidad de pérdida del metal debido a lixiviación durante la reacción en fase líquida.

Vázquez Mendoza, (2016) reportó que los catalizadores a base de tungsteno casi totalmente reducido permiten remover hasta un 90% de compuestos azufrados. Por otra parte, los catalizadores a base de tungsteno oxidado no logran una remoción igual de efectiva que los reducidos. Los catalizadores monometálicos de tungsteno con una carga de 8% y reducidos a los 1000°C logran oxidar con mayor rapidez que los catalizadores oxidados.

Se ha reportado que los catalizadores monometálicos de vanadio presentan una mayor producción de sulfonas conforme se incrementa la carga de este (López, 2015). No obstante, también se reportó que la oxidación para el 4,6-DMDBT no alcanzó un 100%.

Los catalizadores bimetálicos preparados a partir de tungsteno y molibdeno presentan un efecto sinérgico, incrementando la actividad catalítica hasta 9 veces la suma de las actividades individuales de sus catalizadores monometálicos homólogos. Este efecto se ve aumentado al reducir los catalizadores bimetálicos a temperaturas mayores a los 800°C (Vázquez, 2016).

Los catalizadores bimetálicos a base de vanadio y molibdeno presentan un efecto sinérgico, tienen una actividad catalítica en la reacción de oxidación de compuestos tiofénicos superior a la de sus homólogos monometálicos (Álvarez, 2016). Sin embargo, la actividad tiende a disminuir conforme se aumenta la cantidad de molibdeno debido a la presencia de especies octaédricas de molibdeno. Por otra parte, al incrementar la carga de vanadio con respecto a la del molibdeno en un rango de hasta 9% de carga, la actividad del catalizador tiende a incrementarse (López, 2015).

Al analizar los catalizadores bimetálicos se observó que el mejor contenido de vanadio y tungsteno fue de 9% y 8%, respectivamente. Al comparar los catalizadores monometálicos con los bimetálicos, estos últimos tuvieron mejores resultados. En porcentajes de vanadio superiores al 9%, este metal comienza a aglomerarse en la superficie del soporte. Esto último afecta de manera negativa la actividad de los catalizadores ya que disminuye el número de sitios activos del catalizador. Por otra parte, la reducción de los catalizadores a bajas temperaturas fomenta un incremento en la actividad de estos catalizadores (Castillo, 2017).

La calcinación con un flujo continuo de aire influye de manera positiva al momento de preparar los catalizadores a comparación de la calcinación en una atmósfera estática (Álvarez y col. 2015). Esto se observó al momento de realizar pruebas de actividad con los catalizadores a 60°C y 30°C. A 60°C no se observaron cambios considerables entre las actividades de los catalizadores, pero a 30°C se observó que presentan menor actividad los catalizadores que fueron preparados a partir de una calcinación en una atmósfera estática (López, 2016).

En los trabajos realizados previamente (Álvarez, 2016; Castillo, 2017; López, 2016; Vázquez, 2016), se concluyó que los catalizadores bimetálicos tienen una mejora notable en la actividad catalítica. Esto destaca en especial entre los catalizadores bimetálicos preparados con molibdeno y con vanadio. Por otra parte, es mejor utilizar un soporte en polvo que en pellet, esto se debe a que los catalizadores en pellets presentan problemas de difusión interna al momento de realizar una reacción química (López, 2015).

Una vez descritos los catalizadores monometálicos y bimetálicos de vanadio, tungsteno y molibdeno, se tuvo como hipótesis que trabajar con catalizadores trimetálicos resultará en velocidades de reacción más elevadas. Esto se soporta en el efecto sinérgico mencionado más adelante en el capítulo, al agregar varios tipos de metales a un soporte, la actividad de los catalizadores es incrementada. De igual manera, se buscó encontrar la mayor actividad catalítica a partir de diferentes cantidades y estados de oxidación de estos metales.

Previo al trabajo experimental, se investigaron ciertas características que los catalizadores deben cumplir. El catalizador debe ser selectivo hacia la formación de sulfonas, debido a su carácter polar. De igual manera, debe tener alta actividad catalítica para una alta velocidad de reacción, optimizando el tiempo del proceso. Finalmente, debe tener estabilidad, es decir, la actividad catalítica debe disminuir de poco a nada con el paso del tiempo.

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el terbutil hidroperóxido (TBHP) son reactivos utilizados en la ODS para reaccionar con los compuestos azufrados en los combustibles. Su principal función es oxidar los compuestos para que adquieran un carácter polar.

En las siguientes secciones se detallará más sobre la elección del agente oxidante utilizado y las características requeridas del catalizador.

2.1 Agentes oxidantes que pueden ser utilizados en la ODS

Para la selección del agente oxidante empleado se deben de cubrir ciertos requerimientos. Para empezar, el oxidante debe ser selectivo, es decir, debe reaccionar específicamente con compuestos organoazufrados. De lo contrario, el octanaje podría ser afectado (Isamagilov, 2011).

La reactividad global del proceso no depende solamente de la presencia de las especies oxidantes, sino de las diferentes etapas involucradas, como lo son:

- 1) La extracción de DBTS del combustible al disolvente polar;
- 2) La formación de especies oxidantes por el catalizador;
- 3) El ataque nucleofílico de los DBTs a las especies oxidantes (peróxido coordinado con el catalizador) para obtener el oxígeno reactivo y generar la sulfona correspondiente.

El peróxido de hidrógeno y el terbutil hidroperóxido son oxidantes comúnmente usados en la ODS. Estos compuestos tienen características similares, con la diferencia de que el TBHP es soluble en hidrocarburos. Álvarez Amparán, (2016) reportó que la actividad catalítica es significativamente mayor al usar H_2O_2 como agente oxidante que el TBHP.

En trabajos anteriores (Álvarez, 2016), se observó que la presencia de agua, producto de la descomposición de la descomposición de H₂O₂, inhibe la actividad de catalizadores hidrofílicos y la extracción de los compuestos tiofénicos. Si se incrementa la relación molar H₂O₂/organoazufrado (O/S) de 3 a 6, la remoción de DBT tiende a disminuir, explicando así la presencia de una mayor cantidad de agua proveniente de la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno (Gómez et al, 2005).

2.2 Características del catalizador

Hay características que un catalizador debe tener para considerarse como adecuado para ser utilizado en el proceso de ODS. El catalizador debe presentar alta actividad para aumentar la velocidad de reacción, tener selectividad hacia la formación de productos específicos y ser estable, es decir, tener baja disminución de actividad después de largos lapsos de operación o uso.

De acuerdo con el principio de Sabatier, se requiere de la unión de los reactivos a la superficie del catalizador, probablemente entre átomos o grupos funcionales específicos. El principio previamente mencionado indica que la interacción catalizador-sustrato debe de ser lo suficientemente fuerte como para que haya una unión entre el sustrato y el catalizador, pero no demasiado fuerte como para que el producto permanezca enlazado al catalizador una vez que éste se haya formado (Deutschmann et al, 2003).

En el caso de catalizadores soportados, la fase activa es sometida a interacciones entre dicha fase y el soporte. Estas son determinadas principalmente por las energías libres de superficie que tienen los materiales que conforman el soporte y la fase activa y por la energía libre interfacial entre ambos compuestos. A pesar de que no se conocen las energías libres interfaciales entre la fase activa y el soporte, la interacción entre los dos es cualitativamente favorable (Deutschmann et al, 2003).

La actividad catalítica es una medida de la rapidez con la que una o más reacciones proceden en presencia de un catalizador. La velocidad de reacción $-r'_A$ puede ser calculada como el cambio de la cantidad de sustancia de la especie A con respecto al tiempo relativo al volumen o masa del catalizador:

$$-r'_A = \frac{\text{cantidad de sustancia del reactante convertida}}{\text{masa o volumen del catalizador} * \text{tiempo}}$$

La quimisorción es el factor principal del cual depende la actividad de un catalizador. El enlace que se formará al momento de adsorberse los reactivos en el catalizador debe ser lo suficientemente fuerte para que haya conversión de estos. Al mismo tiempo, este enlace debe ser lo suficientemente débil para que los reactivos no

queden inmóviles en la superficie del catalizador, ocupando los sitios activos restantes del catalizador (Hagen, 2006).

Los catalizadores tienen como propiedad la dirección del rendimiento de una reacción a productos específicos. Es decir, la selectividad catalítica relaciona las moléculas de producto sintetizadas con todas las moléculas convertidas. En el caso de este proyecto, los catalizadores utilizados tienen una selectividad hacia la formación de sulfonas a partir de reactivos organoazufrados (Ebner, 1991).

La pérdida de la actividad catalítica con el paso del tiempo denota un gran problema en los procesos catalíticos utilizados a nivel industrial. Normalmente, esta disminución ocurre de manera lenta en un proceso muy bien controlado. Sin embargo, otros factores pueden aportar a la desactivación de un catalizador. Por ejemplo (Bartholomew, 2001; Forzatti *et al*, 1999):

- Envenenamiento: ocurre cuando reactivos, productos o impurezas son fuertemente quimisorbidos en los sitios activos del catalizador. En el caso del presente trabajo, el vanadio utilizado para la preparación de los catalizadores es especialmente susceptible al arsénico, hierro, potasio y sodio.
- Incrustamiento: es el depósito mecánico de especies acarreadas por la fase fluida a la superficie o poros del catalizador, ocasionando el bloqueo de sitios activos y/o poros.
- Sinterización: es la pérdida de actividad en la superficie del catalizador debido a la modificación estructural del mismo por efecto de la temperatura.
- Transformación del estado sólido: es un tipo de sinterización que ocurre a altas temperaturas (aproximadamente 1000°C) y que ocasiona que una fase cristalina se transforme en una diferente.

Soporte e interacciones entre el metal de transición y el soporte

El soporte del catalizador utilizado para las pruebas fue alúmina. Como descripción general, se constituye por la forma cristalizada de óxido de aluminio, siendo la γ -alúmina la termodinámicamente más estable de sus estructuras cristalinas en un amplio rango de temperaturas (Deutschmann *et al*, 2003).

En estudios anteriores (Magg *et al*, 2004) se examinó la interacción entre la alúmina y el óxido de vanadio. De acuerdo con estos estudios, se concluyó que dicho compuesto tiende a esparcirse en la superficie del soporte. Sin embargo, este óxido es propenso a aglomerarse en la mayor parte de la superficie de la alúmina. La configuración que adquiere con el soporte es V-O-Al.

En los estudios realizados por Vissers *et al* (1986), se observó que las interacciones entre la alúmina y el Mo son considerablemente débiles. No obstante, la estructura

formada tras la interacción entre el óxido del metal y el soporte obtiene una configuración de Mo-O-Al, similar a la que se forma con el V.

Efecto sinérgico

La sinergia ocurre cuando interactúan dos o más catalizadores junto con sus respectivos mecanismos de reacción dentro de un mismo sistema. Esto provoca que se formen dos especies reactivas, una con un HOMO de mayor energía y la otra con un LUMO de menor energía a comparación de sus respectivos estados basales.

Al utilizar la sinergia como estrategia para la conversión de reactivos, se pueden observar distintos beneficios. Para empezar, se introduce una nueva transformación química de los reactivos. También, mejora la eficiencia de las transformaciones existentes (Allen & MacMillan, 2012).

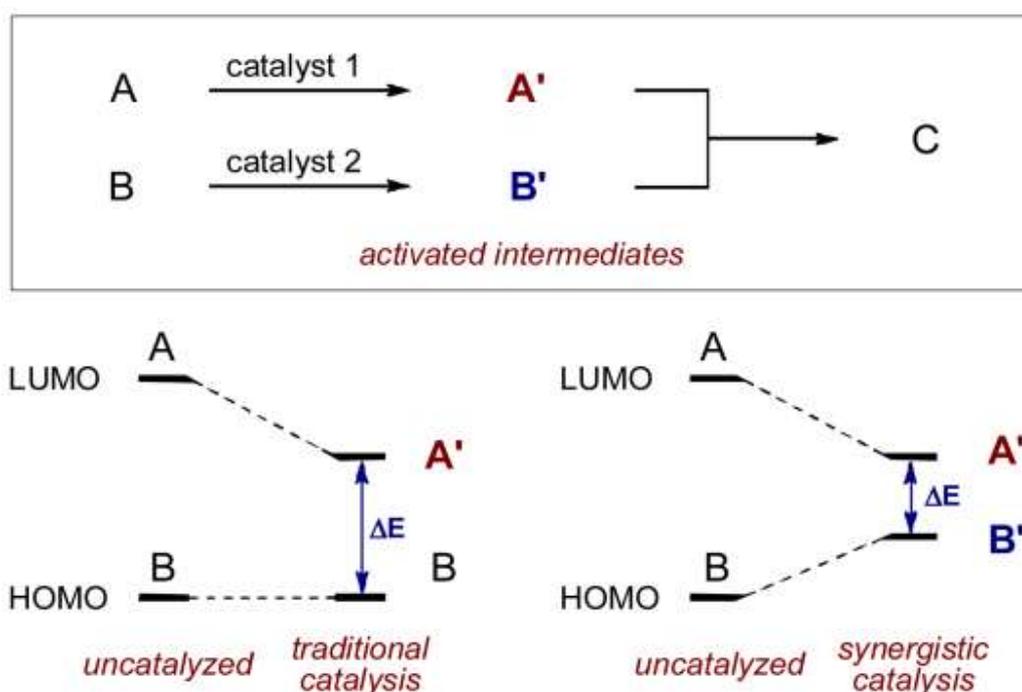


Figura 2.1. MacMillan, D. (2012) The concept of synergistic catalysis. Recuperado de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3327486/pdf/nihms360530.pdf>.

Añejamiento

De acuerdo con los resultados presentados por Castillo Márquez (2017), el transcurso del tiempo afecta la actividad catalítica de los catalizadores. En el caso de catalizadores bimetalicos de vanadio y tungsteno, la producción de sulfonas puede disminuir hasta un 10% después de cuatro meses transcurridos de la síntesis de los catalizadores. Por esta razón, se contempló realizar también pruebas de añejamiento con los catalizadores que resultaron tener una mayor actividad catalítica.

3. Objetivos

General

Estudiar el efecto del contenido de W, Mo y V en catalizadores bimetálicos y trimetálicos con el fin de incrementar la velocidad de reacción de la desulfuración oxidativa de compuestos derivados del DBT.

Particulares

- Sintetizar catalizadores con diferentes concentraciones de vanadio y molibdeno soportados en alúmina, manteniendo una concentración de tungsteno constante.
- Caracterizar los catalizadores por TPR y SEM-EDX.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores a 60°C y a presión atmosférica.
- Comparar la actividad catalítica de cada catalizador para la oxidación de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.
- Seleccionar al catalizador que presente la mayor constante cinética global
- Realizar pruebas de añejamiento para determinar si los catalizadores son desactivados, o no, por el transcurso del tiempo.
- Realizar pruebas a tres fases (polar, no polar y sólida) con el fin de cuantificar la extracción de los compuestos derivados del DBT.

4. Metodología experimental

La experimentación llevada a cabo se dividió en tres principales etapas: la preparación de catalizadores bimetálicos y trimetálicos, su caracterización por SEM-EDX y TPR, y las pruebas de actividad catalítica. El contenido de oxidante durante la reacción de ODS fue evaluado por la técnica de yodometría. En la **Figura 4.1** se muestra de manera general los pasos que se siguieron para el desarrollo experimental.

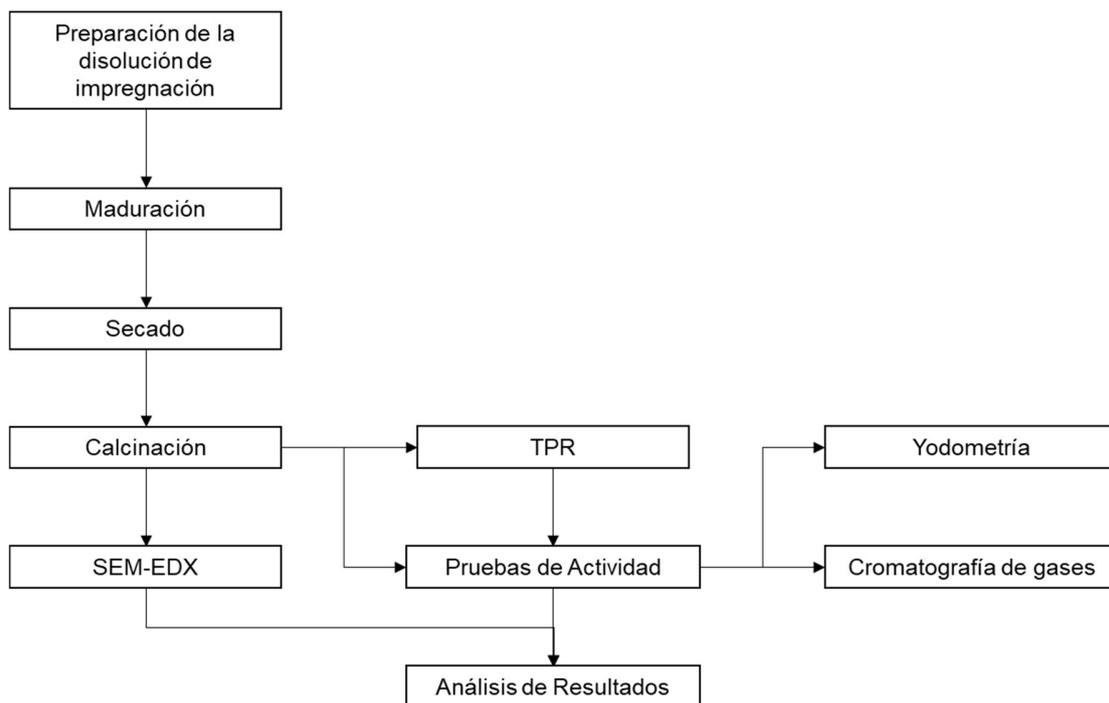


Figura 4.1. Diagrama de flujo de la metodología utilizada.

4.1. Preparación de los catalizadores

Se prepararon doce catalizadores, de los cuales seis fueron parcialmente reducidos y los otros seis permanecieron oxidados. En todos los catalizadores, la carga de tungsteno permaneció constante en 8%, mientras que se varió la carga de vanadio con 2% y 4% y la del molibdeno, con una relación molar con respecto al tungsteno de 1:1 y 1:2. Las operaciones realizadas para calcular las cargas se encuentran en el **Anexo A**.

En la **Tabla 4.1** se enlistan los catalizadores que fueron preparados y las condiciones de reducción.

Tabla 4.1. Valores nominales de las cargas de V, W y Mo soportados en γ -alúmina para cada catalizador.

| Catalizador | V (%) | W (%) | Mo (%) | Temperatura de reducción (°C) |
|--------------------|--------------|--------------|---------------|--------------------------------------|
| V4W8 | 4 | 8 | 0 | Sin Red. |
| Mo4/V4W8 | 4 | 8 | 4.17 | Sin Red. |
| Mo8/V4W8 | 4 | 8 | 8.35 | Sin Red. |
| V4W8R | 4 | 8 | 0 | 900 |
| Mo4/V4W8R | 4 | 8 | 4.17 | 900 |
| Mo8/V4W8R | 4 | 8 | 8.35 | 900 |
| V2W8 | 2 | 8 | 0 | Sin Red. |
| Mo4/V2W8 | 2 | 8 | 4.17 | Sin Red. |
| Mo8/V2W8 | 2 | 8 | 8.35 | Sin Red. |
| V2W8R | 2 | 8 | 0 | 900 |
| Mo4/V2W8R | 2 | 8 | 4.17 | 900 |
| Mo8/V2W8R | 2 | 8 | 8.35 | 900 |

Primero, se preparó un catalizador bimetalico de vanadio y tungsteno por el método de impregnación simultánea de sus sales precursoras: metavanadato de amonio y metatungstato de amonio. Dicho método consistió en pesar 1.0962 g de metavanadato de amonio y 1.4829 g de metatungstato de amonio y disolverlos en 10 mL de agua destilada. Posteriormente, se impregnaron 6 g de alúmina previamente molida con 5.3 mL de la disolución previamente mencionada.

Para el segundo lote de catalizadores se realizó el mismo procedimiento, variando únicamente la masa de la sal precursora de vanadio y manteniendo constante la de tungsteno. La cantidad que varió en esta serie de catalizadores fue la del vanadio, ahora utilizando 0.2839 g de la sal precursora.

Cada soporte impregnado se dejó madurando por 6 horas en un vaso de precipitados. Posteriormente, con el fin de eliminar el agua contenida en los catalizadores, se secaron por 16 horas a una temperatura de 120°C.

Finalmente, los precursores del catalizador se colocaron en un calcinador. Esto con el fin de descomponer las sales precursoras y aumentar las interacciones metal-soporte. Cabe mencionar que los catalizadores quedan activados después de este paso. La calcinación se llevó a cabo a 500°C durante 6 horas, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y con un flujo continuo de aire de 21 mL/min.

Una vez preparados los catalizadores bimetalicos de V y W, se procedió a hacer la impregnación de la sal precursora de molibdeno. Para una relación molar de molibdeno respecto al tungsteno de 1:2 y 1:1. A partir de esta relación, se calculó que la masa de heptamolibdato de amonio fue de 0.4089 g para la relación 1:2 y 0.1952 g para la relación 1:1.

4.2. Caracterización de los catalizadores

Se utilizaron las técnicas de análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) y Reducción a Temperatura Programada con el objetivo de conocer la estructura superficial, la distribución de cada metal en la superficie y la composición elemental en cada muestra de catalizador.

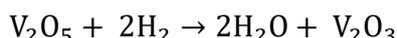
4.2.1. Reducción a temperatura programada (TPR)

Se utilizó el análisis de Reducción a Temperatura Programada como herramienta para caracterizar los catalizadores. Se pesaron 0.25 g de cada catalizador tras haber sido calcinado y se colocaron en un reactor de cuarzo con un flujo constante de 28 mL/min de una mezcla de 70% V/V de hidrógeno y 30% V/V de argón. Conectado a la salida del reactor hay un medidor de conductividad térmica. Se realizaron mediciones de la temperatura y de la conductividad cada segundo, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. A partir de estas mediciones se

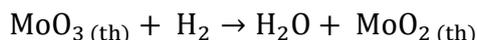
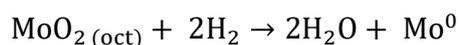
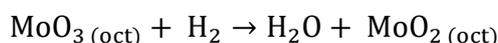
determinó la cantidad de hidrógeno que se utilizó para reducir las especies presentes en la superficie del soporte. La temperatura hasta la que se redujeron los catalizadores fue de 900°C, empezando a temperatura ambiente.

Las reacciones de reducción que ocurrieron en el análisis TPR fueron las siguientes:

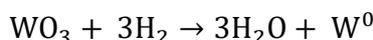
- 1) Reducción de pentóxido de vanadio a trióxido de vanadio.



- 2) Reducción de las especies octaédricas y tetraédricas del óxido de molibdeno. Las únicas especies que pueden ser reducidas desde Mo^{6+} hasta Mo^0 son las octaédricas. Los tetraédricos sólo se redujeron a Mo^{4+} .



- 3) Reducción de óxido de tungsteno a tungsteno metálico.



4.2.2. Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Un Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray, o SEM-EDX, sirve para amplificar la imagen de objetos hasta 300,000 veces. A comparación de los microscopios ópticos convencionales, los SEM también proveen una imagen con mayor profundidad, es decir, una imagen casi tridimensional. Se ocupó esta característica para determinar la composición de los metales soportados en la superficie de cada catalizador.

Como breve descripción de su funcionamiento, un cañón produce un flujo continuo de electrones necesarios para que el SEM opere. Posteriormente, el flujo de electrones pasa por un campo eléctrico, el cual es generado a lo largo de la columna del microscopio, acelerando el flujo a partir de una diferencia de potencial. La muestra que se desea analizar es después “bombardeada” con este flujo de electrones. Esto a su vez ocasiona una interacción con la superficie del objeto, desprendiendo electrones secundarios de la superficie del espécimen en patrones únicos. Finalmente, estos electrones desprendidos son analizados a partir de un detector de electrones, el cual registra los diferentes niveles de luminosidad en una computadora.

4.3. Pruebas de actividad catalítica

Se procedió a realizar las pruebas de actividad catalítica de cada catalizador preparado. Se realizaron pruebas de yodometría, para determinar el contenido de agente oxidante en el sistema, y mediciones de concentración de reactivos y productos con un cromatógrafo de gases a los 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción.

En un reactor por lotes con un flujo externo de agua de calentamiento, para mantener una temperatura constante de 60°C, se llevaron a cabo las pruebas de actividad catalítica. Se agregaron 50 mL de mezcla modelo, la cual consistió en una disolución de 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1 g de 4,6-DMDBT disueltos en 1 L de acetonitrilo. Una vez que la mezcla tuvo una temperatura de 60°C, se agregó el catalizador correspondiente. Una vez agregado el catalizador, se agregó una mosca de agitación y 0.5 mL de peróxido de hidrógeno, iniciando la reacción.

4.3.1. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases funciona a partir de solutos volátiles que son inyectados en la entrada de una columna cromatográfica. Esto tiene el objetivo de vaporizar la muestra e incorporarla a una corriente de gas portador. Dicho gas portador, nitrógeno en este caso, actúa como eluyente a partir de su flujo continuo en la columna. En la columna cada componente es separado del resto. El tiempo de retención es el tiempo que tarda cada componente en ser eluido fuera de la columna del cromatógrafo y es único para cada componente y puede ser reproducido a la misma temperatura y condiciones de flujo del eluyente.

Una vez que la muestra pasa por la columna del cromatógrafo, cada componente es detectado por un Detector de Ionización de Flama (FID). Este tipo de detector es comúnmente utilizado para compuestos orgánicos, los cuales son quemados en una flama, produciendo iones que son colectados y convertidos a una corriente eléctrica. Finalmente, los datos para cada compuesto en la mezcla son registrados a partir de un sistema de adquisición. Este sistema es utilizado para interpretar la señal eléctrica generada a partir del detector, convirtiéndola en un pico en un cromatograma. El área en el pico es representativa de la concentración de un componente. Entre más grande sea el área del pico, mayor será la concentración del componente en la mezcla. Esto último se debe a que, a concentraciones mayores de un compuesto, mayor será la señal generada por el detector.

En el **Anexo B** se incluye el análisis estadístico de los resultados obtenidos en el cromatógrafo de gases (GC-FID) HP5890 serie II y una columna PONA de 50m utilizado para este proyecto. En la **Figura 4.2** se muestra el diagrama general del cromatógrafo utilizado.

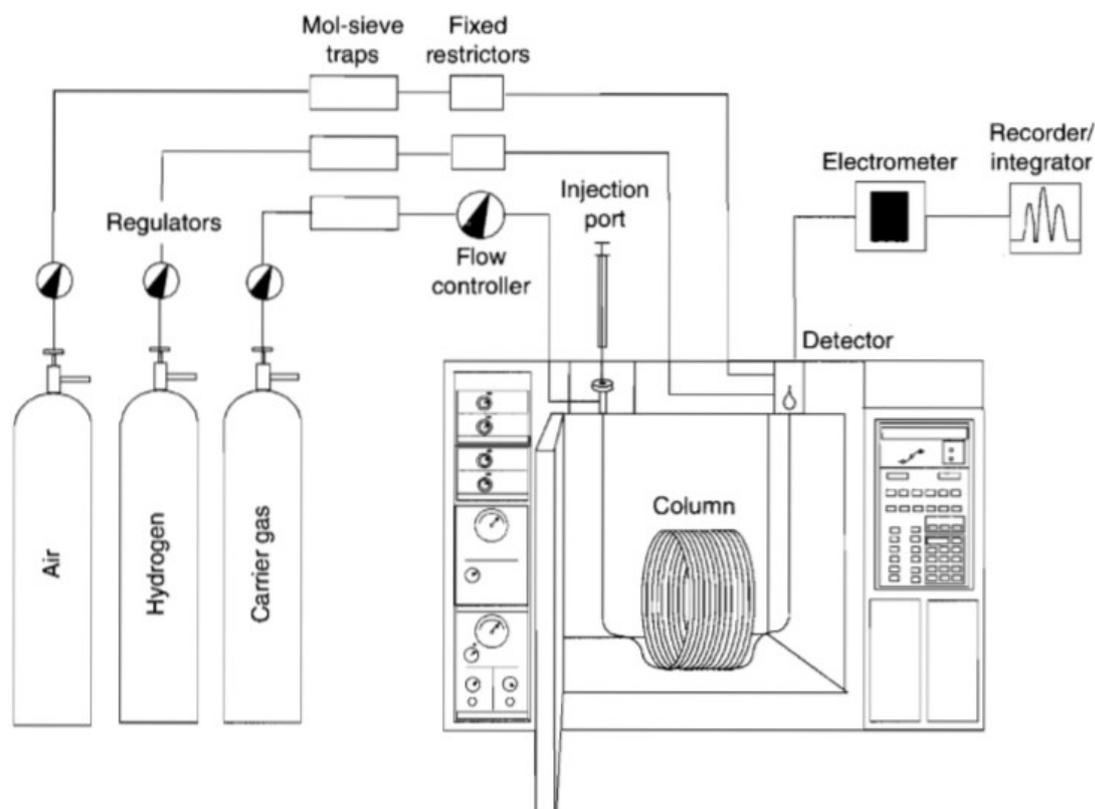
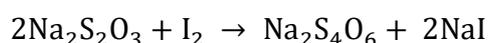
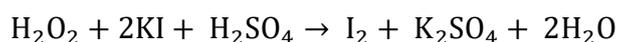


Figura 4.2. Diagrama general del sistema de un cromatógrafo de gases (Settle, 1997).

4.3.2. Yodometría

La titulación por yodometría fue utilizada para analizar la cantidad de peróxido de hidrógeno sin reaccionar, dentro del reactor durante las pruebas de actividad. Se realizó utilizando una mezcla de 20 mL de ácido sulfúrico al 20%, 2.5 mL de yoduro de potasio con concentración 0.12 M y 3 gotas de heptamolibdato de amonio al 20% en un matraz Erlenmeyer. Para cada medición se tomó una muestra de 0.5 mL proveniente del reactor y se vertió en el matraz Erlenmeyer con la mezcla previamente mencionada. Una vez vertida la muestra, se tituló con tiosulfato de sodio con concentración 0.013 M hasta observarse un vire de color de amarillo (o ámbar) hasta tener una disolución incolora.

Las reacciones involucradas en la yodometría son las siguientes:



4.4. Pruebas de actividad catalítica a tres fases

Estas pruebas se realizaron con el fin de simular la aplicación del proceso ODS. Tras oxidar los compuestos organoazufrados, los productos fueron extraídos mediante un disolvente polar. En estas pruebas participaron tres fases: fase polar, fase no polar y fase sólida.

Se disolvió 1 g de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en 1 L de decano para preparar la mezcla reactiva. Se agregaron 30 mL de la mezcla (fase no polar) al reactor junto con el catalizador (fase sólida) y 30 mL de acetonitrilo (fase polar y líquido de extracción). Después, se procedió a realizar las mismas pruebas de actividad y análisis mencionados en la sección anterior.

Este procedimiento se realizó únicamente para los catalizadores más activos (Mo8/V2W8R y Mo4/V4W8), con las constantes cinéticas más elevadas para la oxidación de los DBTs.

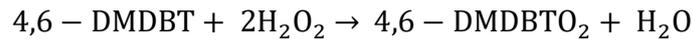
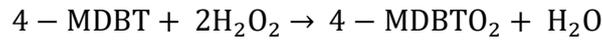
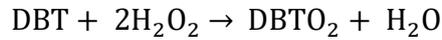
4.5. Pruebas de añejamiento

Finalmente, se realizaron pruebas de añejamiento para determinar si la actividad catalítica de los catalizadores disminuyó con el transcurso del tiempo. En este caso, el procedimiento experimental fue el mismo que las pruebas de actividad catalítica realizadas a dos fases y se hizo únicamente para dos catalizadores: Mo4/V4W8 y Mo4/V4W8.

Se evaluó su actividad después de 15 meses de preparación y se comparó con la actividad de los catalizadores recién preparados.

5. Resultados y discusión de resultados

Las reacciones estudiadas fueron las siguientes:



Las mismas consistieron en la oxidación del DBT y sus alquilados, que se convirtieron en las respectivas sulfonas como productos.

La velocidad de la reacción correspondiente a la reacción del DBT se expresa en la ecuación 5.1, considerando una reacción elemental irreversible.

$$r_{\text{DBT}} = kC_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \quad \text{Ec. 5.1}$$

La reacción fue efectuada con un exceso de peróxido de hidrógeno, utilizando una relación molar de 3 a 1 respecto al número de moles de azufre contenidas en los reactivos. Al hacer esto, el orden de reacción se volvió de pseudo-primer orden, es decir, la concentración del H_2O_2 es mucho mayor en comparación a la concentración del resto de los reactivos. Cabe mencionar que, de manera global, la concentración del H_2O_2 fue variando debido a su consumo en las tres reacciones y a la descomposición térmica.

$$r_{\text{DBT}} = KC_{\text{DBT}} \quad \text{Ec. 5.2}$$

Esta modificación se realizó para que se estudiara únicamente la variación de la concentración de los compuestos derivados del DBT con respecto al tiempo, considerando que la constante K es el producto de la concentración del peróxido al cuadrado por la constante k. Esto se debe a que la concentración del peróxido de hidrógeno es mucho mayor que la del DBT.

A partir de la ecuación de velocidad de la reacción (Ec. 5.2), se procedió a establecer la ecuación de diseño de un reactor por lotes:

$$-\frac{dC_{\text{DBT}}}{dt} = KC_{\text{DBT}} \quad \text{Ec. 5.3}$$

Al resolver la ecuación diferencial anterior y linealizarla, se consigue la siguiente expresión:

$$\ln(C_{\text{DBT}}) = -Kt + \ln(C_{0\text{DBT}}) \quad \text{Ec. 5.4}$$

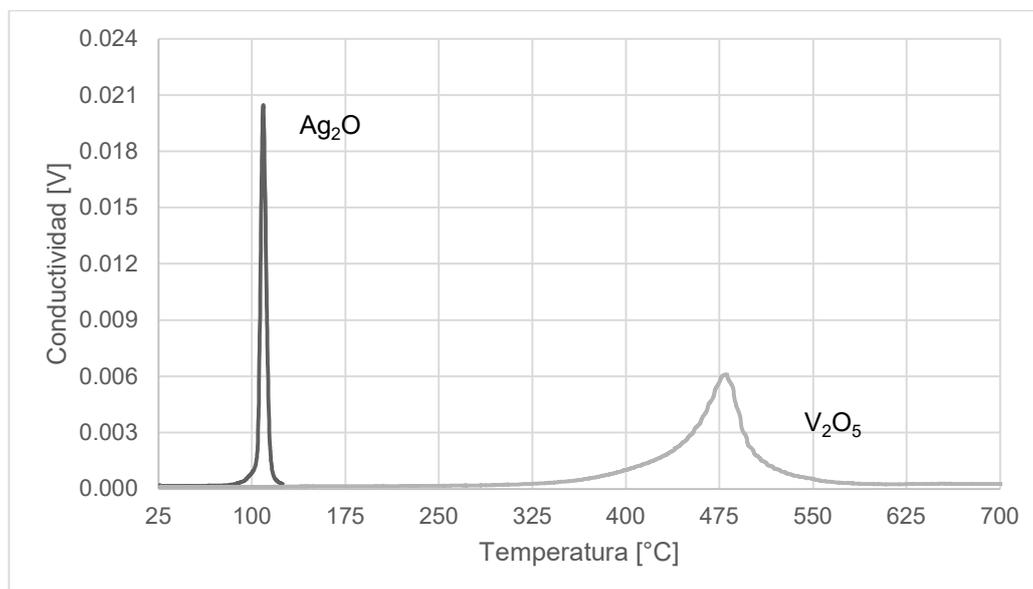
Una vez que se calculó la constante cinética global de pseudo primer orden (K) para diferentes catalizadores a partir de datos experimentales, se procedió a comparar cada una. El valor numérico de la constante K indica la actividad catalítica que tiene cada catalizador, dicho de otra manera, entre mayor sea el valor numérico de la constante K , más rápida será la conversión de los reactivos.

Las ecuaciones de velocidad de reacción correspondientes al 4-MDBT y al 4,6-DMDBT se expresan de la misma manera que para el DBT. Por lo mismo, el desarrollo algebraico de estos dos compuestos fue omitido.

5.1. Caracterización de los catalizadores

5.1.1. Reducción a temperatura programada (TPR)

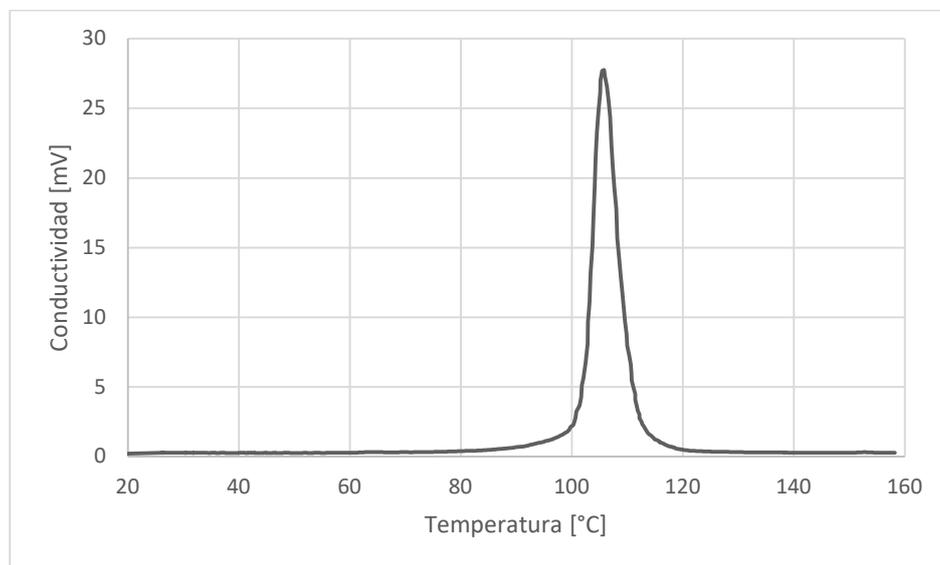
Para determinar el número de moles de las especies reducidas en cada catalizador, primero se procedió a analizar muestras patrón a partir del TPR, las cuales consistieron en pentóxido de vanadio y óxido de plata reactivos analíticos. Una vez reducidas las muestras, se procedió a calcular el factor de reducción (F_{red}) a partir del número de moles de hidrógeno que se utilizaron para reducir cada muestra y las áreas bajo las curvas encontradas en la **Gráfica 5.1**.



Gráfica 5.1. Termogramas de referencia de óxido de plata y pentóxido de vanadio.

Para la segunda serie de catalizadores se determinó nuevamente el F_{red} a partir de una muestra patrón de óxido de plata. El termograma correspondiente se encuentra en la **Gráfica 5.2**.

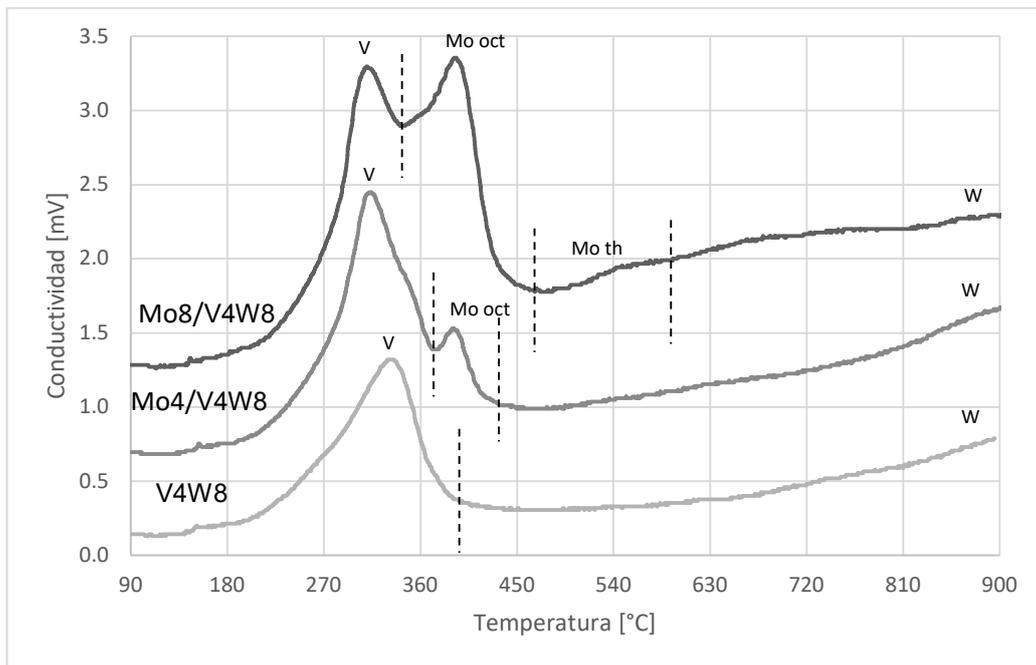
F_{red} es utilizado para determinar la cantidad de hidrógeno que reaccionó con las especies presentes en la muestra. Cada pico presente en los termogramas correspondientes para cada TPR, representa a una especie reducida en el intervalo de temperatura.



Gráfica 5.2. Termograma de óxido de plata utilizado para el segundo lote de catalizadores.

Catalizadores preparados a partir de V4W8

Para la serie de catalizadores preparados a partir de V4W8, se utilizaron los termogramas del óxido de plata de referencia y del pentóxido de vanadio (**Gráfica 5.1**) para obtener el valor numérico del F_{red} . Este factor de referencia tuvo un valor de 0.0015 mol/V°C. Cabe resaltar que tanto el F_{red} de la muestra de óxido de plata como la del pentóxido de vanadio son similares en magnitud, por lo que los cambios al utilizar cualquiera de los dos en cálculos posteriores no son muy grandes.



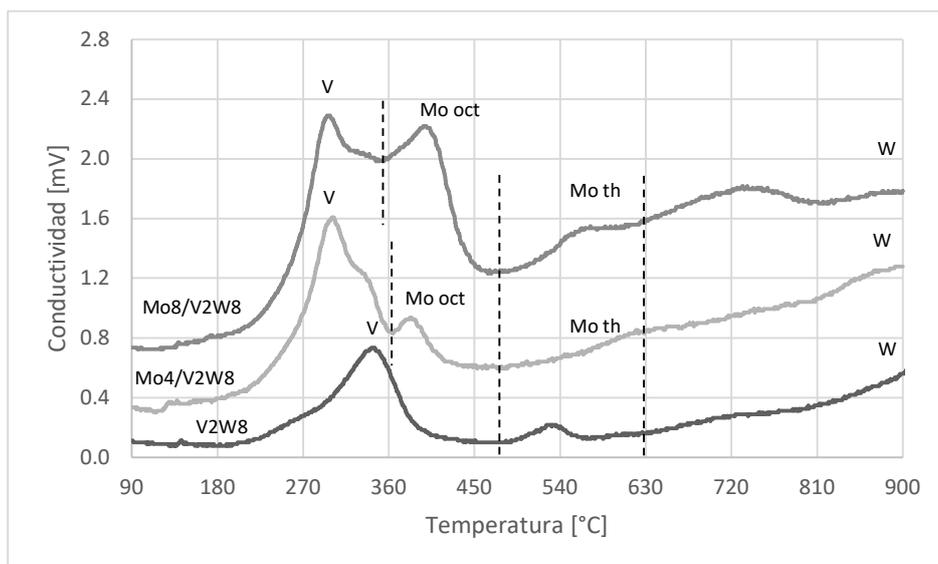
Gráfica 5.3. Termogramas de los catalizadores de alta carga de V.

De acuerdo con los picos que aparecen en la **Gráfica 5.3**, se redujo dos especies para el V4W8 y tres para Mo4/V4W8 y Mo8/V4W8. Los picos que se observan alrededor de los 300-350°C corresponden a pentóxido de vanadio, mientras que los otros picos observados corresponden a diferentes estructuras del óxido de molibdeno: la tetraédrica (Mo th) entre 480-636°C y la octaédrica (Mo oct) entre 341-480°C para Mo8/V4W8 y 370-430°C para Mo4/V4W8. El porcentaje de cada metal contenido en las muestras se calculó a partir del área bajo la curva de su respectivo pico y el factor de reducción. Como se puede observar en la gráfica, no hay un pico para el tungsteno, sin embargo, sí hubo una reducción, aunque sea parcial, que comenzó aproximadamente a partir de los 642°C para los tres catalizadores.

La diferencia en los rangos entre los que se redujeron las especies octaédricas y tetraédricas del molibdeno se debe a la diferencia entre las interacciones soporte-óxido de molibdeno. Para las especies octaédricas se reporta una interacción mucho más débil con el soporte a comparación de las tetraédricas (Álvarez Amparán, 2016).

Catalizadores preparados a partir de V2W8

Para el lote de catalizadores preparados a partir de V2W8, se realizó el mismo procedimiento que para el primero. Los termogramas correspondientes a estas pruebas se presentaron en la **Gráfica 5.4**. Para esta segunda serie de pruebas se utilizaron los rangos del primer lote, para asignar el pico que le pertenece a cada especie. Se observa también un pico en el rango de 470 a 556°C para el termograma de V2W8.



Gráfica 5.4. Termogramas de los catalizadores de baja carga de V.

Por último, el contenido de cada metal que se redujo soportado en la alúmina se presenta en la **Tabla 5.1**. El procedimiento para el cálculo el contenido de metal soportado se incluyó en el **Anexo C**. Cabe destacar que también hubo una reducción, aunque sea parcial, del tungsteno, del mismo modo que hubo reducciones de diferentes especies de molibdeno.

Tabla 5.1. Contenido de cada metal analizado a partir del TPR desde 25°C hasta 900°C.

| Catalizador | Vanadio (%) | Molibdeno (%) | Tungsteno (%) |
|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| V4W8 | 3.31 | - | 2.16 |
| Mo4/V4W8 | 3.45 | 0.36 | 1.54 |
| Mo8/V4W8 | 3.07 | 4.22 | 1.10 |
| V2W8 | 2.83 | - | 4.68 |
| Mo4/V2W8 | 2.83 | 3.11 | 4.68 |
| Mo8/V2W8 | 2.82 | 6.22 | 4.66 |

Comparando el valor nominal con el del contenido de vanadio y molibdeno en la **Tabla 5.1** se observa que hubo una reducción parcial de estas especies. Las de tungsteno no fueron completamente reducidas, explicando la diferencia entre el valor nominal y el obtenido a partir del TPR.

5.1.2. Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Se analizó por Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), donde se determinó el contenido elemental de los catalizadores oxidados. A continuación, se presentan las **Figuras 5.1 a 5.8** las imágenes obtenidas a través de este análisis para V4W8, Mo4/V4W8 y Mo8/V4W8.

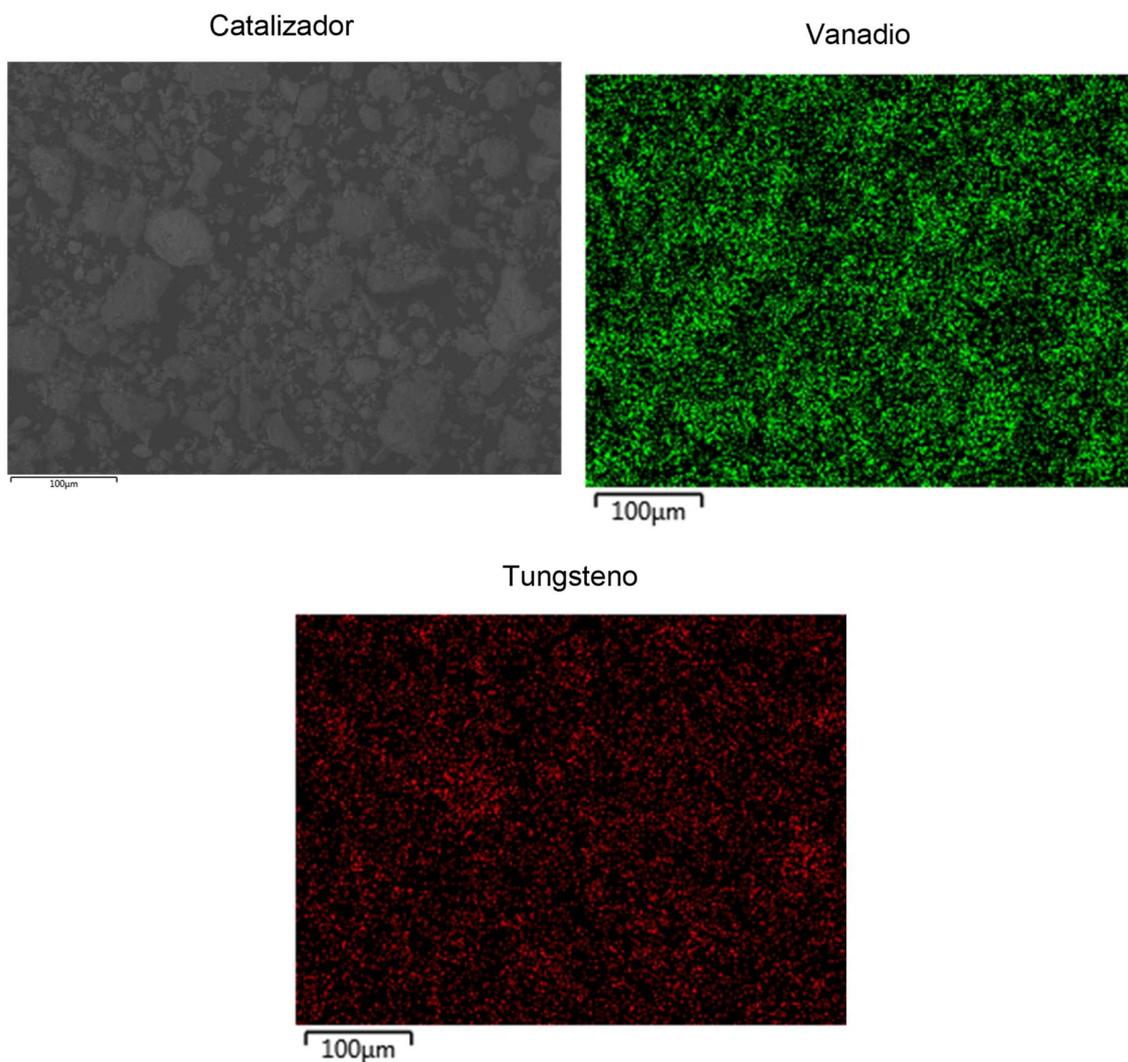


Figura 5.1. Micrografía SEM-EDX para V4W8.

Como se aprecia en la **Figura 5.1**, la distribución de tungsteno y de vanadio es homogénea a lo largo de la superficie del catalizador. Esto quiere decir que no hubo aglomeraciones de metales en el catalizador.

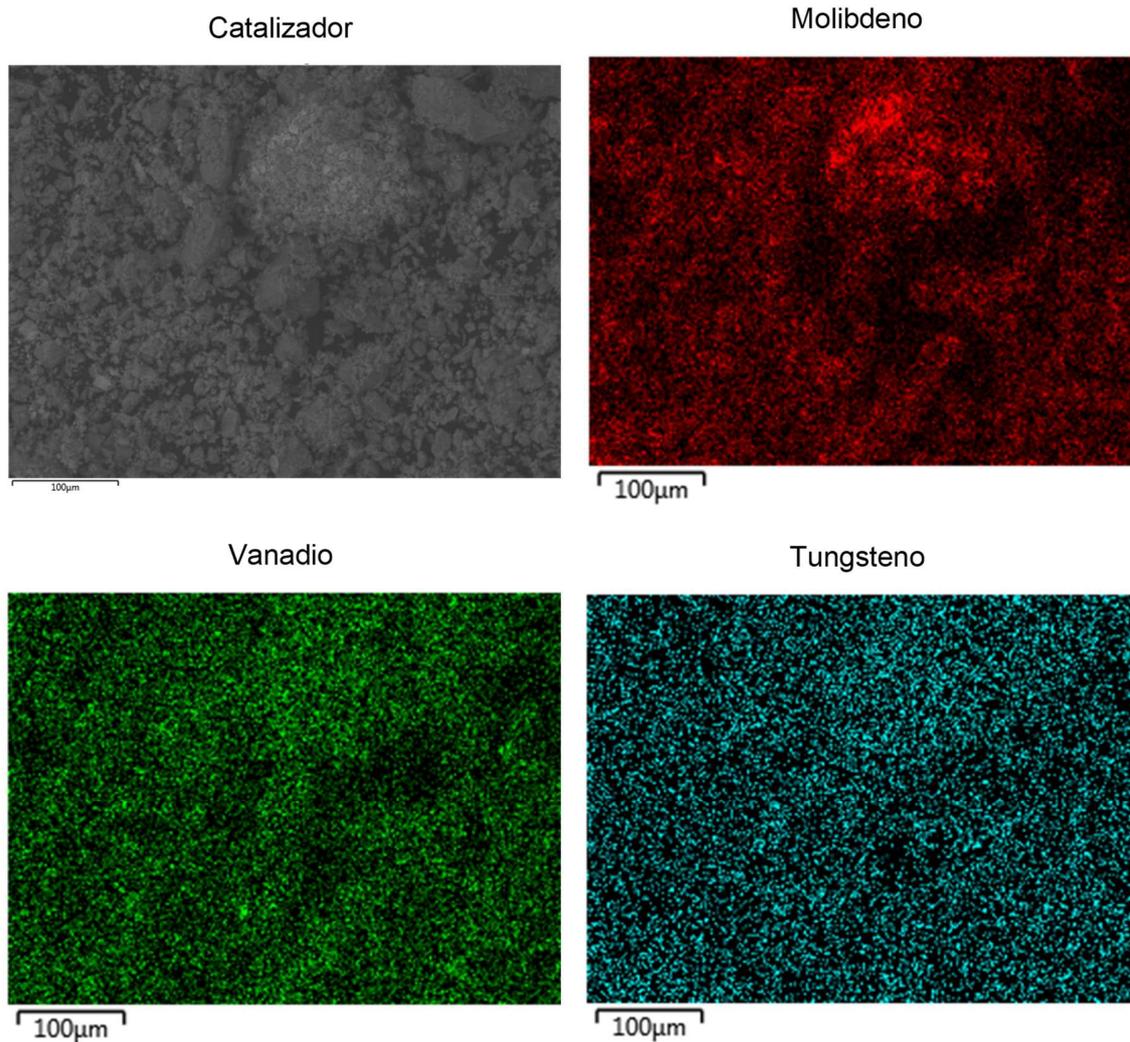


Figura 5.2. Micrografía SEM-EDX para Mo4/V4W8.

Por otra parte, en la **Figura 5.2** se observa que los metales de vanadio y tungsteno permanecieron homogéneos en la superficie del soporte, pero hubo más aglomeración del molibdeno. Más adelante, en la **Figura 5.4** se puede ver claramente como se formaron cristales de molibdeno.

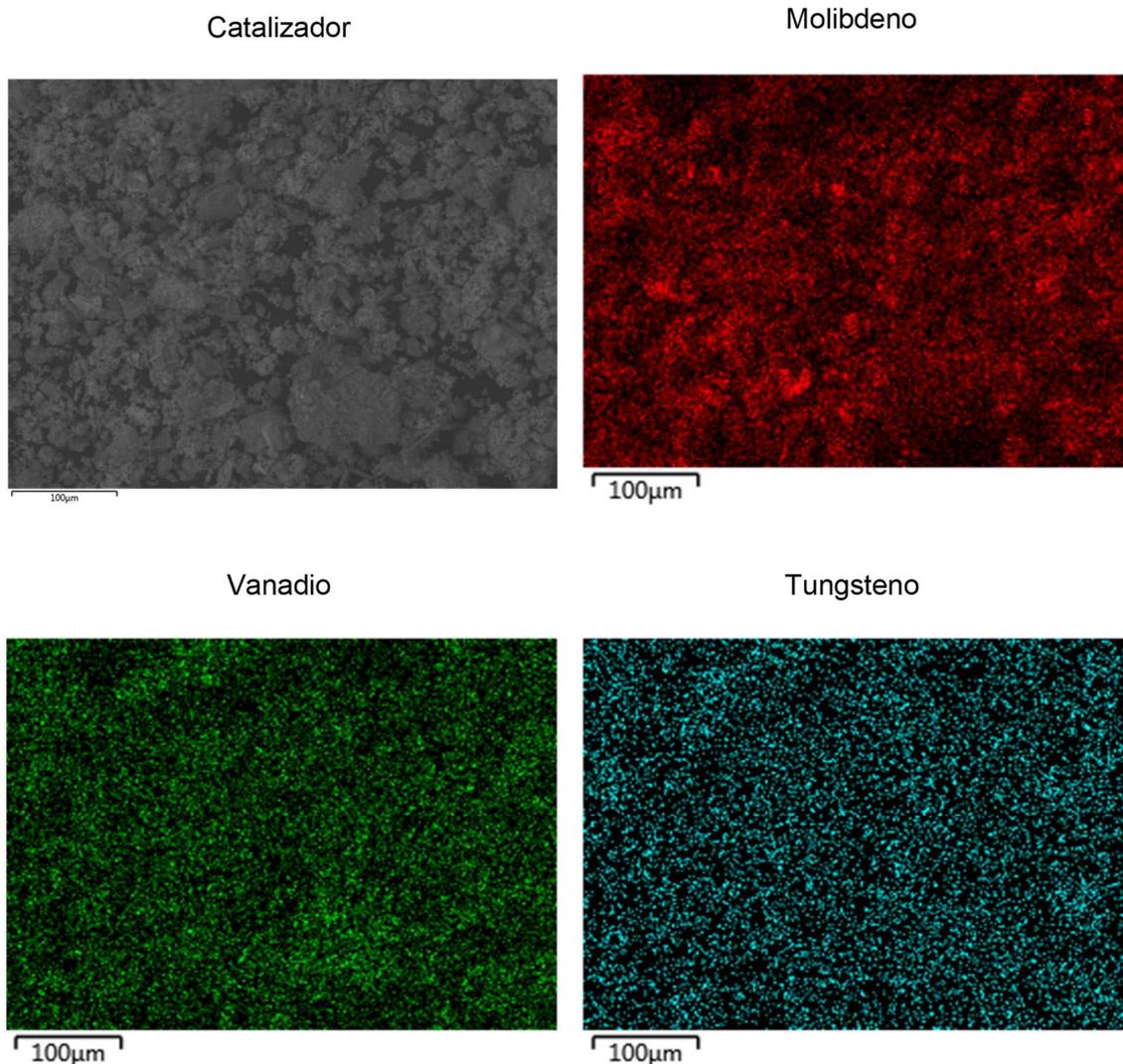


Figura 5.3. Micrografía SEM-EDX para Mo8/V4W8.

Al comparar la **Figura 5.3** con la **Figura 5.2**, se observa que Mo8/V4W8 tuvo una mejor distribución superficial de cada metal. Aunque, al comparar con la **Figura 5.4**, también hubo formación de cristales en la superficie del catalizador. Taylor (1925) menciona que las caras expuestas de los catalizadores sólidos pueden presentar todo tipo de formas, desde torceduras hasta vacantes, estos diferentes sitios pueden tener diferentes números de coordinación. Los números de coordinación son los que implican las diferentes reactividades en los sitios activos correspondientes. Es por lo mismo que la reactividad en la superficie de aglomerados de catalizador puede ser diferente a la de los cristales formados por el mismo. En otras palabras, la formación de dichos cristales no tiene un efecto negativo en la cinética de reacción. A pesar de esto, es más conveniente que los

metales sobre la superficie del soporte formen una monocapa continua con especies altamente distribuidas.

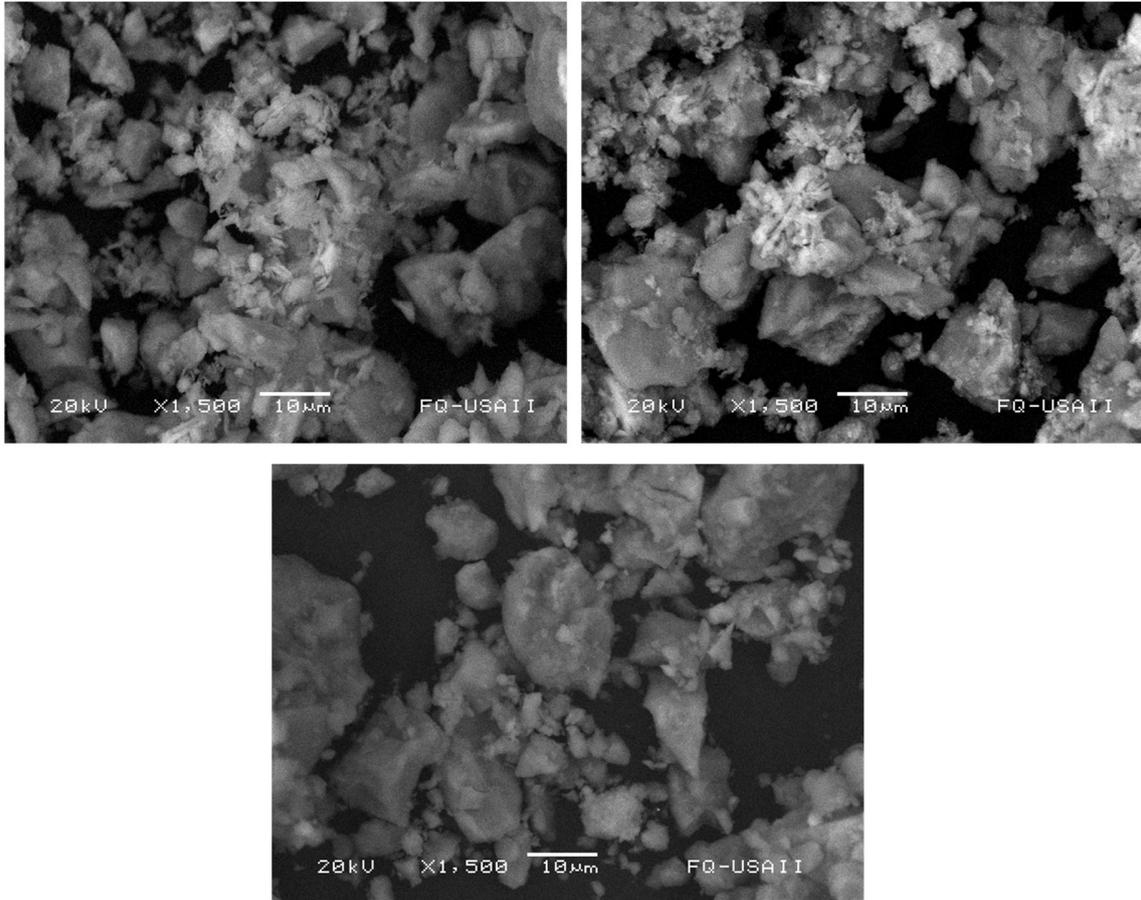


Figura 5.4. Micrografía de Mo4/V4W8 (esquina superior izquierda), Mo8/V4W8 (esquina superior derecha) y V4W8 (abajo).

Se realizaron también pruebas de SEM-EDX para V2W8, Mo4/V2W8 y Mo8/V2W8. Las micrografías de cada elemento en la superficie de los catalizadores se muestran en las **Figuras 5.5 a 5.8**.

Para las micrografías mostradas en la **Figura 5.5** se puede observar que hay una buena distribución de vanadio a lo largo de la superficie del soporte. Por otra parte, el tungsteno está aglomerado en ciertas regiones.

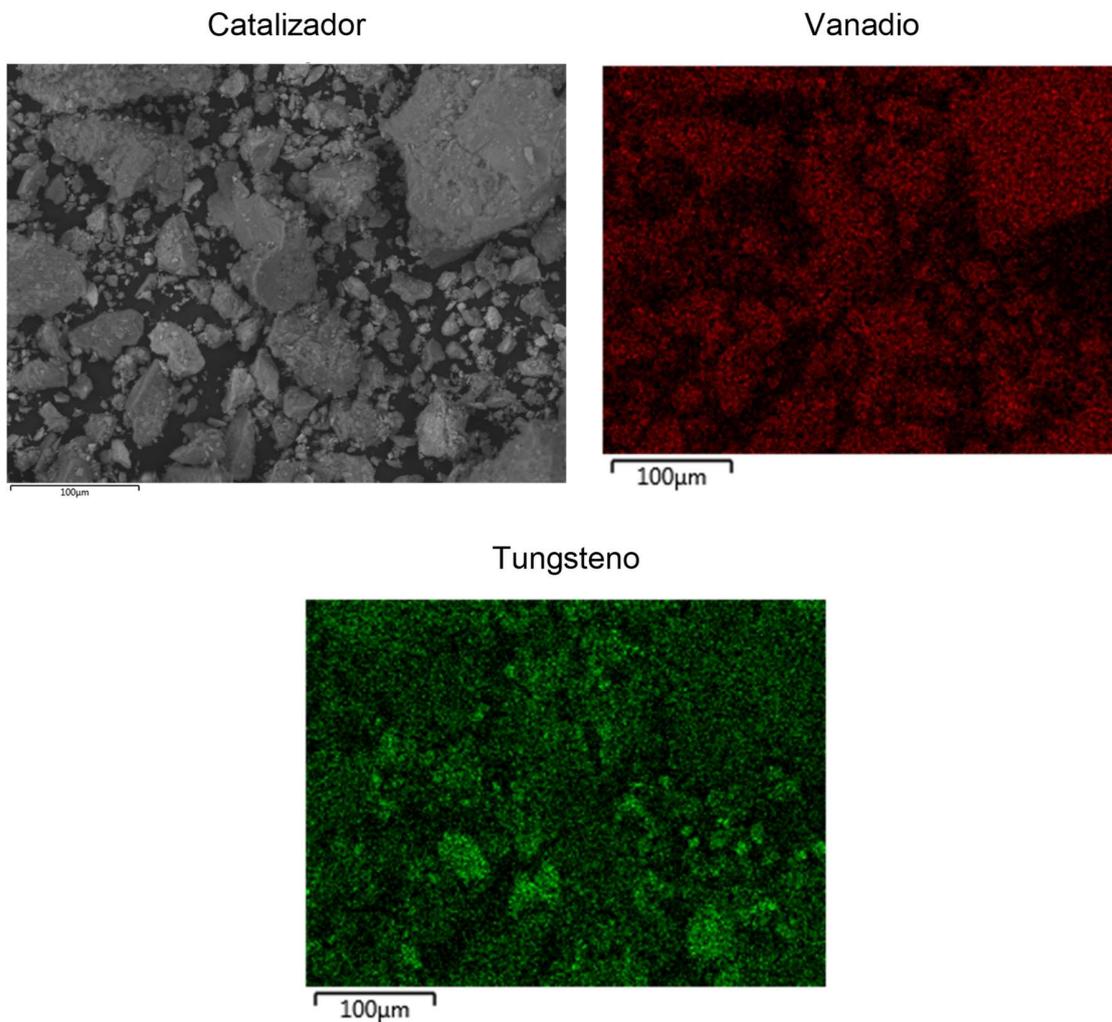


Figura 5.5. Micrografía SEM-EDX para V2W8.

Observando ahora las micrografías de la **Figura 5.6** se observa la misma descripción que para la **Figura 5.5**, solamente que ahora se le agregó la micrografía realizada para el molibdeno. Como se aprecia en la **Figura 5.8**, se comenzaron a formar cristales de molibdeno sobre la superficie del catalizador.

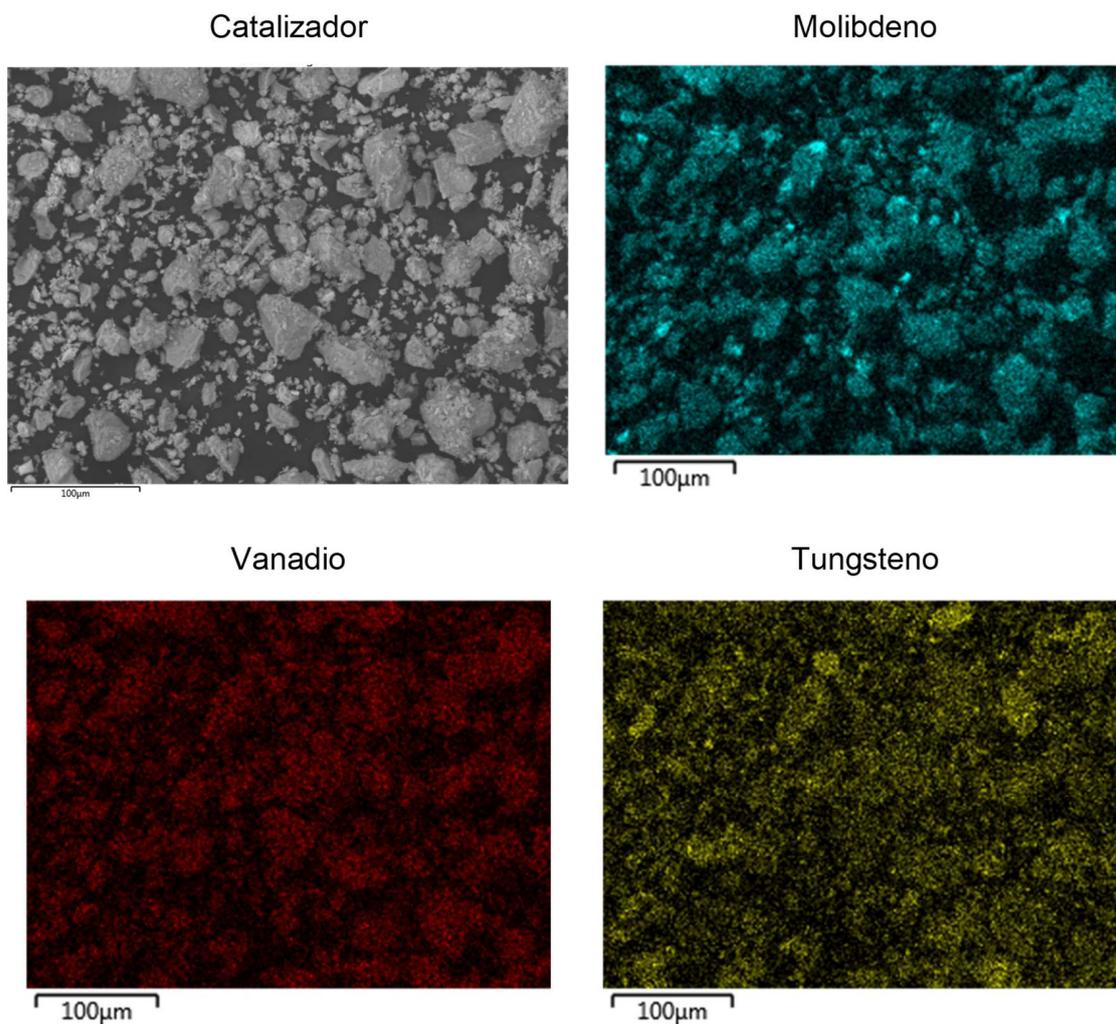
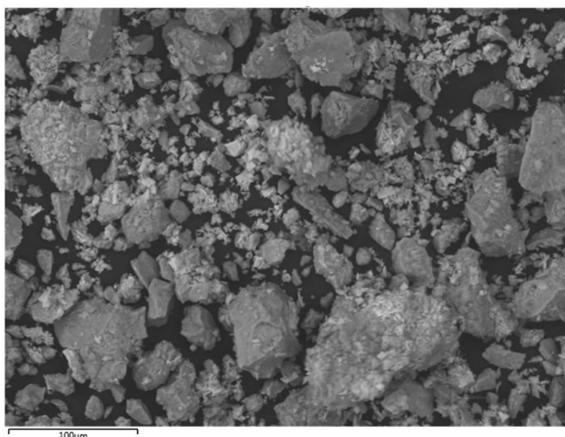


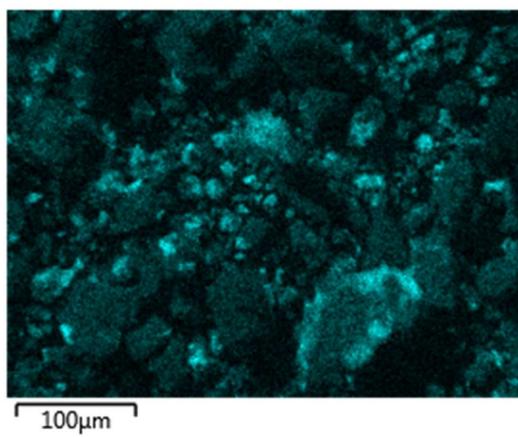
Figura 5.6. Micrografía SEM-EDX para Mo₄/V₂W₈.

Al comparar la **Figura 5.7** con la **Figura 5.8**, se observa que hay una mayor cantidad de cristales de molibdeno en la superficie del soporte que para Mo₄/V₂W₈. Esto se respalda con la micrografía correspondiente para el molibdeno, en donde se observa mayor aglomeración de este metal en ciertos puntos de la superficie del catalizador.

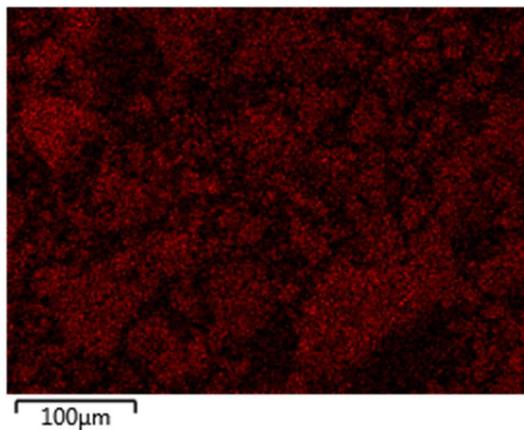
Catalizador



Molibdeno



Vanadio



Tungsteno

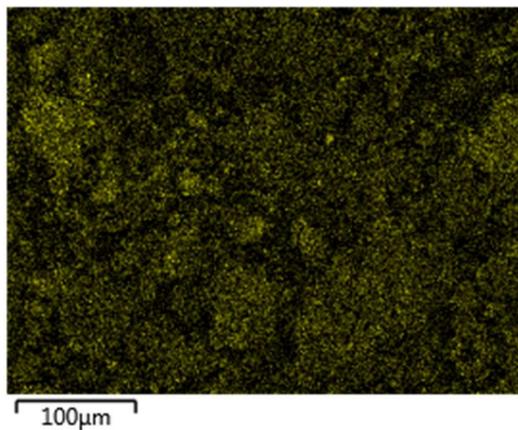


Figura 5.7. Micrografía SEM-EDX para Mo8/V2W8.

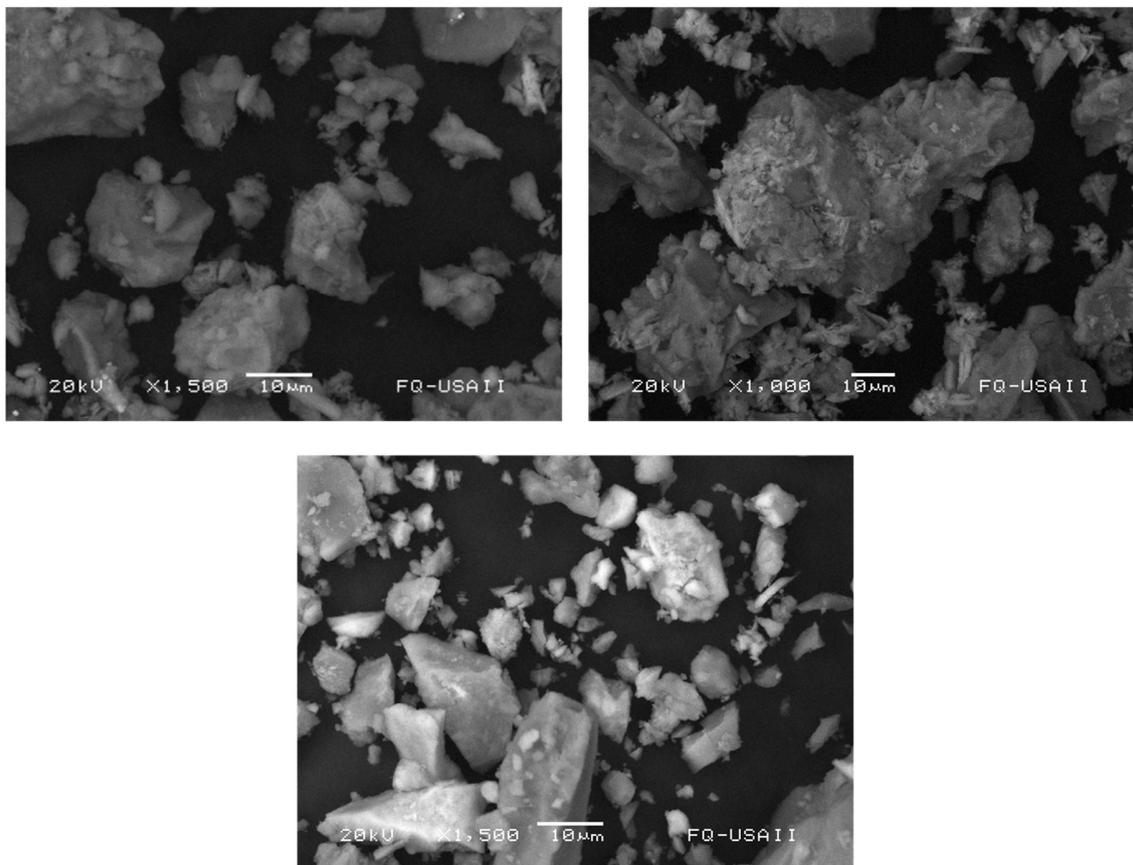


Figura 5.8. Micrografía de Mo4/V2W8 (esquina superior izquierda), Mo8/V2W8 (esquina superior derecha) y V2W8 (abajo).

En la **Tabla 5.2** se presenta la composición elemental en la superficie de cada una de las tres muestras de catalizador analizadas por SEM-EDX. Los altos valores de molibdeno y tungsteno se asociaron a que en la superficie de los catalizadores se formaron cristales que fueron detectados, ya que se hace un escaneo superficial, tal y como se observa en la **Figura 5.8**.

Tabla 5.2. Valores teóricos y experimentales para los elementos soportados en la alúmina.

| Catalizador | SEM-EDX | | | Valor Teórico | | |
|--------------------|----------------|-----------|-----------|----------------------|-----------|-----------|
| | Vanadio | Tungsteno | Molibdeno | Vanadio | Tungsteno | Molibdeno |
| V4W8 | 4.39 | 10.18 | - | 4 | 8 | - |
| Mo4/V4W8 | 3.65 | 8.71 | 9.52 | 4 | 8 | 4.17 |
| Mo8/V4W8 | 3.17 | 7.89 | 20.43 | 4 | 8 | 8.35 |
| V2W8 | 2.55 | 13.18 | - | 2 | 8 | - |
| Mo4/V2W8 | 2.02 | 10.09 | 8.94 | 2 | 8 | 4.17 |
| Mo8/V2W8 | 2.06 | 9.66 | 16.61 | 2 | 8 | 8.35 |

5.2. Pruebas experimentales de actividad catalítica

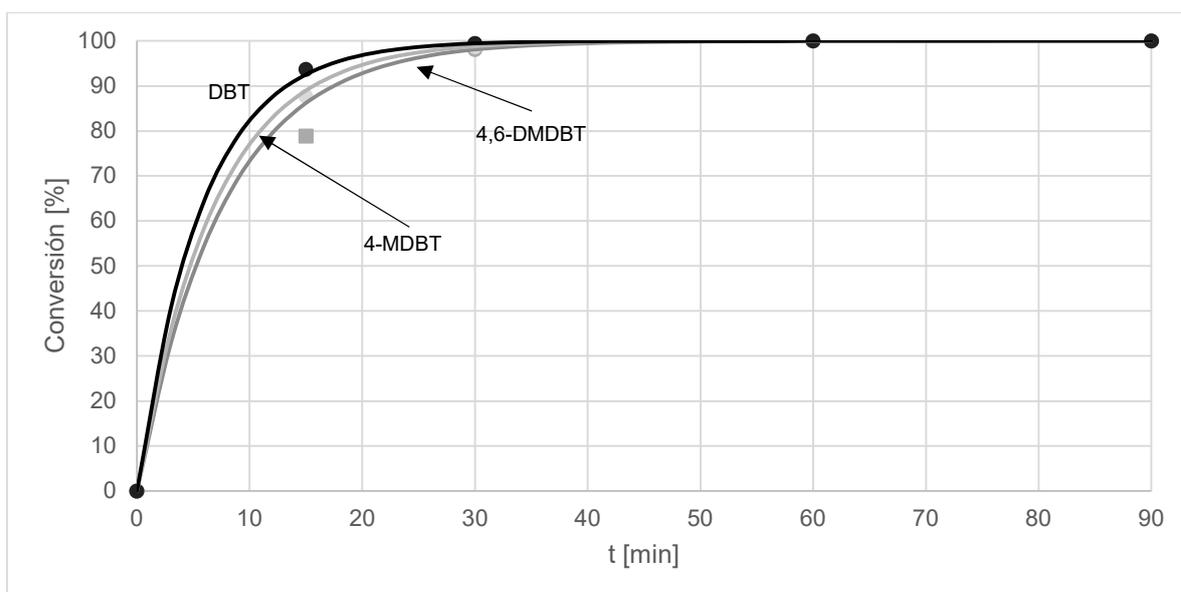
Las pruebas se realizaron en un reactor por lotes a presión atmosférica, a 60°C y a volumen constante. Se hicieron tres tipos de pruebas de actividad catalítica, la primera constó en realizar pruebas de actividad catalítica a dos fases con todos los catalizadores. Posteriormente, se seleccionaron los que presentaron las constantes cinéticas mayores y se hicieron pruebas de extracción. La tercera consistió en las pruebas de añejamiento.

5.2.1 Pruebas de actividad catalítica a dos fases

Se realizaron pruebas de actividad catalítica a dos fases para observar únicamente la reacción de oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos. Para estas pruebas, se determinó la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores sintetizados. De igual manera, se realizaron yodometrías para medir el consumo de agente oxidante en cada una de las reacciones.

Los componentes de la reacción fueron DBT's disueltos en acetonitrilo, reaccionando con peróxido de hidrógeno en exceso para simular una reacción de pseudo-primer orden, la única variación en cada reacción fue el catalizador utilizado.

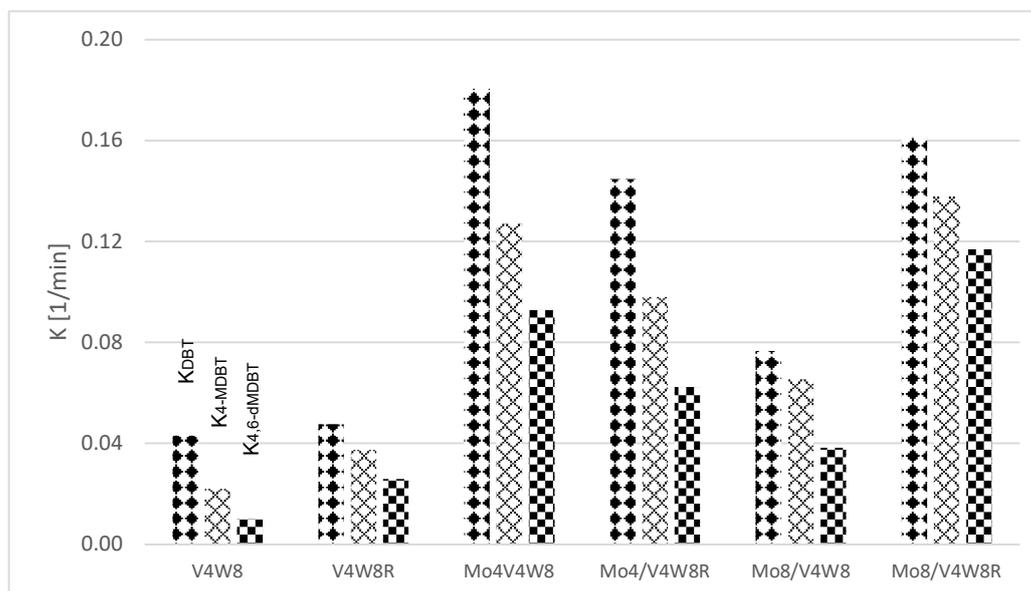
Las constantes cinéticas globales se calcularon a partir de los datos del cromatógrafo de gases para cada compuesto. A partir de una regresión logarítmica de estos datos se evaluó la pendiente, la cual es equivalente a dicha constante. En la **Gráfica 5.5** se observa como ejemplo la conversión utilizando la constante cinética obtenida a partir de la regresión logarítmica y la comparación con cada dato experimental.



Gráfica 5.5. Conversión de los reactivos con respecto al tiempo para la prueba con Mo8/V2W8R.

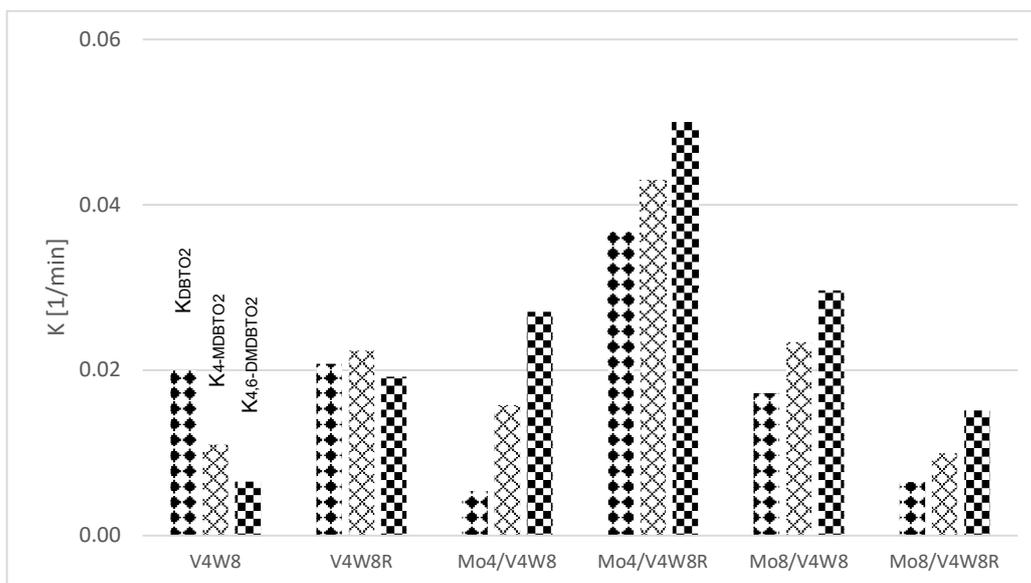
Todos los resultados para los catalizadores de alta carga de vanadio se presentaron en la **Gráfica 5.6**. Las constantes cinéticas por los catalizadores trimetálicos de las reacciones de los DBT's son mayores en comparación con las de los catalizadores a partir de V4W8. En general, las constantes más altas pertenecieron a la reacción de oxidación del DBT, mientras que las más bajas fueron del 4,6-DMDBT. Los

únicos dos catalizadores que llegaron a una conversión del 100% de este último reactivo fueron el Mo8/V4W8R y Mo4/V4W8.



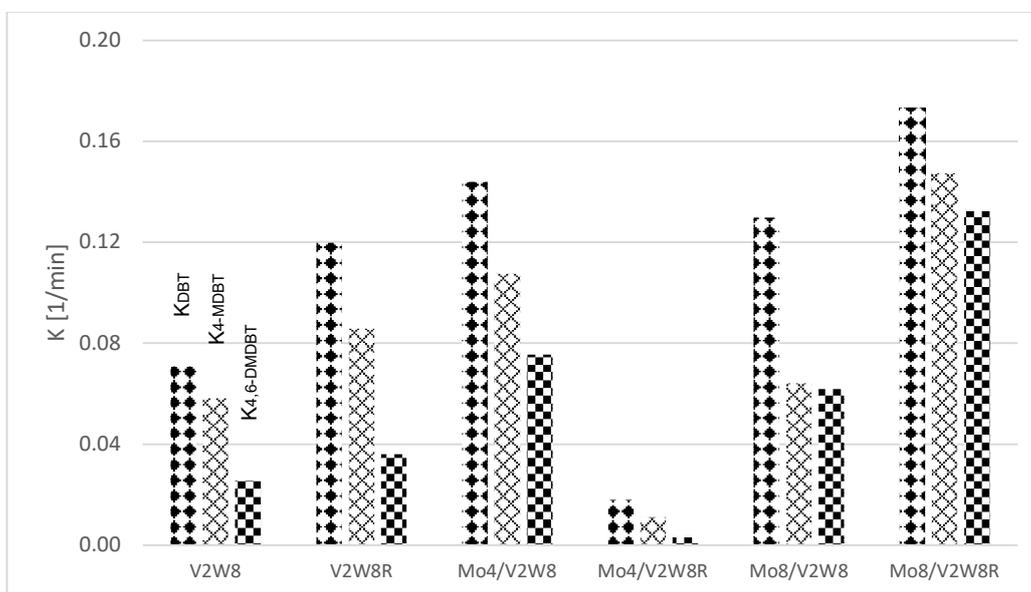
Gráfica 5.6. Constantes cinéticas de conversión para los catalizadores de alta carga de vanadio.

La actividad catalítica fue considerablemente baja para V4W8 y V4W8R. Por otra parte, como se hace notar en la **Gráfica 5.6**, los catalizadores trimetálicos tuvieron altas actividades, con la excepción de Mo8/V4W8. En cuanto a la medición de sulfonas de los DBTs, fue muy baja a comparación de la conversión, tal como se observa en la **Gráfica 5.7**. La razón de esto puede ser debido a que las sulfonas no fueron desorbidas de la superficie del catalizador.



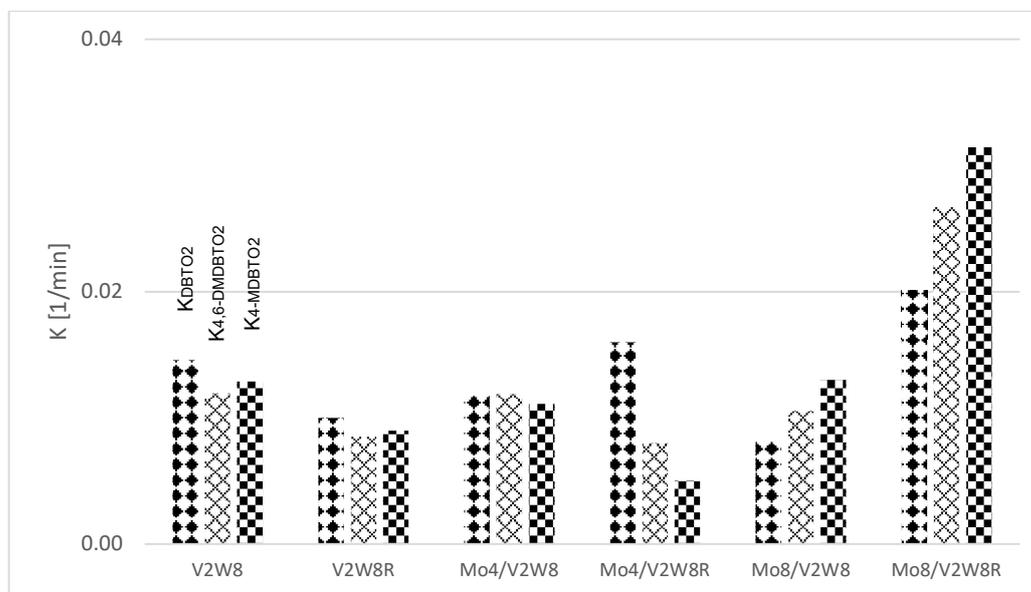
Gráfica 5.7. Constantes cinéticas de producción para los catalizadores con alta carga de vanadio.

A partir de las constantes cinéticas de la **Gráfica 5.8**, se determinó que el DBT y 4-MDBT se convirtieron totalmente a la hora de que empezó la reacción. Pero, debido a su impedimento estérico, el 4,6-DMDBT tiene una cinética más lenta. Los catalizadores V2W8 y V2W8R no llegaron a la conversión del 100% en el tiempo en el que se llevó a cabo la reacción.



Gráfica 5.8. Constantes cinéticas de conversión para los catalizadores de baja carga de vanadio.

Para los catalizadores con baja carga de vanadio se observó otra vez que los catalizadores menos activos fueron los bimetálicos, tal y como se observa en la **Gráfica 5.8**. De estos catalizadores, el más activo fue Mo8/V2W8R. Inclusive, como se puede ver en la **Gráfica 5.9**, la formación de las sulfonas a partir de este catalizador es mayor.



Gráfica 5.9. Constantes cinéticas de producción para los catalizadores con baja carga de vanadio.

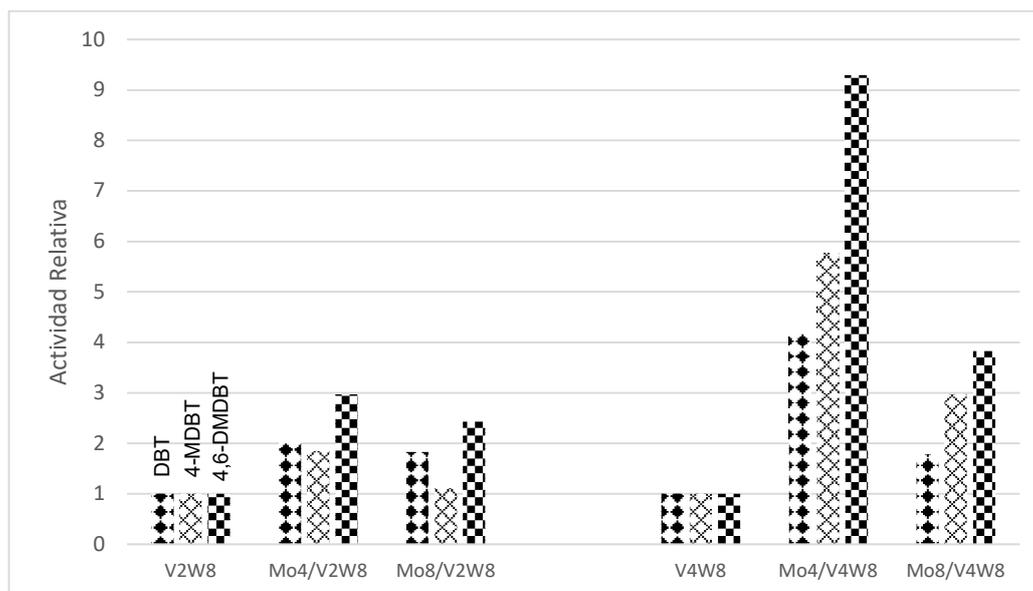
Para concluir con esta sección, los catalizadores trimetálicos tuvieron constantes cinéticas globales mayores a las de los catalizadores bimetálicos, comprobando que son mejores para el proceso de ODS. A partir de los resultados experimentales también se demostró que los catalizadores reducidos brindan una mayor rapidez de reacción que los no reducidos. Por otra parte, la variación de la carga de vanadio entre 2 y 4% no es suficiente para determinar una tendencia de acuerdo con la cantidad de este metal, puesto a que las constantes cinéticas no tuvieron un valor numérico dependiente de dicha carga. La presencia de molibdeno aumentó la velocidad de reacción todavía más a comparación de los catalizadores bimetálicos, siendo 8% la carga con mejores resultados.

5.2.2. Efecto sinérgico del Mo sobre catalizadores bimetálicos de V y W

El comportamiento de la actividad de los catalizadores monometálicos y bimetálicos se ha visto modificado de acuerdo con su trabajo individual o en conjunto. Es decir, los catalizadores que trabajan en conjunto presentan sinergia, un efecto que promueve la actividad de cada catalizador. A partir de las conclusiones de trabajos anteriores (Álvarez, 2016; Castillo, 2017; Vázquez, 2016), los catalizadores

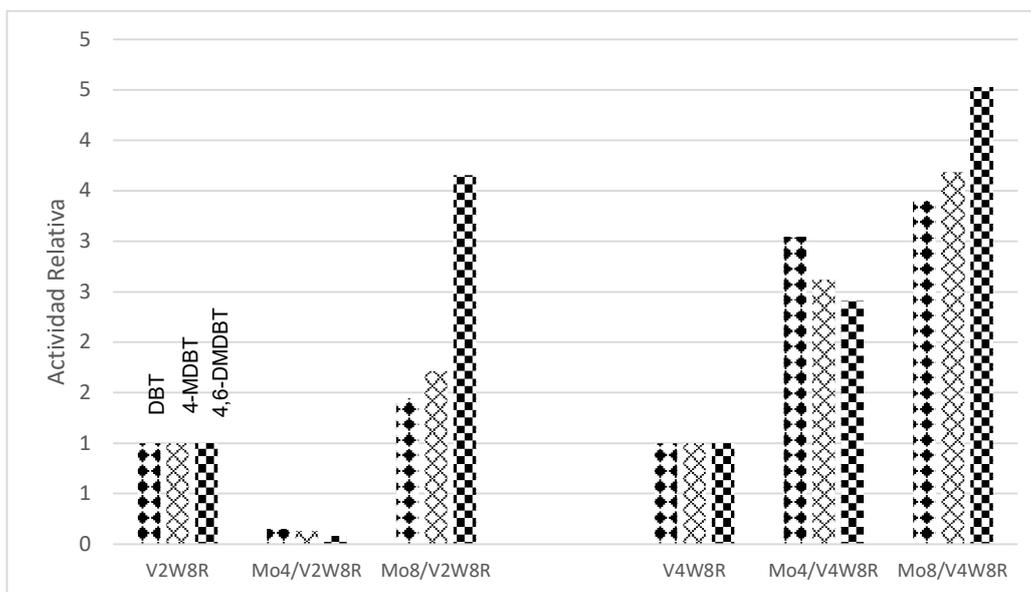
bimetálicos a base de Mo, V y W presentaron actividades mayores a las de sus homólogos monometálicos.

Se presentó un efecto sinérgico en los catalizadores trimetálicos en relación con los bimetálicos. En la **Gráfica 5.10** se observa claramente la presencia de este efecto al añadir distintas cargas de molibdeno a un catalizador bimetálico de vanadio y tungsteno, teniendo actividades 1.5 hasta 3 veces mayores en el caso de V2W8 y de 1.5 hasta 9 veces mayor para V4W8.



Gráfica 5.10. Actividad relativa de los catalizadores oxidados con respecto a V2W8 y V4W8, respectivamente.

A pesar de que en los catalizadores oxidados la sinergia destacó entre los bimetálicos y trimetálicos, en el caso de los catalizadores reducidos esto fue mucho menor. En la **Gráficas 5.11** se puede examinar que, a comparación de la gráfica anterior, la actividad relativa entre V2W8R y V4W8R y sus respectivos análogos trimetálicos es mucho menor. No obstante, el rango de estas actividades relativas va de dos hasta 4.5 en el caso de V4W8R. Para V2W8R, el rango es incluso menor, de una quinta parte hasta 3.5.



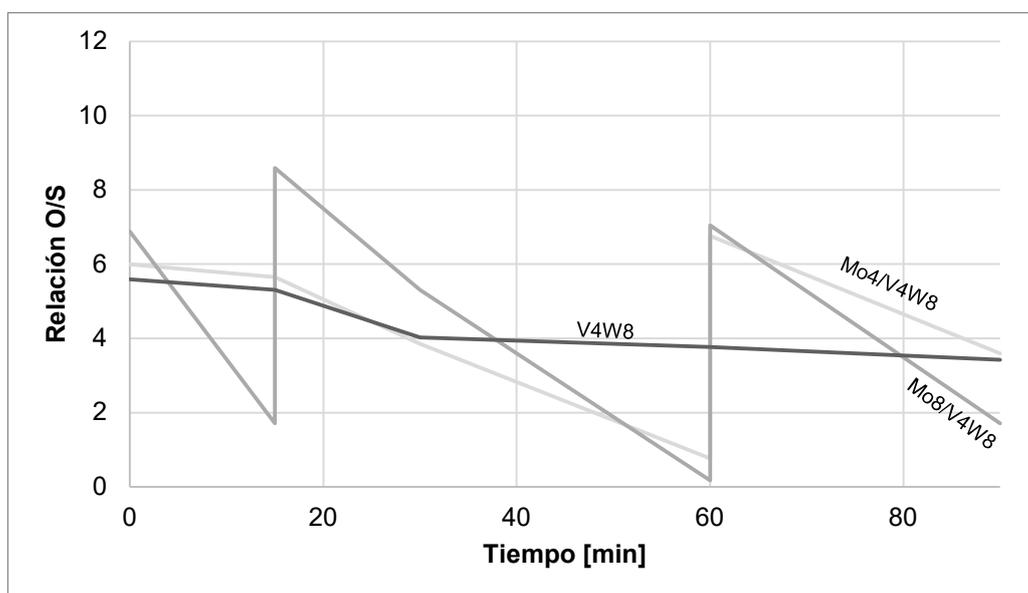
Gráfica 5.11. Actividad relativa de los catalizadores reducidos con respecto a V2W8R y V4W8R.

En resumen, el efecto sinérgico se evidencia más en los catalizadores trimetálicos oxidados. Sin embargo, en los catalizadores reducidos todavía se alcanza a ver un efecto, aunque considerablemente menor.

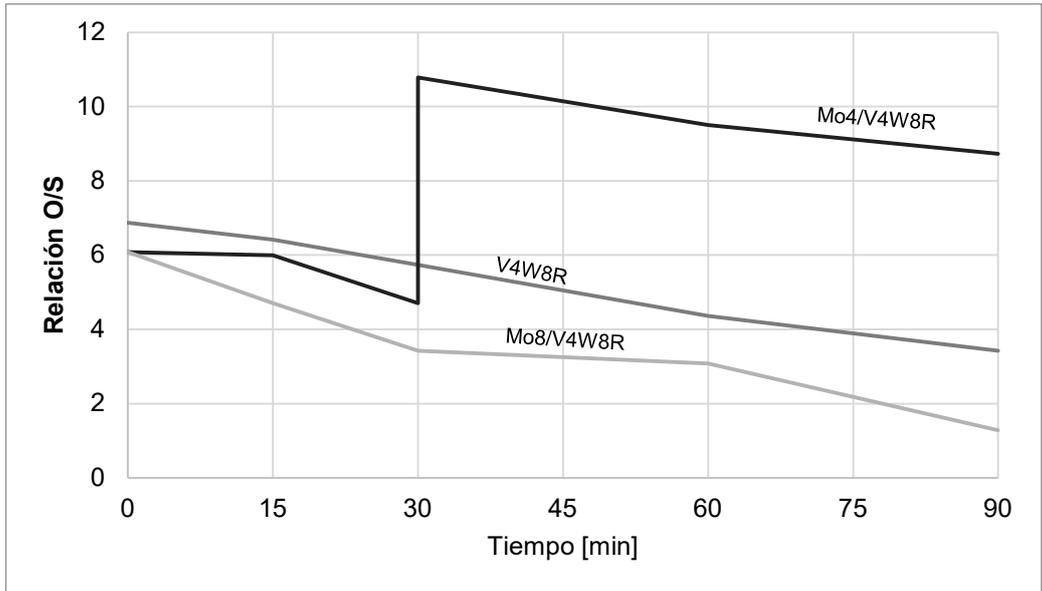
5.2.3. Determinación del contenido de H₂O₂ por yodometría

La titulación por yodometría fue utilizada como herramienta para analizar la cantidad de peróxido de hidrógeno sin reaccionar dentro del reactor. Se utilizó el procedimiento descrito en la sección de Metodología. El cálculo de la relación oxígeno-azufre se incluyó en el **Anexo D**.

Al analizar las **Gráficas 5.12 y 5.13**, los catalizadores no reducidos destacan por consumir más agente oxidante (peróxido de hidrógeno) a lo largo de la reacción, lo cual más adelante se comparará junto con la cinética de reacción.

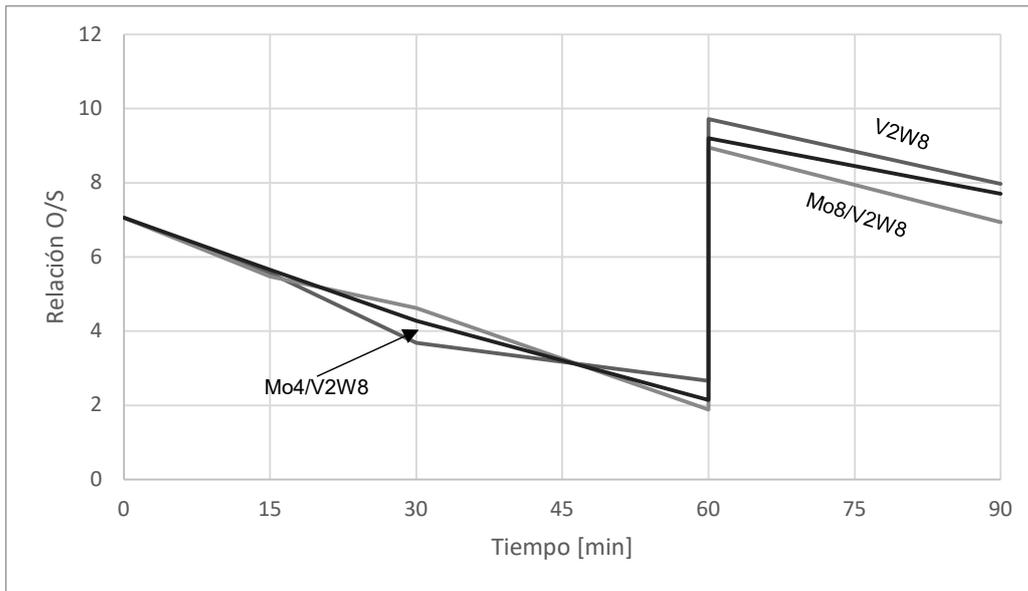


Gráfica 5.12. Relación oxígeno-azufre determinada para V4W8, Mo4/V4W8 y Mo8/V4W8.

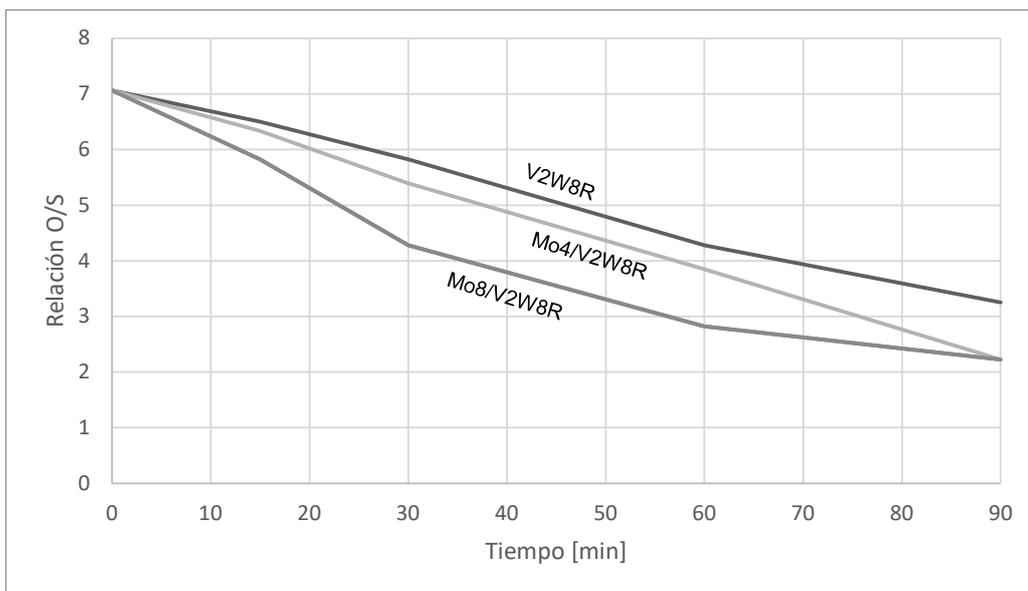


Gráfica 5.13. Relación oxígeno-azufre determinada para V4W8R, Mo4/V4W8R y Mo8/V4W8R.

Como puede observarse nuevamente, los valores reportados para la relación oxígeno-azufre en las **Gráficas 5.14 y 5.15** para cada tiempo mantuvieron un comportamiento casi lineal. Por otra parte, las pruebas realizadas con catalizadores no reducidos requirieron más adiciones de peróxido de hidrógeno que las pruebas con catalizadores reducidos. En otras palabras, las pruebas que fueron realizadas con catalizadores no reducidos tuvieron una tendencia a consumir más agente oxidante que las pruebas realizadas con los reducidos.



Gráfica 5.14. Relación oxígeno-azufre determinada para V2W8, Mo4/V2W8 y Mo8/V2W8.

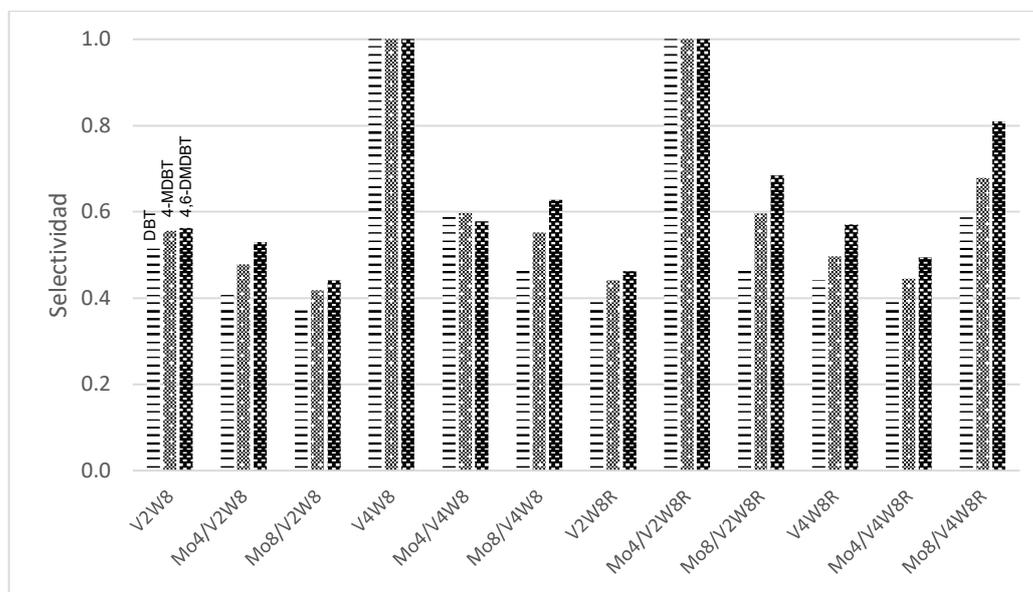


Gráfica 5.15. Relación oxígeno-azufre determinada para V2W8R, Mo4/V2W8R y Mo8/V2W8R.

La selectividad representa la cantidad que se produjo de sulfona con respecto a todo lo que reaccionó del DBT. Se calculó con base en la siguiente ecuación:

$$\sigma_{DBT} = \frac{n_{DBT}^0 - n_{DBTO}}{n_{DBT}^0 - n_{DBT}}$$

Se procedió a calcular la selectividad de los catalizadores para la formación de las respectivas sulfonas de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, como se muestra en la **Gráfica 5.16**. Como se puede apreciar, la mayoría presenta un rango de selectividad entre 0.4 y 0.6. A pesar de ello, los catalizadores que convirtieron los reactivos completamente en sulfonas fueron V4W8 y Mo4/V2W8R.



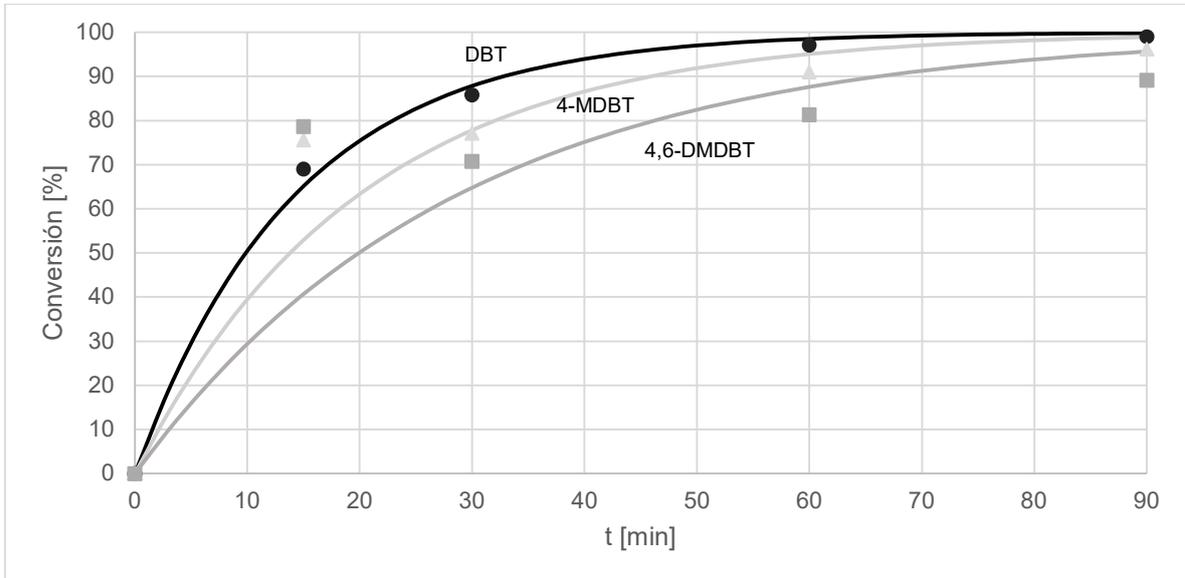
Gráfica 5.16. Selectividad de cada catalizador para la producción de sulfonas.

5.2.3. Pruebas de actividad catalítica a tres fases

Se realizaron pruebas de actividad catalítica a tres fases, donde la fase no polar representó la gasolina o el diésel y la fase polar al líquido de extracción. El sistema consistió en dos fases líquidas, la fase polar constituida por acetonitrilo y la fase no polar constituida por la mezcla reactiva, y una fase sólida, compuesta por el catalizador. Los catalizadores usados para estas pruebas fueron Mo8/V2W8R y Mo4/V4W8. En este caso, la mezcla reactiva fue compuesta por 1 g de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT disueltos en 1L de decano. Las condiciones de las reacciones fueron las mismas que en la sección anterior: temperatura constante de 60°C y a presión atmosférica en un reactor por lotes. Se tomaron muestras a los 15, 30, 60 y 90 minutos de cada fase líquida y se procedió a analizar por medio de yodometría y cromatografía de gases el avance de la reacción.

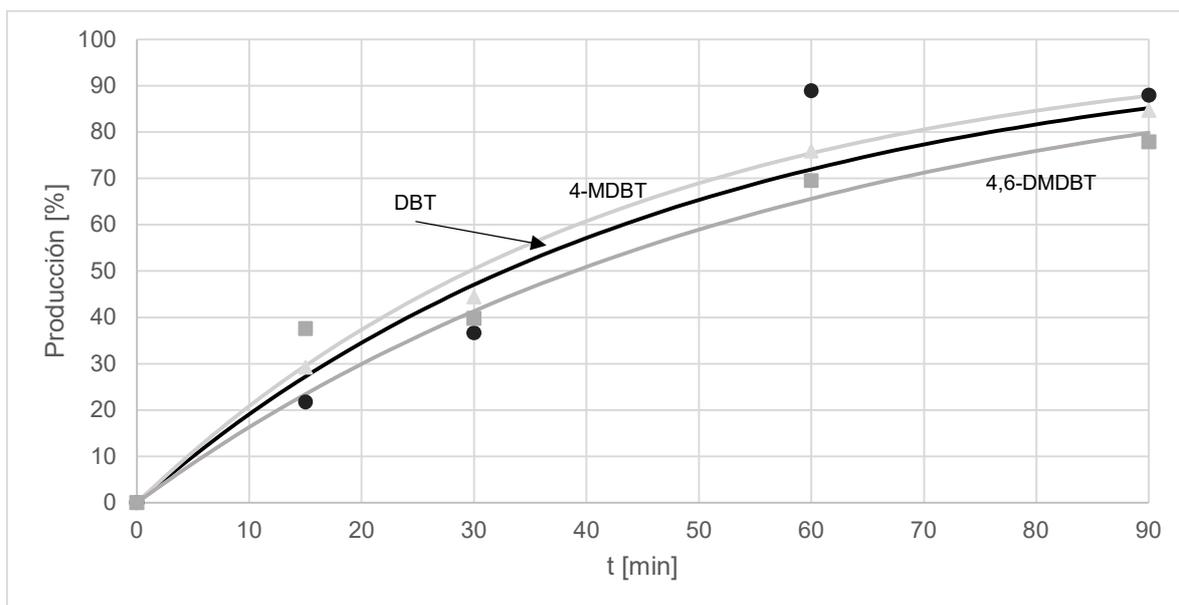
Nuevamente, se realizaron mediciones con el cromatógrafo de gases para cuantificar la conversión y producción de las especies en la reacción. Para esta serie de pruebas, se analizaron en el cromatógrafo de gases la fase polar y la fase no polar con el fin de darle seguimiento tanto al consumo de los DBT's como la producción de las sulfonas correspondientes.

Para la prueba correspondiente al Mo8/V2W8R, hubo una mayor conversión de DBT, seguida por el 4-MDBT y finalmente 4,6-DMDBT, siguiendo la misma tendencia que en las pruebas realizadas anteriormente. Sin embargo, al comparar la **Gráfica 5.17** con la **Gráfica 5.5**, se puede observar que para la primera la conversión de los reactivos ocurrió en un lapso mayor.



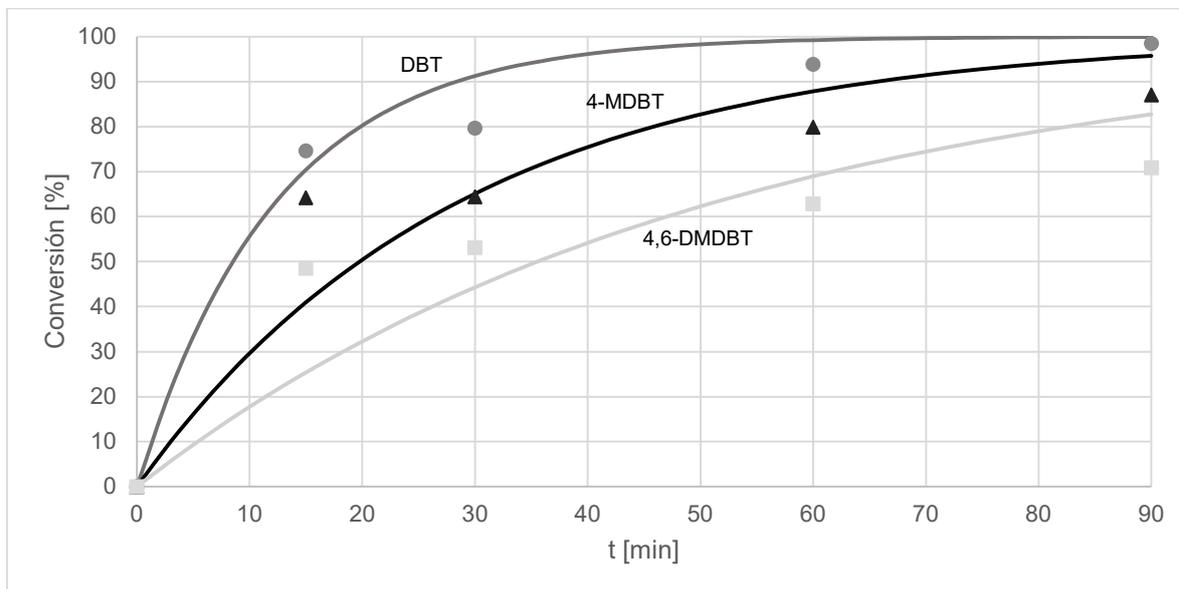
Gráfica 5.17. Conversión para Mo8/V2W8R en la reacción a tres fases.

En cuanto a la formación de los productos, en la **Gráfica 5.18** se aprecia que la producción de sulfonas fue considerablemente baja. Esto puede deberse a gran diversas causas, por ejemplo, que las sulfonas hayan permanecido adsorbidas a la superficie del catalizador.



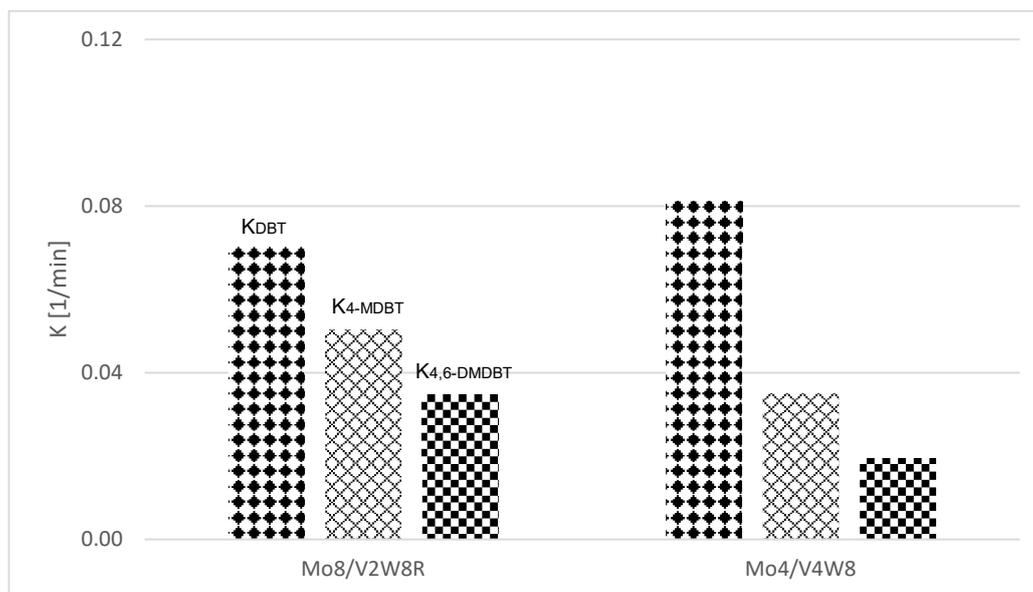
Gráfica 5.18. Producción de sulfonas con respecto al tiempo para Mo8/V2W8R.

Como se puede apreciar en la **Gráfica 5.19**, el único reactivo que alcanzó una conversión del 100% fue el DBT, mientras que el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT sólo llegaron a una conversión de 87% y 71%, respectivamente.



Gráfica 5.19. Conversión para Mo4/V4W8.

Al comparar las **Gráficas 5.17** y **5.19**, se puede observar que el catalizador que presentó una mayor conversión fue Mo8/V2W8R para 4-MDBT y 4,6-DMDBT.



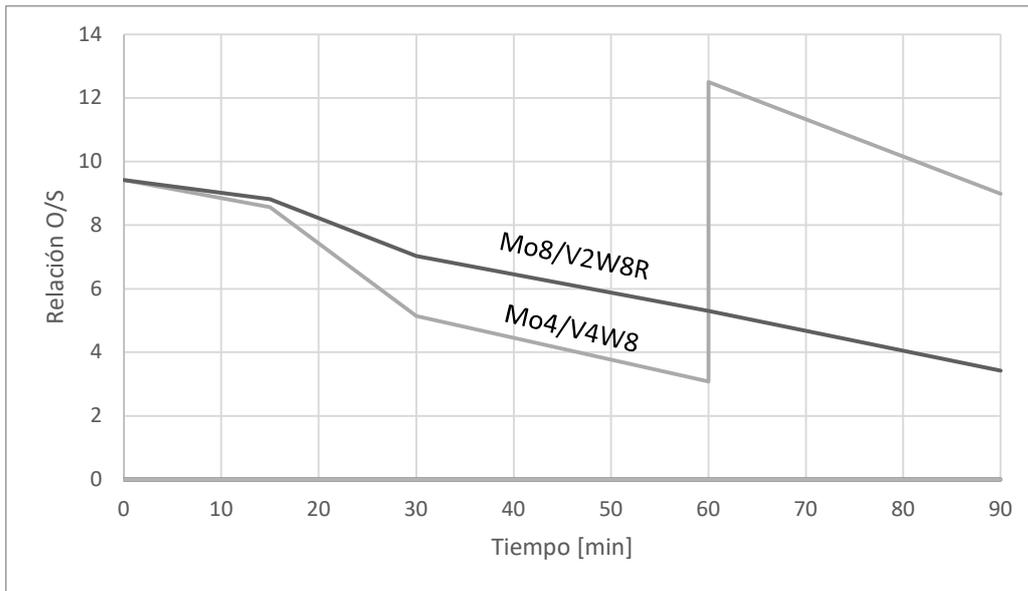
Gráfica 5.20. Constantes cinéticas de conversión para Mo8/V2W8R y Mo4/V4W8.

Finalmente, al comparar las constantes cinéticas de conversión reportadas en la **Gráfica 5.20**, se puede concluir que el catalizador que logró una mayor conversión de los reactivos en menor tiempo de los compuestos en general fue el Mo8/V4W8.

Cabe mencionar que, para estas dos pruebas, el cromatógrafo de gases no detectó DBT's en la fase polar ni sus respectivas sulfonas en la fase no polar. En otras palabras, debido a que la reacción se mantuvo en constante agitación, las sulfonas fueron extraídas de la fase no polar conforme fueron producidas.

Para medir el consumo del peróxido de esta reacción, la yodometría solamente fue hecha en la fase polar, ya que el peróxido de hidrógeno es miscible únicamente en esta fase.

Como se observa en la **Gráfica 5.21**, la reacción que consumió mayor cantidad de peróxido de hidrógeno fue la realizada con Mo8/V2W8R. Sin embargo, tanto en la prueba hecha con Mo8/V2W8R y con Mo4/V4W8, ninguna disminuyó la relación oxígeno-azufre a menos de 3:1.

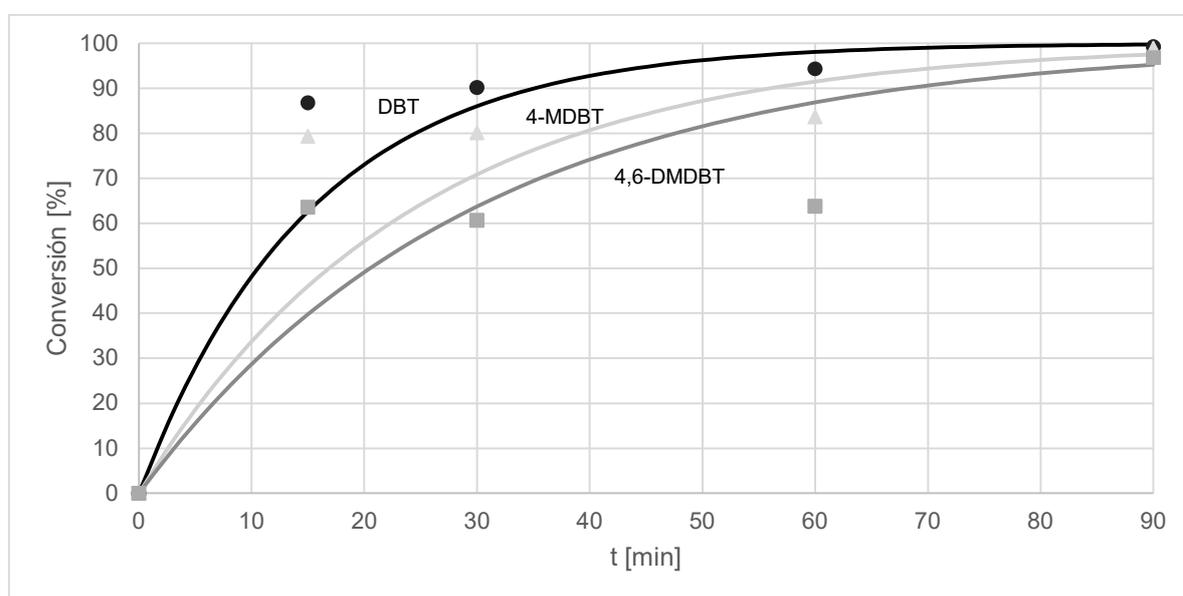


Gráfica 5.21. Relación oxígeno-azufre para Mo8/V2W8R y Mo4/V4W8 en las pruebas de actividad catalítica a tres fases.

5.2.4. Pruebas de añejamiento

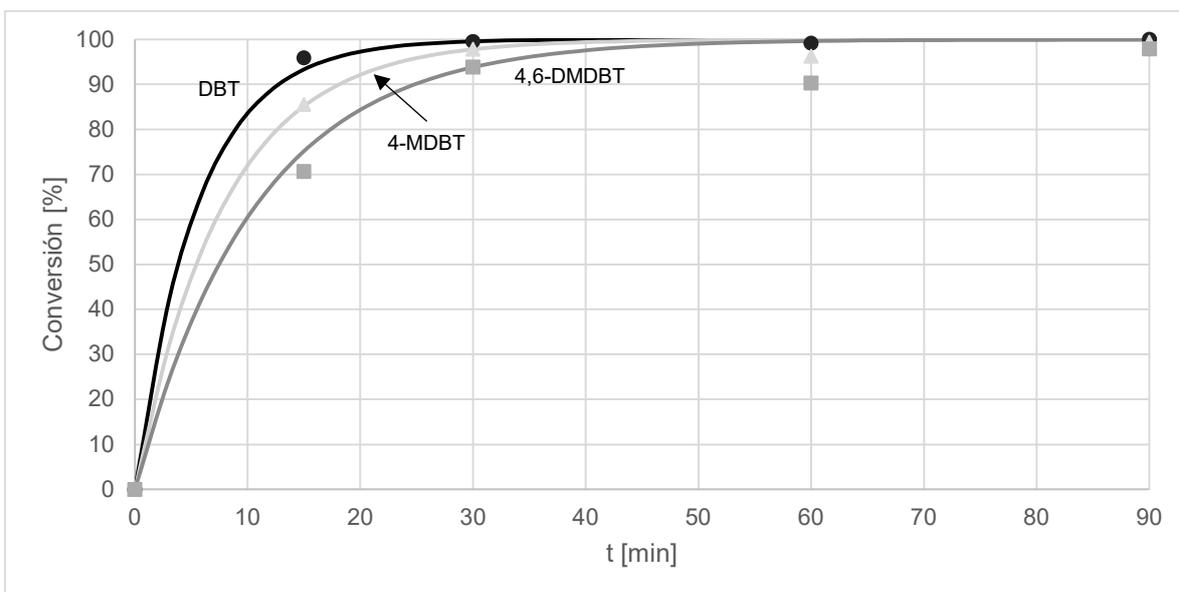
Se realizaron pruebas de añejamiento de dos catalizadores, Mo4/V4W8 y Mo8/V4W8, con el fin de observar la estabilidad del catalizador. Estas pruebas se realizaron en dos fases. Las condiciones de operación fueron iguales que en las secciones anteriores. El tiempo de añejamiento que se les dio a ambos catalizadores fue de aproximadamente 15 meses.

Como se puede notar en la **Gráfica 5.22**, los tres compuestos organoazufrados alcanzaron una conversión cercana al 100% al final de la prueba, siendo el DBT el que logró alcanzar una conversión completa.



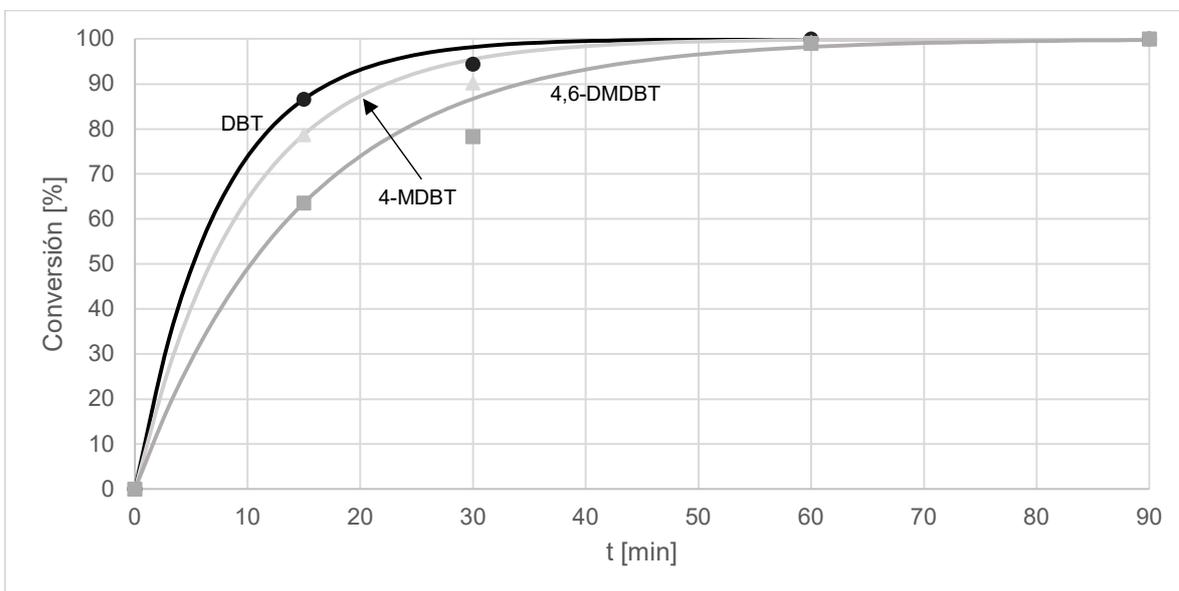
Gráfica 5.22. Conversión de los DBTs con respecto al tiempo con Mo4/V4W8 para la prueba de 15 meses después de la preparación del catalizador.

Al comparar las **Gráficas 5.22** y **5.23**, se puede apreciar que hubo una desactivación considerable del catalizador Mo8/V4W8.



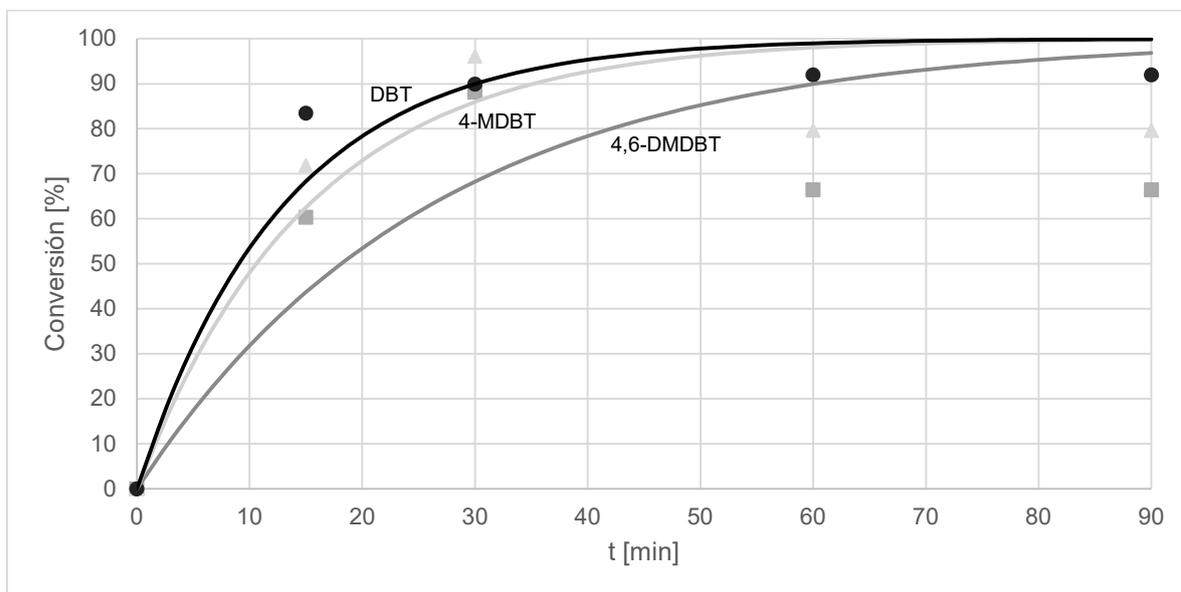
Gráfica 5.23. Conversión de los reactivos con respecto al tiempo con Mo4/V4W8 al momento de preparar el catalizador.

De igual manera, al observar la **Gráfica 5.24**, la conversión de cada uno de los reactivos no sólo alcanzó el 100%, sino que lo logró en un tiempo aproximado de una hora.



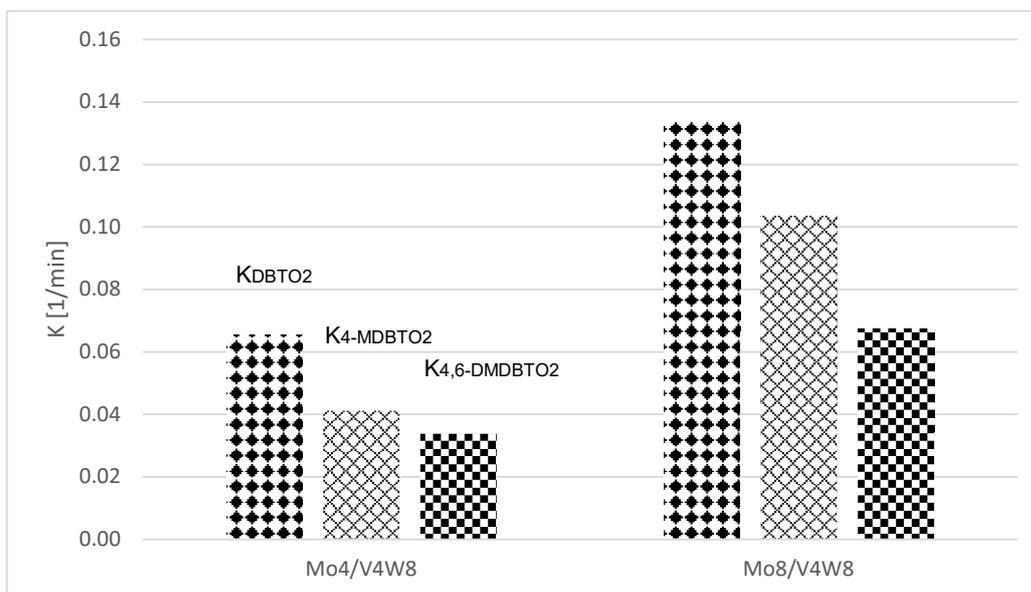
Gráfica 5.24. Conversión de los reactivos con respecto al tiempo con Mo8/V4W8 para la prueba de 15 meses después de la preparación del catalizador.

Para el Mo8/V4W8, no se observó un efecto similar a lo que ocurrió con las pruebas hechas con Mo4/V4W8. Al contrario, basándose en las **Gráficas 5.22 y 5.23**, se dedujo que el catalizador Mo8/V4W8 presentó una actividad catalítica similar tanto en la primera como en la segunda prueba.



Gráfica 5.25. Conversión de los reactivos con respecto al tiempo con Mo8/V4W8.

Por último, se hizo una comparación entre las constantes cinéticas calculadas para cada prueba y se exhiben en la **Gráfica 5.26**. Claramente se puede notar que las reacciones realizadas con el catalizador Mo8/V4W8 presentaron valores mucho más elevados para las constantes cinéticas, concluyendo que éste presentó de baja a nula desactivación.



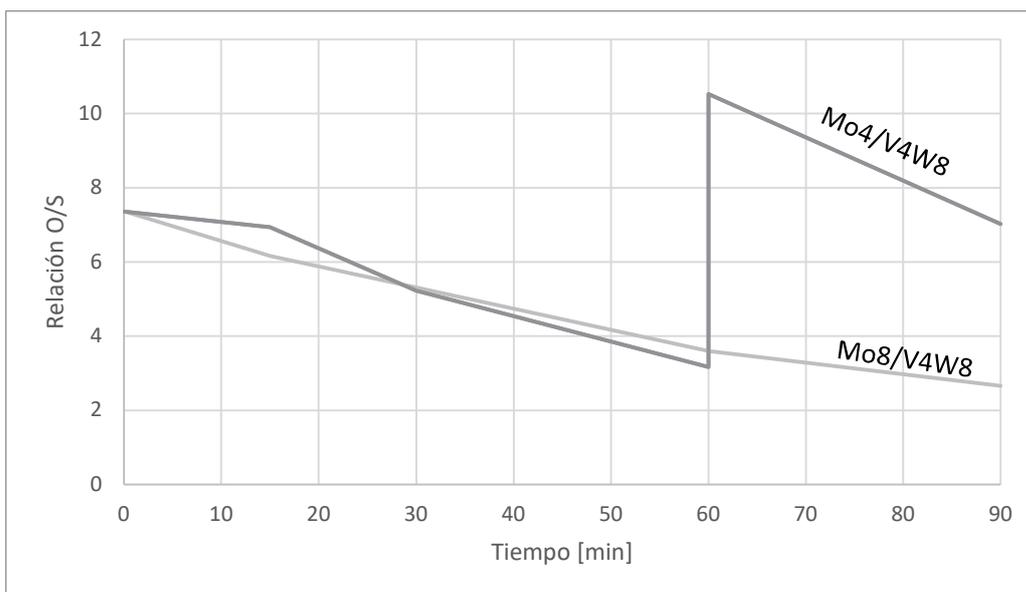
Gráfica 5.26. Constantes cinéticas de conversión para las pruebas con Mo4/V4W8 y Mo8/V4W8 después de 15 meses de preparación del catalizador.

El cambio en el valor numérico de las constantes cinéticas de conversión de Mo4/V4W8 y Mo8/V4W8 se expresó en la **Tabla 5.3**. La razón por la que el cambio expresado para Mo8/V4W8 es negativo es porque hubo un incremento aparente en la actividad del catalizador.

Tabla 5.3. Comparación de los valores de las constantes cinéticas de conversión para Mo4/V4W8 y Mo8/V4W8.

| | | Mo4/V4W8 | Mo8/V4W8 |
|-------------------------------------|-------------|----------|----------|
| Prueba recién preparados | K DBT | 0.1803 | 0.0766 |
| | K 4-MDBT | 0.1271 | 0.0654 |
| | K 4,6-DMDBT | 0.0928 | 0.0382 |
| Prueba de añejamiento | K DBT | 0.0656 | 0.1341 |
| | K 4-MDBT | 0.0411 | 0.1033 |
| | K 4,6-DMDBT | 0.0338 | 0.0673 |
| Disminución de actividad (%) | K DBT | 63.62 | -75.18 |
| | K 4-MDBT | 67.67 | -57.96 |
| | K 4,6-DMDBT | 63.58 | -75.95 |

Como se observa en la **Gráfica 5.27**, la prueba correspondiente a Mo4/V4W8 tuvo una tendencia a consumir mucho más agente oxidante que la de Mo8/V4W8. Esto puede ser observado en la pendiente, ya que la correspondiente para Mo4/V4W8 es la más pronunciada de las dos.



Gráfica 5.27. Relación oxígeno-azufre determinada para Mo4/V4W8 y Mo8/V4W8.

Finalmente, tomando como base las yodometrías reportadas en las **Gráficas 5.10 y 5.27**, la relación O/S tiende a disminuir con mayor rapidez en pruebas con catalizadores recién preparados. Es decir, hay un menor consumo del agente oxidante conforme se añeja el catalizador. Esto puede ser observado especialmente al comparar las dos pruebas realizadas con Mo8/V4W8, en donde se tuvo que añadir una vez peróxido de hidrógeno durante la primera prueba y ninguna adición para la segunda.

Finalmente, debido al efecto promotor que presentaron los catalizadores trimetálicos respecto a los bimetálicos, estos se adecuaron más a las especificaciones planteadas en la sección de objetivos. Por otra parte, a pesar de que hubo una desactivación considerable para Mo4/V4W8, la actividad de Mo8/V4W8 no sólo permaneció constante, sino que presentó un incremento de hasta un 70%.

Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron doce catalizadores, con una concentración constante de tungsteno y diferentes concentraciones de vanadio y molibdeno, con diferentes estados de oxidación para la oxidación de tres compuestos derivados del DBT en un reactor por lotes. Las condiciones de la reacción fueron de 60°C y presión atmosférica (Ciudad de México), utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

Una vez preparados los catalizadores, se procedió a realizar pruebas de caracterización de cada uno con el fin de cuantificar la carga de cada metal soportado en la alúmina. El TPR sirvió como herramienta tanto para medir la carga metálica como para convertir cada catalizador en uno parcialmente reducido. También, con base en los resultados del TPR, se determinó que los catalizadores sintetizados con molibdeno presentaron formaciones cristalinas octaédricas y tetraédricas. Como se mencionó en la sección de Antecedentes, las especies de Mo octaédrico tienen interacciones débiles con la alúmina, por lo que es probable la pérdida de esta fase activa por lixiviación.

La prueba de SEM-EDX proporcionó micrografías donde se muestra la carga y distribución superficial de cada metal en la superficie del soporte. Como se reportó en la sección de Resultados, el contenido superficial de tungsteno y vanadio calculado a partir de este método se asemejó mucho al valor nominal. Sin embargo, los resultados para el molibdeno duplicaron los valores nominales calculados desde un principio. La razón de esto puede ser a las fuertes interacciones entre el molibdeno y la alúmina previamente mencionadas, las cuales fomentan la distribución de este metal sobre la superficie.

Al comparar los resultados del TPR y SEM-EDX (**Tablas 5.1 y 5.2**), se observó que para ambas pruebas el valor porcentual de las cargas de vanadio y tungsteno fueron similares. No obstante, las cargas correspondientes al molibdeno fueron muy diferentes. Se infirió que esta diferencia se debió a las diferentes interacciones entre el molibdeno y la alúmina.

Para la ODS en dos fases, los catalizadores que fueron parcialmente reducidos presentaron actividades mayores en comparación de los oxidados, como única excepción la del V4W8, el cual disminuyó su actividad tras ser reducido. El catalizador que presentó la mayor actividad para las tres conversiones fue V2W8Mo8R, cuyos valores fueron de 0.1731 min⁻¹ para la reacción del DBT, 0.1469 min⁻¹ para la de 4-MDBT y 0.1319 min⁻¹ para la de 4,6-MDBT. Es por lo mismo que este catalizador cumple con el objetivo. Se presentó el efecto de sinergia en los catalizadores trimetálicos, demostrando ser todavía mayor al de los bimetálicos.

Al utilizar catalizadores a base de V, W y Mo, la selectividad de los catalizadores indicó que los compuestos dibenzotiofénicos presentan una tendencia hacia formar sus respectivas sulfonas bajo las condiciones de reacción. Los catalizadores que destacaron por una selectividad del 100% de conversión a sulfonas fueron V4W8 y Mo4/V2W8R, concluyendo que la selectividad no depende del estado de oxidación de los catalizadores utilizados, sino únicamente de los metales que los conforman. Asimismo, la carga metálica tampoco afectó la selectividad del catalizador.

Tanto los catalizadores bimetálicos como los trimetálicos presentaron un efecto sinérgico. Sin embargo, para los trimetálicos, este efecto fue mayor. Esto se asocia a que existen varias combinaciones de catalizadores individuales que fomentan este efecto, como lo son Mo-V, Mo-W y V-W. En el caso de los catalizadores con alta carga de vanadio, este efecto se vio reflejado todavía más a comparación de los de baja carga. A pesar de ello, no ocurrió lo mismo con el molibdeno. Considerando nuevamente la formación de especies octaédricas en cargas mayores de molibdeno, estas probablemente fueron las responsables de inhibir ligeramente el efecto sinérgico.

Las pruebas realizadas a tres fases demostraron con éxito la extracción de los compuestos organoazufrados del decano al acetonitrilo. Mo8/V2W8R presentó mejores resultados, teniendo mayores constantes cinéticas de conversión para 4-MDBT y 4,6-MDBT. Basándose en los resultados de otras pruebas experimentales, esto se debió al efecto sinérgico que tuvieron el Mo, V y W, sumándose a su estado de oxidación. Se infirió que parte de las sulfonas producidas quedaron adsorbidas a la superficie libre del soporte del catalizador, explicando así las bajas mediciones de producción al momento de realizar el análisis de resultados.

El almacenamiento prolongado afecta la actividad de los catalizadores. Como se mencionó en la sección de las pruebas de añejamiento, la actividad de Mo4/V4W8 disminuyó hasta un 65% en promedio para cada una de las reacciones estudiadas tras haber sido almacenado por 15 meses. Sin embargo, su contraejemplo fue Mo8/V4W8, cuya actividad presentó un incremento promedio de 70% para cada reacción de oxidación.

Referencias

- Adkins, H. & Connor, R. (1932) Hydrogenolysis of oxygenated organic compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 12, pp. 4678–4690.
- Allen, A. E. & MacMillan D. W. C. (2012). Synergistic catalysis: A powerful synthetic strategy for new reaction development. *Chemical Science*, Vol. 3, pp. 633-658.
- Álvarez Amparán, M.A. (2016) Catalizadores a base de Mo y V para la desulfuración oxidativa de benzotiofenos con peróxido de hidrógeno o *tert*-butil hidroperóxido (Tesis). UNAM, México.
- Álvarez-Amparán, M. A., Rodríguez-Gomeztagle J. & Cedeño-Caero, L. (2015). Efecto del método de preparación de catalizadores de MoO₃/Al₂O₃ para la desulfuración oxidativa de un diésel modelo. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*. 28(2), 40-47.
- Alvarez-Amparán, M.A. & Cedeño-Caero, L. (2016). MoOx-VOx based catalysts for the oxidative desulfurization of refractory compounds: Influence of MoOx-VOx interaction on the catalytic performance. *Catalysis Today*, 282, pp. 133-139. 1,
- Álvarez-Amparán, M.A., Cedeño-Caero, L. & Rodríguez-Gomeztagle, J. (2015). Efecto del método de preparación de catalizadores de MoO₃/Al₂O₃ para la desulfuración oxidativa de un diésel modelo. *Superficies y Vacío*, Vol. 28(2), pp. 40-47.
- Atteberry, J. (2017). How scanning electron microscopes work. 27/05/2018, de How Stuff Works Sitio web: <https://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope.htm/printable>
- Babich, I. V., Moulijin, J. A. (2003) Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, Vol. 82, pp. 607-631.
- Bartholomew, C.H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis*, Vol. 212, pp. 17-60.
- Cárdenas Guerra, J. C., López Arenas, T., Lobo Oehmichen, R. & Pérez Cisneros, E. S. (2009). A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: Multiplicity and operation aspects. *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 34, pp. 196-209.
- Castillo Márquez, M.J. (2017). Estudio del efecto del contenido de V en catalizadores bimetálicos de WVOx/Alúmina para la ODS. (tesis de licenciatura en Ingeniería Química). UNAM, Facultad de Química, México.
- Cedeño Caero, L., Hernández, E., Murrieta, F. & Pedraza, F. (2005a). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I.

Study of the operation conditions with vanadium oxide-based catalyst. *Catalysis Today*, 107-108, pp. 564-569.

- Cedeño-Caero, L. & Gómez-Bernal, H. (2006a). Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos del diésel. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 5, pp. 269-277.
- Cedeño-Caero, L., Gómez-Bernal, H. & Navarro-Amador, F.F. (2006b). Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diésel y turbosina, con catalizadores de V₂O₅ soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 5, pp. 293-300.
- Cedeño-Caero, L., Gómez-Díaz, M., Martínez-Abarca, E. & Pedraza-Archila, F. (2005b). Desulfuración de organoazufrados presentes en diésel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de Cobre Soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 4, pp. 241-252.
- Cedeño-Caero, L., Mireles, E., Viveros, O. & Zanella, R. (2007). Desulfuración oxidativa de organoazufrados con catalizadores de oro y plata soportados en óxido de titanio. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 6, pp. 147-156.
- de la Macorra García, C., Brizard, A., Rincón Arévalo, P. & Nieves Sánchez, R. (2004). Estudio cinético de la descomposición del peróxido de hidrógeno en condiciones de extrema alcalinidad. *Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente*, Vol. II, pp. 4-16.
- de la Paz, C., Muñoz, A., Burgos, E. & Rodríguez, J. E. (octubre 1999). HDS: Simulador del reactor de hidrosulfuración de naftas. *Revista de la Sociedad Química de México*, Vol. 43, pp. 149-154.
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K. & Turek, T. (2003). *Heterogeneous catalysis and solid catalysts*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.
- Ebner, J. R. (1991). Key structure-activity relationships in the vanadium-phosphorus oxide catalyst system. En *Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis* (pp. 31-42). St. Louis, Missouri: *Studies in Surface Science and Catalysis*.
- Forzatti, P. & Lietti, L. (1999). Catalyst deactivation. *Catalysis Today*, Vol. 52, 165-181.
- Gomez, B.H. y Cedeño, C.L. (2005). Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, A28.
- Gray, K. A., Mrachko, G. T. & Squires, C. H. (2003). Biodesulfurization of fossil fuels. *Current Opinion in Microbiology*, Vol. 6, pp. 229-235.
- Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.

- Hensen, E. J. M. (2000). Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven DOI: 10.6100/IR531900
- Hoyle, C.R. et al. (2016). Aqueous phase oxidation of sulphur dioxide by ozone in cloud droplets. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, pp. 1693-1712.
- López Luna, M. (2015). Estudio del efecto de la relación V-Mo en catalizadores para ODS. (tesis de licenciatura en Ingeniería Química). UNAM, Facultad de Química, México.
- Magg, N., Immaraporn, B., Giorgi, J. B., Schroeder, T., Bäumer, M., Döbler, J., Freund, H. J. (2004). Vibrational spectra of alumina- and silica-supported vanadia revisited: An experimental and theoretical model catalyst study. *Journal of Catalysis*, 226, pp. 88-100.
- Mei, H., Mei, B. W. & Yen, T. F. (2002). A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. *Fuel*, 82, pp. 405-414.
- Monticello, D. J. (2000) Biodesulfurization and the upgrading of petroleum distillates. *Current Opinion in Biotechnology*, 11, pp. 540-546.
- SEMARNAT. (30/01/2018). NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Diario Oficial.
- SEMARNAT. (30/11/2009). Manifestación de Impacto Ambiental: Planta Hidrodesulfuradora de Naftas U-300 Refinería "Francisco I. Madero". SINAT SEMARNAT.
- Settle, F. (1997). Chapter 8 Gas Chromatography. En *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry* (pp. 128-140). Estados Unidos: Prentice Hall.
- Speight, J. G. (2006). *The chemistry and technology of petroleum*. Laramie, Wyoming, Estados Unidos: CRC Press.
- Taylor, H. S. (1925). *A theory of the catalytic surface*. The Royal Society Publishing, 108.
- Vázquez Mendoza, J.L. (2016) Estudio de la desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos con catalizadores bimetálicos de W y Mo. (tesis de licenciatura en Ingeniería Química). UNAM, Facultad de Química, México.
- Zhang, S., Zhang, Q., Zhang & Z. C. (2003). Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 614-622.

Anexos

Anexo A. Cálculos utilizados para preparar las impregnaciones de las sales metálicas

Preparación de disolución de MVA (Metavanadato de amonio) marca Sigma-Aldrich en 6 g de γ - Al_2O_3 marca Gilder



Vanadio al 2%

Para realizar el cálculo de una impregnación de vanadio al 2% m/m se considera una cantidad x de vanadio en un peso total (x más los gramos del soporte en el que se impregnará):

$$\frac{x\text{gV}}{x\text{gV} + 6\text{gAl}_2\text{O}_3} = 0.02$$

Una vez calculados los gramos de vanadio puro necesarios para hacer la impregnación, se procede a calcular la cantidad de sal precursora necesaria para conseguir esta cantidad de vanadio en el sistema.

$$0.1224 \text{ gV} \left(\frac{1 \text{ mol V}}{50.9415 \text{ gV}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MVA}}{1 \text{ mol V}} \right) \left(\frac{116.98 \text{ gMVA}}{1 \text{ mol MVA}} \right) \left(\frac{100}{99} \right)$$

0.2839g de MVA al 99% marca Sigma – Aldrich

Vanadio al 4%

Para evaluar la cantidad necesaria de vanadio para conseguir un porcentaje de 4% m/m de vanadio en un soporte de alúmina se sigue el mismo procedimiento previamente mencionado para un porcentaje de 2% de vanadio.

$$\frac{x\text{gV}}{x\text{gV} + 6\text{gAl}_2\text{O}_3} = 0.04$$

$$0.25 \text{ gV} \left(\frac{1 \text{ mol V}}{50.9415 \text{ gV}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MVA}}{1 \text{ mol V}} \right) \left(\frac{116.98 \text{ gMVA}}{1 \text{ mol MVA}} \right) \left(\frac{100}{99} \right)$$

0.5799 g de MVA al 99% marca Sigma – Aldrich

Preparación de disolución de MWA (Metatungstato de amonio) marca Sigma-Aldrich en 6 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ marca Gilder



Tungsteno al 8%

El cálculo de la cantidad del tungsteno necesario para el catalizador es similar a la del vanadio. Primero se despeja la masa necesaria de tungsteno necesaria para conseguir una concentración de 8%:

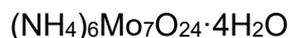
$$\frac{x\text{gW}}{x\text{gW} + 6\text{gAl}_2\text{O}_3} = 0.08$$

Posteriormente, se calcula la cantidad de sal precursora necesaria para conseguir esta masa de tungsteno:

$$0.5217\text{gW} \left(\frac{1 \text{ mol W}}{183.85\text{gW}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MWA}}{12 \text{ mol W}} \right) \left(\frac{2956.30\text{gMWA}}{1 \text{ mol MWA}} \right) \left(\frac{100}{89.1146} \right)$$

0.7845g de MWA al 89.1146% marca Sigma – Aldrich

Preparación de disolución de HMoA (Heptamolibdato de amonio) marca Sigma-Aldrich en 6 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ marca Gilder



Relación molar de molibdeno y tungsteno de 2:1

A diferencia de los otros metales, el contenido del molibdeno en el catalizador se calculó en función de la cantidad de moles de tungsteno. Para empezar, se consideró una relación 2 a 1 de molibdeno y tungsteno, respectivamente. De acuerdo con esta relación se procedió a calcular el porcentaje m/m de molibdeno:

$$2 \frac{\text{mol Mo}}{\text{mol W}} = \frac{x\% \frac{\text{g Mo}}{\text{g Totales}}}{8\% \frac{\text{g W}}{\text{g Totales}}} \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 \text{ g Mo}} \right) \left(\frac{183.85 \text{ g W}}{1 \text{ mol W}} \right)$$

$$x\% \frac{\text{g Mo}}{\text{g Totales}} = 8.35\%$$

Una vez obtenido el porcentaje de molibdeno, se obtiene la masa necesaria de molibdeno de acuerdo con siguiente procedimiento:

$$\frac{xg\text{Mo}}{xg\text{Mo} + 2g\text{cat. bimet.}} = 0.0835$$

Para el cálculo de la masa necesaria de la sal precursora:

$$0.1822g\text{Mo} \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94g\text{Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMoA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1235.86g\text{HMoA}}{1 \text{ mol HMoA}} \right) \left(\frac{100}{82} \right)$$

0.4089g de HMoA al 82% marca Sigma – Aldrich

Relación molar de molibdeno y tungsteno de 1:1

Para la segunda relación molar entre el molibdeno y el tungsteno se sigue un procedimiento similar al anterior. Se comienza por obtener el porcentaje m/m que hay en dicha relación:

$$1 \frac{\text{mol Mo}}{\text{mol W}} = \frac{x\% \frac{g \text{ Mo}}{g \text{ Totales}}}{8\% \frac{g \text{ W}}{g \text{ Totales}}} \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 \text{ g Mo}} \right) \left(\frac{183.85 \text{ g W}}{1 \text{ mol W}} \right)$$

$$x\% \frac{g \text{ Mo}}{g \text{ Totales}} = 4.17\%$$

Una vez calculado este porcentaje, se calculan los gramos necesarios de molibdeno y de su respectiva sal:

$$\frac{xg\text{Mo}}{xg\text{Mo} + 2g\text{cat. bimet.}} = 0.0417$$

$$0.0870g\text{Mo} \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94g\text{Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMoA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1235.86g\text{HMoA}}{1 \text{ mol HMoA}} \right) \left(\frac{100}{82} \right)$$

0.1952g de HMoA al 82% marca Sigma – Aldrich

Anexo B. Análisis estadístico del cromatógrafo de gases.

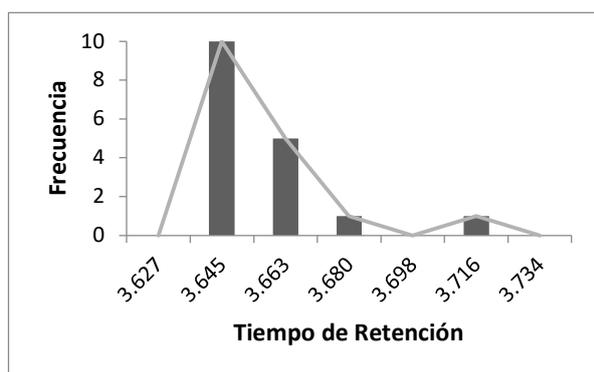
Para determinar la incertidumbre del cromatógrafo de gases, se efectuó un análisis estadístico de las mediciones hechas con el mismo. Como se observa en la **Tabla A.1**, los datos correspondientes al tiempo de retención fueron homogéneos, es decir, se mantuvieron cercanos al promedio. Sin embargo, la variabilidad del área indicó una mayor dispersión de los datos.

Tabla A.1. Promedio y varianza del tiempo de retención y área de los compuestos que conforman la mezcla reactiva para las pruebas de actividad catalítica a dos fases.

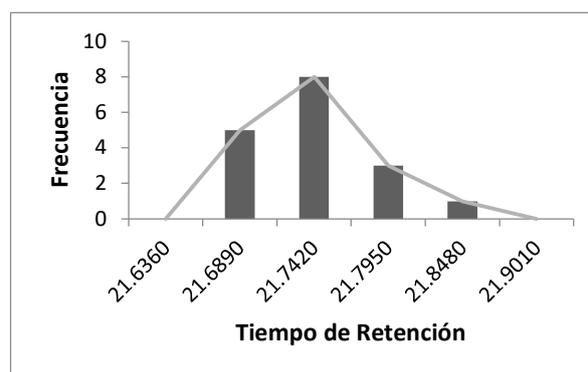
| Compuesto | Tiempo de Retención promedio [min] | σ^2 | Área Promedio | σ^2 |
|--------------|------------------------------------|------------|---------------|------------|
| Acetonitrilo | 3.646 | 0.02 | 7829942 | 723800 |
| DBT | 21.719 | 0.05 | 23037 | 6025 |
| 4-MDBT | 24.954 | 0.06 | 23709 | 5968 |
| 4,6-DMDBT | 28.980 | 0.07 | 23088 | 6012 |

En la **Gráfica A.1** se presentaron los histogramas con polígonos de frecuencia para los tiempos de retención reportados por el cromatógrafo de gases. Los ajustes para los compuestos derivados del DBT fueron adecuados, presentando valores comunes de tiempo de retención de 21.742 para el DBT, 24.974 para el 4-MDBT y 28.995 para el 4,6-DMDBT. No obstante, el ajuste para el histograma del acetonitrilo fue deficiente, ya que presentó una asimetría hacia la derecha. Esta deficiencia puede relacionarse a que hubo una mayor frecuencia de datos en 3.645.

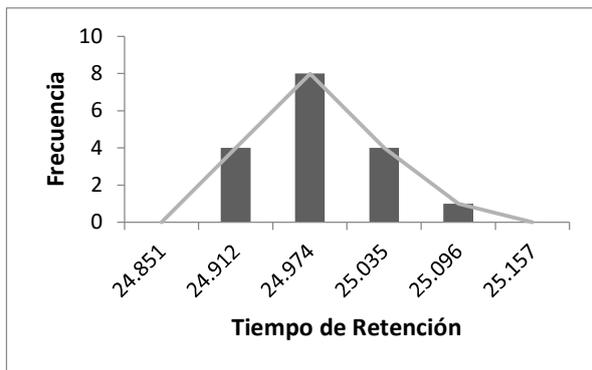
Tiempo de retención



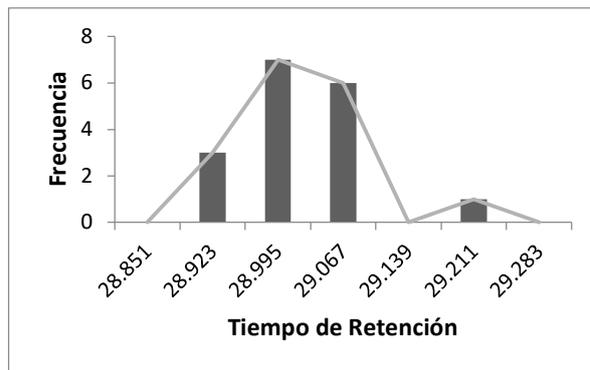
Acetonitrilo



DBT



4-MDBT

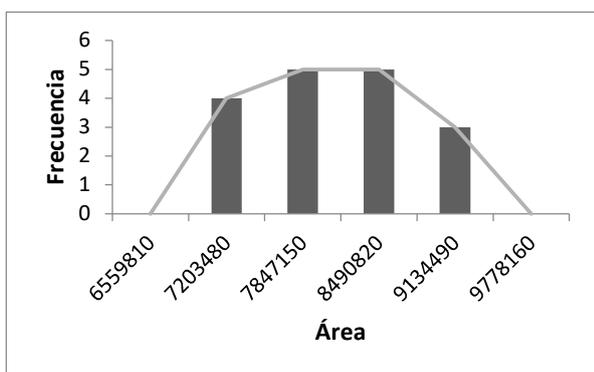


4,6-DMDBT

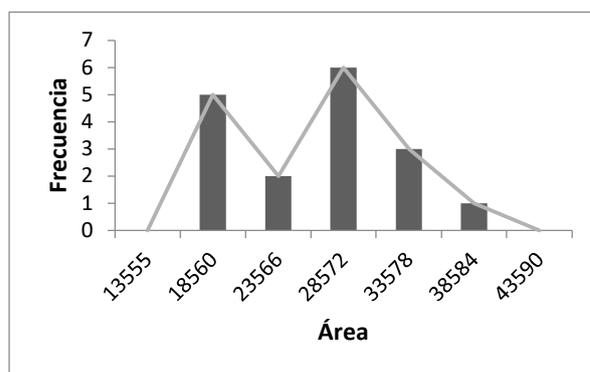
Gráfica A.1. Histogramas con polígonos de frecuencia para los tiempos de retención de los componentes de la mezcla reactiva.

En la **Gráfica A.2** se presentaron los histogramas con polígonos de frecuencia para las áreas reportadas por el cromatógrafo de gases. Los ajustes para los compuestos derivados del DBT fueron ligeramente asimétricos, presentando valores comunes para las áreas de 28 572 para el DBT, 29 428 para el 4-MDBT y 29 030 para el 4,6-DMDBT. El ajuste para el histograma del acetonitrilo fue adecuado a comparación del de tiempo de retención, presentó una mayor frecuencia de datos en 8 490 820.

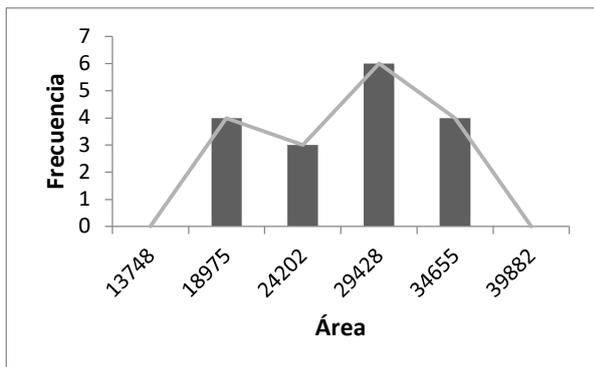
Áreas



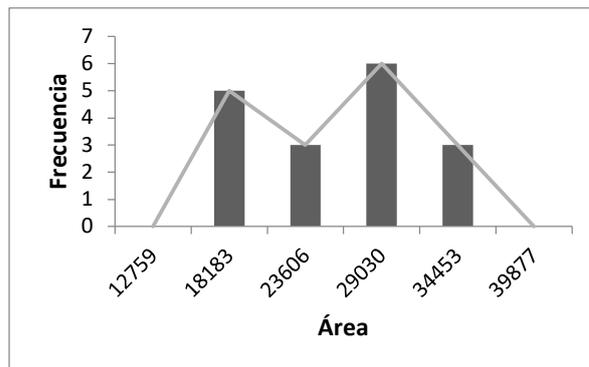
Acetonitrilo



DBT



4-MDBT



4,6-DMDBT

Gráfica A.2. Histogramas con polígonos de frecuencia para las áreas de los componentes de la mezcla reactiva.

Anexo C. Análisis TPR.

El factor de reducción se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$F_{\text{Red}} = \frac{\text{mol H}_2}{\text{ATPR (Ag}_2\text{O)}}$$

$$F_{\text{Red}} = \frac{\text{mol H}_2}{\text{ATPR (V}_2\text{O}_5)}$$

Donde la cantidad de hidrógeno se calcula a partir de la siguiente manera:

$$\text{mol H}_2 = \frac{\text{gramos iniciales de Ag}_2\text{O}}{\text{Peso Molecular de Ag}_2\text{O}}$$

$$\text{mol H}_2 = \frac{\text{gramos iniciales de V}_2\text{O}_5}{\text{Peso Molecular de V}_2\text{O}_5}$$

Sustituyendo por los valores obtenidos experimentalmente:

$$\text{mol H}_2 = \frac{0.0310 \text{ g Ag}_2\text{O}}{231.64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$\text{mol H}_2 = \frac{0.0470 \text{ g V}_2\text{O}_5}{181.88 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$\text{mol H}_2 = 1.34 * 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

$$\text{mol H}_2 = 5.17 * 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

$$F_{\text{Red}} = \frac{1.34 * 10^{-4} \text{ mol H}_2}{0.0965 \text{ V}^\circ\text{C}}$$

$$F_{\text{Red}} = \frac{5.17 * 10^{-4} \text{ mol H}_2}{0.33975 \text{ V}^\circ\text{C}}$$

$$F_{\text{Red}} = 1.39 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{V}^\circ\text{C}}$$

$$F_{\text{Red}} = 1.52 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{V}^\circ\text{C}}$$

Catalizador V4W8

Utilizando el Factor de Reducción obtenido para la reacción del pentóxido de vanadio y el área bajo la curva correspondiente a V4W8 en la **Gráfica 5.2**, se calcularon los moles de hidrógeno utilizados en la reducción del vanadio de la siguiente manera:

$$\text{mol H}_2 = F_{\text{red}} * \text{ATPR}$$

$$n \text{ H}_2 = \left(1.52 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{V}^\circ\text{C}}\right) (0.1070 \text{ V}^\circ\text{C}) = 1.63 * 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

Calculando la cantidad de V_2O_5 en la muestra:

$$n \text{ V}_2\text{O}_5 = 1.63 * 10^{-4} \text{ mol H}_2 \left(\frac{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5}{2 \text{ mol H}_2}\right) = 8.14 * 10^{-5} \text{ mol V}_2\text{O}_5$$

Una vez obtenida la cantidad de V_2O_5 , se calculó la masa de vanadio elemental a partir del siguiente procedimiento:

$$8.14 * 10^{-5} \text{ mol V}_2\text{O}_5 \left(\frac{2 \text{ mol V}}{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5}\right) \left(\frac{50.94 \text{ g V}}{1 \text{ mol V}}\right) = 0.0083 \text{ g V}$$

Calculando el porcentaje en masa contenido en la muestra:

$$100 * \frac{0.0083 \text{ g V}}{0.2503 \text{ g cat}} = 3.31\% \text{ de vanadio soportado}$$

Catalizador Mo4/V4W8

Utilizando el Factor de Reducción obtenido para la reacción del pentóxido de vanadio, se calculó el número de moles de hidrógeno utilizados en la reducción del vanadio de la siguiente manera. Se estableció que el primer pico del termograma pertenece al pentóxido de vanadio, puesto a que existe una referencia previa que lo respalda.

$$n \text{ H}_2 = \left(1.52 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{V}^\circ\text{C}}\right) (0.11145 \text{ V}^\circ\text{C}) = 1.70 * 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

Calculando la cantidad de V_2O_5 en el soporte:

$$n \text{ V}_2\text{O}_5 = 1.70 * 10^{-4} \text{ mol H}_2 \left(\frac{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5}{2 \text{ mol H}_2}\right) = 8.5 * 10^{-5} \text{ mol V}_2\text{O}_5$$

Determinando la masa y el porcentaje masa de vanadio elemental en la muestra:

$$8.5 * 10^{-5} \text{ mol V}_2\text{O}_5 \left(\frac{2 \text{ mol V}}{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5}\right) \left(\frac{50.94 \text{ g V}}{1 \text{ mol V}}\right) = 0.0087 \text{ g V}$$

$$100 * \frac{0.0087 \text{ g V}}{0.2509 \text{ g cat}} = 3.45\% \text{ de vanadio soportado}$$

El tratamiento de datos para el óxido de molibdeno es similar a la del vanadio:

$$\text{mol H}_2 = F_{\text{red}} * \text{ATPR}$$

$$n \text{ H}_2 = \left(1.52 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{V}^\circ\text{C}}\right) (0.0186 \text{ V}^\circ\text{C}) = 2.83 * 10^{-5} \text{ mol H}_2$$

Calculando la cantidad de MoO_3 en el soporte:

$$n \text{ MoO}_3 = 2.83 * 10^{-5} \text{ mol H}_2 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{3 \text{ mol H}_2}\right) = 9.43 * 10^{-6} \text{ mol MoO}_3$$

Determinando la masa y el porcentaje masa de molibdeno elemental en la muestra:

$$9.43 * 10^{-6} \text{ mol MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3}\right) \left(\frac{95.94 \text{ g Mo}}{1 \text{ mol Mo}}\right) = 0.0009 \text{ g Mo}$$

$$100 * \frac{0.0009 \text{ g Mo}}{0.2509 \text{ g cat}} = 0.36\% \text{ de molibdeno soportado}$$

Catalizador Mo8/V4W8

Utilizando el Factor de Reducción obtenido para la reacción del óxido de plata, se calculó el número de moles de hidrógeno utilizados en la reducción del vanadio de la siguiente manera.

$$\text{mol H}_2 = F_{\text{red}} * \text{ATPR}$$

$$n \text{ H}_2 = \left(1.52 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{V}^\circ\text{C}} \right) (0.1000 \text{V}^\circ\text{C}) = 1.52 * 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

Calculando la cantidad de V_2O_5 en el soporte:

$$n \text{ V}_2\text{O}_5 = 1.52 * 10^{-4} \text{ mol H}_2 \left(\frac{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5}{2 \text{ mol H}_2} \right) = 7.61 * 10^{-5} \text{ mol V}_2\text{O}_5$$

Determinando la masa y el porcentaje masa de vanadio elemental en la muestra:

$$7.61 * 10^{-5} \text{ mol V}_2\text{O}_5 \left(\frac{2 \text{ mol V}}{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5} \right) \left(\frac{50.94 \text{ g V}}{1 \text{ mol V}} \right) = 0.0077 \text{ g V}$$

$$100 * \frac{0.0087 \text{ g V}}{0.2523 \text{ g cat}} = 3.07\% \text{ de vanadio soportado}$$

El tratamiento de datos para el óxido de molibdeno es similar a la del vanadio:

$$\text{mol H}_2 = F_{\text{red}} * \text{ATPR}$$

$$n \text{ H}_2 = \left(1.52 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{V}^\circ\text{C}} \right) (0.1095 \text{V}^\circ\text{C}) = 1.67 * 10^{-5} \text{ mol H}_2$$

Calculando la cantidad de MoO_3 en el soporte:

$$n \text{ MoO}_3 = 1.67 * 10^{-5} \text{ mol H}_2 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{3 \text{ mol H}_2} \right) = 5.55 * 10^{-5} \text{ mol MoO}_3$$

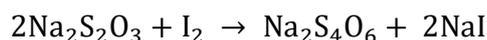
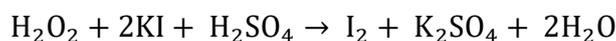
Determinando la masa y el porcentaje masa de molibdeno elemental en la muestra:

$$5.55 * 10^{-5} \text{ mol MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{95.94 \text{ g Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \right) = 0.0107 \text{ g Mo}$$

$$100 * \frac{0.0107 \text{ g Mo}}{0.2523 \text{ g cat}} = 4.22\% \text{ de molibdeno soportado}$$

Anexo D. Determinación de H₂O₂ por yodometría

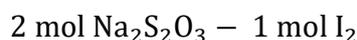
Las reacciones involucradas en la yodometría son las siguientes, considerando que la primera reacción se llevó a cabo en medio ácido:



Se determinó la cantidad de tiosulfato de sodio utilizado por titulación

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

A partir del número de moles del tiosulfato de sodio y de la relación estequiométrica que tiene con el yodo, se obtiene la cantidad de yodo en el sistema



Con este dato, se procedió a realizar el cálculo del peróxido de hidrógeno presente en cada muestra.

Por otro lado, se calculó el número de moles de los DBT's presentes al inicio de la reacción

$$n_{DBT} = \frac{PM_{DBT}}{m_{DBT}}$$

$$n_{4-MD} = \frac{PM_{4-MDB}}{m_{4-MDB}}$$

$$n_{4,6-DMD} = \frac{PM_{4,6-DMDBT}}{m_{4,6-DMDBT}}$$

Una vez obtenido el número de moles de peróxido de hidrógeno y de DBT's se procedió a calcular la relación molar oxígeno-azufre, considerando que hay un mol de azufre por mol de DBT.

$$O/S = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{\sum n_{\text{DBT}'s}}$$