



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

“REACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE Cu-V Y Bi-V  
SOPORTADOS EN OXIDO DE TITANIO, PARA LA OXIDACION  
DE COMPUESTOS DE AZUFRE PRESENTES EN EL DIESEL”

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL**  
P R E S E N T A :  
**LUIS ALBERTO ESCOBAR SAUCEDO**

ASESORES: DR. LUIS CEDEÑO CAERO  
DR. LUIS FRANCISCO PEDRAZA ARCHILA



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.

## DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

### A DIOS:

Toda la felicidad y los beneficios que he recibido en mi vida te los debo sin duda alguna a ti Dios. No ha habido ocasión en que no estés conmigo. Gracias Dios mío por estar aquí siempre.

### A MI PADRE:

Qué puedo decirte, sino mil gracias por ser el mejor ejemplo que he podido tener. Te lo he dicho y lo repito eres el mejor padre que existe en el mundo. No puedo expresar aquí mismo todo lo que siento por ti, así es que solamente digo GRACIAS. Este trabajo es tuyo. Te amo.

### A MI MADRE:

A ti te doy gracias por todos tus cuidados y porque siempre creíste en mí. Eres la mejor mujer que conozco. Te dedico este trabajo porque es algo que sin tus exigencias y tu disciplina no hubiera podido ser. Te amo.

### A MIS HERMANOS:

Sandra y Alejandro por ser un aliciente de superación día a día para poder ser un ejemplo para ustedes. Son los mejores hermanos que puedo tener. Los quiero mucho

### A NORMA:

A ti amor, gracias por todo tu apoyo y tu confianza. Por ser el aliento que me da ánimo para seguir siempre adelante y por tus consejos, gracias. Gracias por ser parte de este momento. Eres la mujer de mi vida. Te amo.

### A MIS AMIGOS:

Arturo, Ana Isabel, Carmen, Christian Leonel, Daniel, Marco Antonio, Patricia, Salvador y Yajaziel por estar a mi lado y darme su apoyo a su manera para poder realizar este objetivo.  
Gracias a todos.



ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION	iii
2. ANTECEDENTES	
2.1 Desarrollo de Catalizadores	1
2.2 Fenómeno Catalítico	5
2.3 El Petróleo y su Refinación	9
2.4 Procesos Catalíticos del Petróleo	14
2.5 La Catálisis y el Petróleo	16
2.6 La Desulfuración Oxidativa	19
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1 Síntesis de Catalizadores	24
3.2 Caracterización fisicoquímica de catalizadores	27
3.3 Evaluación Catalítica	28
4. RESULTADOS Y DISCUSION	32
4.1 Catalizadores Monometálicos Vanadio y Bismuto	35



## INDICE

---

---

4.2 Catalizadores bimetálicos Serie V-Bi	41
4.3 Catalizadores bimetálicos Serie V-Cu	46
4.4 Pruebas Adicionales	49
4.5 Resultados de Caracterización	53
5. CONCLUSIONES	56
6. APENDICES	
Formulación de catalizadores	58
Método BET	60
Difracción rayos X	67
Permanganometría	73
Iodometria	76
7. REFERENCIAS	79

## INTRODUCCION

---

---



## INTRODUCCION

Las tecnologías de desulfuración a nivel mundial crean nuevas limitantes (altos costos en maquinaria y reactivos, además de condiciones de reacción muy altas) en los procesos de eliminación de azufre en gasolinas y diesel, tales procesos en su mayoría son de hidrodesulfuración (HDS). En Estados Unidos de Norteamérica y en la comunidad Europea los contenidos de azufre para gasolinas y diesel para este año son de menos de 50 ppm, sin embargo serán requeridos mundialmente en 5 ó 10 años cero emisiones y cero contenido de azufre. Dado que los procesos de HDS no satisfacen los contenidos de cero emisiones, es necesario desarrollar tecnologías alternas que permitan obtener diesel con ultra bajo contenido de azufre (USL), minimizando tanto los costos de operación como los de inversión[2,12]

Una alternativa para los procesos de HDS es la desulfuración oxidativa (ODS). Hoy en día ésta debe ser considerada para una desulfuración profunda (eliminación de casi el 100% de organosulfuros), dado que en comparación con la HDS catalítica convencional, la ODS se lleva a cabo a condiciones suaves: temperaturas menores de 70°C y presión atmosférica. Otro punto importante que hay que mencionar es que con la ODS se obtienen las sulfonas correspondientes a los compuestos tiofénicos presentes en el diesel, las cuales al ser solubles en compuestos polares se pueden remover fácilmente por extracción y/o adsorción.

En el proceso de ODS pueden ser usados catalizadores que contengan metales de transición con el fin de oxidar rápidamente los compuestos de azufre presentes. Por ejemplo los catalizadores de vanadio soportado tienen una gran variedad de aplicaciones en la industria química en reacciones del tipo redox. El propósito del presente trabajo es profundizar en el conocimiento de las propiedades de este tipo de catalizadores por lo que el objetivo es estudiar la actividad catalítica de catalizadores monometálicos de vanadio con diferentes concentraciones de metal soportados en  $\text{TiO}_2$  y catalizadores bimetálicos de V-Bi y V-Cu soportados en titania.



## INTRODUCCION

---

---

El presente trabajo se desarrollo en dos etapas muy importantes, la primera es la preparación de catalizadores con diferentes concentraciones de fase activa (V, Bi y Cu) que eran los elementos con los que se estaba trabajando en investigaciones anteriores, tanto los monometálicos como los bimetálicos. En la segunda se caracterizan estos catalizadores y se estudia la reacción de oxidación de una mezcla modelo de Diesel, también se comparan los resultados sobre la reactividad de los compuestos órganoazufrados presentes en el diesel, variando la temperatura y el agente oxidante, para finalizar se comprueba si los catalizadores bimetálicos son más efectivos que los momometálicos.



## 2 ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan los aspectos más relevantes sobre el petróleo, su refinación, los productos que se obtienen, los procesos catalíticos y los avances que se han obtenido en el estudio de catalizadores para eliminación de contaminantes en los gasóleos.

### 2.1 Desarrollo de Catalizadores.

Se han desarrollado diversos tipos de catalizadores, dividiéndose según el tipo de proceso en que se aplican en:

- ▶ **Heterogéneos:** El catalizador y los reactivos se encuentran en diferente fase (sólido-gas, sólido-líquido, etc.)
- ▶ **Homogéneos:** El catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase (líquido, gas o sólido.)

Debido a la facilidad que presentan los catalizadores heterogéneos para separarse naturalmente de los productos de reacción, estos son preferentemente usados en la industria petrolera, utilizando diversos métodos para la regeneración tanto de la especie activa como de los soportes

La mayoría de los procesos catalíticos utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), pueden ser descritos a partir de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La *fase activa*, como su nombre lo indica, es en donde se encuentran los sitios activos, los cuales son el fundamento de la actividad catalítica, estos pueden ser una sola fase química o un conjunto de ellas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la





## ANTECEDENTES

temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un *soporte* para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Preferentemente este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área específica elevada (ver tabla 2.1.1).

Área específica baja ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ )	No porosos	Vidrio, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	Porosos	Kieselguhr, piedra pómez
Área específica elevada ( $>10 \text{ m}^2/\text{g}$ )	No porosos	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , carbón, $\text{TiO}_2$ , ZnO
	Porosos	Arcillas naturales, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, $\text{SiO}_2$

**TABLA 2.1.1 tipos de soporte según la porosidad**

La porosidad es importante ya que da la pauta para saber si la reacción química es lenta, el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada, si se usan flujos altos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo a altas temperaturas. En algunos casos como en la *reformación de gasolinas*, el soporte actúa también como una fase activa, la cual sumada a la del platino permite el proceso completo de deshidrociclización (transformación de moléculas lineales de bajo octanaje como el hexano o el heptano en moléculas cíclicas aromáticas como el benceno o el tolueno).

La forma física del soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panal (Figura 2.1.1).



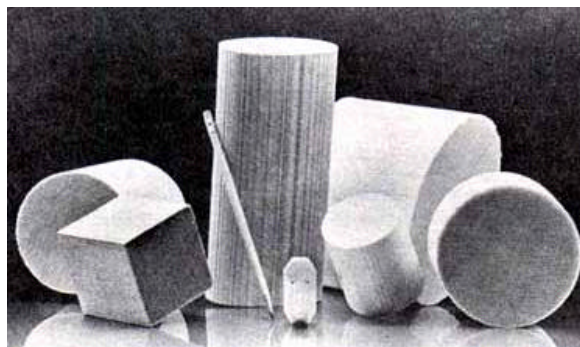
## ANTECEDENTES

---

---

Los soportes pueden ser amorfos ( $\text{SiO}_2$ , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina. Algunos de los soportes más utilizados son: alúminas, zeolitas, sílices, sílice-alúmina y carbón.

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: los *texturales* que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y los *electrónicos*, que aumentan la actividad. Ejemplo de estos promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco. [4]



**Figura 2.1.1** Aspecto físico de soportes para catalizadores.



## ANTECEDENTES

---

---

Una vez entendido en que consiste un catalizador podemos identificar que tipo de catalizador usamos. Los sólidos catalíticos poseen en general fuertes campos interatómicos del tipo iónico o metálico. En general los compuestos orgánicos covalentes son no catalíticos. Un requerimiento fundamental es que la estructura catalítica sea estable bajo las condiciones de reacción, por ejemplo el metal debe permanecer en estado metálico y no formar un compuesto (inactivo) con la molécula reaccionante.

Existen diferentes tipos de catalizadores, todo depende de las necesidades que se tengan, por ejemplo, los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno debilmente y lo disocian homolíticamente. Son esencialmente metales del grupo **VIII** (**Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh**) y el cobre en el grupo **IV**. También algunos metales catalizan las reacciones de oxidacion porque quimisorben oxígeno, pero la mayoría de los metales en general no pueden ser usados como tal, ya que se oxidan. Sin embargo en forma de óxido muchos metales sí son buenos catalizadores de oxidación (**FeO, NiO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, etc.). El oxígeno es más adsorbido por los metales que el hidrógeno, de manera que se forman compuestos estables. Además los enlaces metal-oxígeno requieren energías más elevadas que los enlaces metal-hidrógeno para ser rearrglados y por lo tanto temperatura más elevadas para poder obtener oxigeno disponible o reactivo. Los catalizadores de óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno causa que se formen óxidos no estequiométricos, por ejemplo **MoO<sub>3</sub>** y mezclas de algunos óxidos como **Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SnO<sub>2</sub> Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>**, y **MoO<sub>3</sub> - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. Los óxidos en los cuales el oxígeno está más enlazado son estables aún en presencia de hidrógeno y pueden actuar como catalizadores de deshidrogenación en condiciones en las cuales los metales, tradicionalmente usados para estas reacciones, son fácilmente desactivados por depósitos carbonáceos, por ejemplo **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Otro tipo de sólidos catalíticos son aquellos que pueden contener en su superficie grupos ácidos, dentro de este grupo están incluidas las

## ANTECEDENTES

---

---



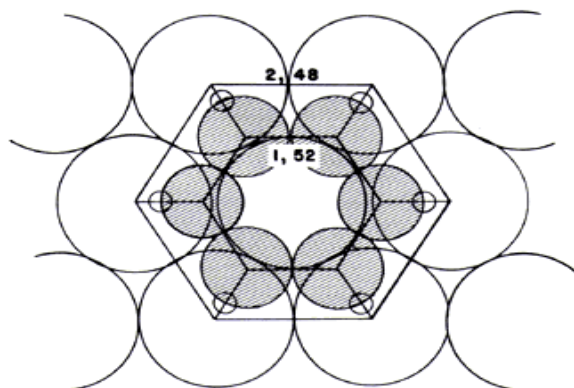
zeolitas (alumino-silicatos con estructura cristalina bien definida y con cavidades periódicas dentro de su estructura).

Otro tipo muy específico de sólidos catalíticos son los sulfuros, los cuales actúan en reacciones de eliminación de azufre, nitrógeno y metales de algunas moléculas. Estos sólidos tienen la facilidad de aceptar el azufre o el nitrógeno y cederlos como  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{NH}_3$  regenerándose continuamente.

### 2.2 Fenómeno Catalítico

Para explicar el fenómeno catalítico heterogéneo se han sugerido varias teorías.

*La teoría geométrica* explica el acto catalítico como una correspondencia geométrica entre los átomos activos en la superficie del catalizador y los átomos de la molécula o la parte de ella a ser modificada en el momento de la reacción. La principal contribución a esta teoría fue la teoría de los multipletes de Balandín que asumía que para hidrogenar benceno se requería de un arreglo hexagonal de 7 átomos en la cara 111 de los metales (Figura 2.2.1). Si bien se demostró que otros arreglos también llevan a cabo esa reacción, posteriores resultados han puesto de manifiesto la influencia definitiva de los átomos en las esquinas, en las aristas o entre dos capas en formación para ciertas reacciones. Esta teoría establece entonces la importancia del arreglo geométrico de los átomos o *ensambles* en la superficie del catalizador.



**Figura 2.2.1 Modelo de adsorción de benceno en una superficie de níquel.**



## ANTECEDENTES

---

---

La *teoría electrónica* se basa en el hecho de que la quimisorción involucra distorsión o desplazamiento de nubes de electrones. Esto puede ser analizado en función de la teoría de bandas o de la teoría de orbitales moleculares. En el primer caso, Volkenstein postuló que la reacción está controlada por la disponibilidad de electrones u hoyos en el catalizador y que la actividad depende de la facilidad o dificultad de remover o ceder un electrón de o hacia la red. Esta teoría relativamente antigua (1953) fue reemplazada por teoría de orbitales moleculares la cual hace énfasis en la influencia de los vecinos más próximos en un átomo en el momento de la quimisorción.

Actualmente el punto de vista más generalizado sería una combinación de ambas teorías, con algunos dominios reservados en los cuales es más fácil la aplicación de una teoría que la otra.

El punto de vista químico vigente de la catálisis desde los trabajos de Sabatier en 1918 [4], merece ser reconocido también. En esta óptica, el catalizador es un reactivo que junto con los otros, forma una especie inestable y transitoria en su superficie. Si la energía de formación de este intermediario inestable es baja, es decir existe poca afinidad entre catalizador y reactivos, entonces la velocidad de la reacción dependerá de la velocidad de formación de ese intermediario. Si por el otro lado esa afinidad es fuerte y el complejo es estable, la velocidad de la reacción dependerá de la velocidad de rompimiento de este intermediario. De aquí se deduce el principal postulado de la teoría química: la velocidad de la reacción es máxima, cuando los enlaces entre el complejo adsorbido y el catalizador no son ni demasiado fuertes para que se quede permanentemente en la superficie, ni demasiado débiles para que no se adsorban.

Todas estas teorías están interrelacionadas para responder a la pregunta fundamental: ¿Qué causa que la superficie de un sólido adsorba a la molécula reaccionante, rearrgle sus enlaces y desorba los productos de su superficie?



## ANTECEDENTES

---

---

Todos los sólidos son no uniformes, en el sentido que las propiedades físicas y químicas varían con la localización en la superficie. Aún en un metal puro, los átomos en dislocaciones, esquinas y aristas son diferentes a los átomos de las caras. La heterogeneidad de las superficies catalíticas puede ser fácilmente demostrada por métodos como adsorción, envenenamiento, etc. Esta heterogeneidad condujo a H.S. Taylor en 1948 [20] a proponer que la reacción catalítica sólo se lleva a cabo en algunos lugares específicos, los cuales llamó *sitios activos*. Estos sitios pueden ser activos para una reacción pero no para otra y es difícil de identificarlos claramente en una reacción. Sin embargo, sí es posible estimar su número y se calcula que en los metales es del orden  $10^{15}$  átomos por centímetro cuadrado y en los catalizadores ácidos de  $10^{11}$  átomos por centímetro cuadrado [4]

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

La *actividad* es la consecuencia directa del efecto acelerador, y se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. En el caso de algunos catalizadores se prefiere dar esta velocidad corregida por el área del catalizador o mejor aún normalizada por el número de átomos de catalizador que están en contacto con la reacción (*turnover number*). Esta última expresión de la velocidad ha sido muy útil para establecer una clasificación de las reacciones catalíticas. Reacciones "fáciles" o insensibles a la estructura y reacciones "exigentes" o sensibles a la estructura. En el primer tipo de reacciones, la velocidad depende tan sólo del número total de átomos de catalizador en contacto con el fluido, mientras que en el segundo caso depende de sólo algún tipo de átomo en particular, como por ejemplo átomos en las esquinas de los cristales de catalizador, un arreglo geométrico de átomos (dos o tres), etcétera. En este tipo de expresión de la velocidad, la determinación del número de átomos superficiales de catalizador es la etapa crítica. Si bien en el caso de los metales es relativamente fácil evaluar ese número a partir de la quimisorción de hidrógeno, en otros compuestos catalíticos como los óxidos y los sulfuros esta determinación no está aún bien clarificada.



## ANTECEDENTES

---

---

La *selectividad* de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad del producto deseado. La selectividad se puede definir como la cantidad de producto deseado en función de la cantidad total de productos formados.

La *estabilidad* de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos éstos sobrepasan largamente este mínimo de vida útil, se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente.

El fenómeno de la *desactivación* está íntimamente ligada a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son:

- 1) Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
- 2) Coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.
- 3) Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).
- 4) Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador.

Cuando algunos catalizadores se desactivan pueden ser *regenerados* para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte). El proceso de regeneración está ligado al proceso de desactivación. Algunos catalizadores de procesos como el de desintegración catalítica se



## ANTECEDENTES

---

---

desactivan muy rápido por la formación de carbón en su superficie y deben ser continuamente regenerados eliminando el carbón de la superficie.

### **2.3 El Petróleo y su Refinación.**

La vida sin el petróleo no podría ser como la conocemos. Del crudo obtenemos gasolina y diesel para autos y autobuses, combustible para barcos y aviones. Lo usamos para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales y oficinas y diversos lubricantes para maquinaria y vehículos. El petróleo ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad, pueblos industriales prósperos y nuevos empleos, motivando el crecimiento de las industrias mencionadas

La industria petroquímica usa productos derivados para obtener plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos, hules y agroquímicos, entre otros productos. Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

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

Además hay hidrocarburos que tienen azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos, las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión. Un ejemplo son los asfáltenos que forman parte del residuo de la destilación al vacío; estos compuestos además están presentes como coloides





## ANTECEDENTES

---

---

en una suspensión estable que se genera por el agrupamiento envolvente de las moléculas grandes por otras cada vez menores para constituir un todo semicontinuo.

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y de entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad. Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo). En la tabla 2.3.1 se presenta esta clasificación.

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

**Tabla 2.3.1 clasificación del petróleo (API)**

## ANTECEDENTES

---

---



Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

- **Istmo.** Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- **Maya.** Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- **Olmeca.** Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

El crudo maya representa el 43 por ciento de las reservas totales de aceite crudo de México, estimadas en 41 mil 495 millones de barriles al 1° de enero de 2000. En 1999, este crudo representó el 52 por ciento de la producción (1 millón 516 mil sobre un total de 2 millones 906 mil barriles por día), el 59 por ciento de las exportaciones (919 mil sobre un total de un millón 553 mil barriles por día) y el 36 por ciento del crudo procesado en el sistema de refinerías (460 mil sobre un total de un millón 282 mil barriles por día). La proporción de crudo Maya en la mezcla de crudos procesada en las refinerías aumentará a 58 por ciento después de la realización de los proyectos de reconfiguración en este rubro que iniciaron en 1998. [13]

El crudo Maya se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales y asfáltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Los retos derivados de la refinación de mezclas de crudos con alta proporción de Maya se hacen más complejos debido a la creciente demanda de combustibles ligeros (gasolina y diesel) con especificaciones cada vez más estrictas para proteger el ambiente.

Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos.



## ANTECEDENTES

---

---

El petróleo mexicano es materia prima de calidad que se encuentra presente en toda la industria nacional e internacional como lo es en: transporte, alimentos, fármacos, fertilizantes, pinturas, textiles, etc.

La transformación y aprovechamiento de los recursos naturales contribuye en gran medida al progreso y desarrollo de un país.

El procesamiento del petróleo crudo y del gas asociado se ha incrementado a nivel mundial en los últimos años como un resultado del crecimiento de la población que demanda mayor cantidad de combustibles y lubricantes, y del desarrollo de tecnologías que permiten el procesamiento de los hidrocarburos para la generación de productos de alto valor agregado de origen petroquímico.

La destilación es un proceso fundamental en la industria de refinación del petróleo, pues permite hacer una separación de los hidrocarburos aprovechando sus diferentes puntos de ebullición. El primer proceso que aparece en una refinería es la destilación atmosférica o al vacío. El petróleo se separa en fracciones que después de un procesamiento adicional, darán origen a los productos principales que se venden en el mercado: el gas LP, gasolinas para los automóviles, turbinas para los aviones, diesel para los vehículos pesados y combustóleo para el calentamiento en las operaciones industriales.

Las características del crudo, así como la cantidad y calidad de productos que se desean obtener determinan los procesos que deben incorporarse a la refinería:

- La mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria se someten a hidrotratamiento para eliminar principalmente azufre y nitrógeno.
- Para la generación de las gasolinas se incorporan procesos como reformación catalítica, síntesis de éteres (Metilterbutileter (MTBE) y TAME), alquilación e



## ANTECEDENTES

---

---

isomerización de pentanos-hexanos, balanceados de tal forma que la mezcla resultante cumplan con la especificación establecida del producto.

- Los gasóleos de vacío se someten a desintegración catalítica fluida para generar mayor cantidad de destilados ligeros, principalmente gasolina.
- El residuo de vacío puede también someterse a hidrodesintegración o a coquización para aumentar el rendimiento de destilados, o a procesos de hidrotratamiento generar combustóleo.

Existen muchas operaciones en los procesos de la industria del petróleo basadas en la separación física de componentes aprovechando diversos principios (separación física de componentes).

Los productos tienen que cumplir con una serie de especificaciones que aseguren su comportamiento satisfactorio. Esto se logra con una serie de transformaciones químicas que ocurren en los diversos procesos que constituyen una refinería, donde se modifica la estructura de los hidrocarburos.

En las refinerías, en los centros de procesamiento de gas y en los complejos petroquímicos se cuenta con instalaciones para generar los servicios auxiliares que requieren los procesos. Generalmente se cuenta con sistemas de acondicionamiento de agua, calderas de generación de vapor de alta presión, turbogeneradores de vapor o de gas, torres de enfriamiento y si es necesario, sistemas de enfriamiento a base de refrigerantes. En lo posible, se mantiene cierta integración de procesos de generación de servicios, de manera que la eficiencia global sea la más adecuada, pero manteniendo siempre la confiabilidad y flexibilidad requerida por el sistema. [13]



## 2.4 Procesos Catalíticos del Petróleo

Los procesos catalíticos más importantes se muestran en la tabla 2.4.1. El objetivo de estos procesos es el de modificar las fracciones del petróleo para la obtención de productos en cantidad y calidad acorde con los requisitos del mercado. Podemos clasificarlos en la siguiente forma:

DESCOMPOSICION	REARREGLO MOLECULAR	CONSTRUCCION MOLECULAR
<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ DESINTEGRACION TERMICA</li> <li>▶ REDUCCION DE VISCOSIDAD</li> <li>▶ FCC</li> <li>▶ HIDRODESINTEGRACION</li> <li>▶ COQUIZACION</li> <li>▶ GASIFICACION</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ REFORMACION</li> <li>▶ ISOMERIZACION</li> <li>▶ HIDRODESULFURACION</li> <li>▶ HIDROG. DE OLEFINAS</li> <li>▶ HIDROG. SELECT. DE DIOLEFINAS</li> <li>▶ SATURACION DE AROMATICOS</li> <li>▶ DESHIDROGENACION</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ ALQUILACION</li> <li>▶ ETERIFICACION</li> <li>▶ POLIMERIZACION</li> <li>▶ DIMERIZACION</li> </ul>

**Tabla 2.4.1 procesos catalíticos**

A continuación se mencionaran aspectos principales de los procesos catalíticos más importantes.

*Desintegración.* Este proceso permite transformar moléculas pesadas en combustibles livianos y materias primas para la industria petroquímica. Industrialmente se conoce como proceso FCC (Fluid Catalytic Cracking) y varias reacciones tienen lugar en el proceso, cada una con diferente grado de importancia. Algunas de ellas son: rompimientos de enlaces carbono-carbono, formación de olefinas y ciclización. Dichas reacciones transcurren vía mecanismos por ion carbonio. Un ion carbonio (o carbocatión) es un grupo de átomos que incluyen a un átomo de carbono compartiendo seis electrones y una carga positiva.

Inicialmente, los catalizadores utilizados en estos procesos eran arcillas acidificadas, pero en la actualidad han sido reemplazadas por aluminosilicatos microcristalinos sintéticos,



## ANTECEDENTES

---

---

denominados zeolitas o mallas moleculares. Estos sólidos se caracterizan por tener una acidez elevada y una estructura porosa bien definida.

*Reformación de gasolinas.* Este proceso permite aumentar el rendimiento de gasolinas así como el número de *octano* en ellas. El contenido original de gasolinas que proviene del petróleo es insuficiente para cubrir la alta demanda del mercado, por lo que se hace necesario transformar en gasolinas algunas fracciones del petróleo de menor valor. Las moléculas a las que se les asigna el mayor índice de octano son las siguientes: alcanos ramificados y aromáticos. Los alcanos lineales y naftenos tienen menor índice de octano, y es deseable transformarlos en isómeros (ramificados) y en aromáticos respectivamente. Durante el proceso de reformación se libera como producto hidrógeno.

Los catalizadores utilizados en este proceso son a base de platino cuya concentración es del orden de 0.3% más un segundo metal (renio, iridio, estaño) ambos soportados en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Este proceso, con ciertas modificaciones y un catalizador diferente, conduce a una planta productora de aromáticos, comúnmente conocida como **BTX** (Benceno, Tolueno, Xilenos) para la obtención de productos petroquímicos.

*Hidrotratamientos.* Los procesos denominados de hidrotratamiento tienen como finalidad la eliminación de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo.

Estos tratamientos permiten eliminar problemas de "envenenamiento del catalizador" utilizado en otros procesos de refinación, se aumenta la calidad de los productos y se evita la contaminación atmosférica. Los catalizadores utilizados son sulfuros de molibdeno y cobalto o níquel, los cuales se soportan en alúmina. Este proceso ha venido aplicándose cada vez con más frecuencia ya que se ha incrementado el uso de petróleo pesado que contiene muchas impurezas.



## ANTECEDENTES

---

---

*Hidrogenación-deshidrogenación.* Estos procesos se utilizan generalmente para obtener olefinas para petroquímicos o como procesos de purificación. Los catalizadores que se usan son a base de níquel, platino u óxidos de cromo y hierro.

*Oxidación.* Mediante este proceso, las olefinas y aromáticos se transforman en aldehídos, alcoholes, cetonas, peróxidos y óxidos que tienen gran demanda en petroquímica. Los catalizadores son óxidos de algún metal que tiene la propiedad de ceder o incorporar oxígeno en su superficie fácilmente (Metales de transición).

*Alquilación.* El término alquilación se aplica generalmente a reacciones catalizadas entre el isobutano y varias olefinas ligeras. El producto es un hidrocarburo saturado altamente ramificado que se utiliza para incrementar el índice de octano de la gasolina. La reacción de alquilación involucra la adición de un protón a un doble enlace de una olefina para formar un ion carbonio. El catalizador debe ser de tipo ácido para favorecer la formación de cationes (ion carbonio) y los más utilizados son el tricloruro de aluminio con ácido clorhídrico, así como el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico.

*Isomerización.* La isomerización es una parte pequeña pero importante de los procesos de una refinería. El butano se isomeriza a isobutano para luego ser utilizado para la alquilación del isobutileno y otras olefinas. La fracción de 5 y 6 átomos de carbono que viene naturalmente en la gasolina, se isomeriza para dar productos de gran octanaje que después se mezclarán con gasolinas de bajo índice de octano. [20]

### 2.5 La Catálisis y el Petróleo

Sobre el *origen* del petróleo existen las más variadas teorías, sin embargo, hasta la fecha no se ha llegado a aclarar esta cuestión de manera definitiva y satisfactoria. Cierta corriente de pensamiento supone para el petróleo una procedencia de tipo *mineral* (inorgánico) explicando su formación a través de un proceso de descomposición de carburos metálicos existentes en el interior de la Tierra. Hoy en día la opinión general se inclina a aceptar una teoría de formación del petróleo de tipo *orgánico*. Según esta teoría, el petróleo se ha



## ANTECEDENTES

---

---

originado a partir de restos de plantas y animales inferiores, los cuales en el transcurso de millones de años, en ausencia de aire y sometidos al calor de la Tierra y a presiones elevadas, así como quizá también a determinados tipos de bacterias, catalizadores e incluso a la acción de sustancias radiactivas, se han transformado en hidrocarburos.

Los petróleos crudos que se extraen de los diferentes campos petrolíferos de la Tierra, incluso los que son extraídos de distintas profundidades de un mismo campo petrolífero, son de naturaleza muy variada, incluso en su apariencia externa. Aparte de las diferencias externas, los petróleos químicamente se asemejan unos a otros ya que son fundamentalmente mezclas de *hidrocarburos*, es decir, combinaciones de compuestos carbono e hidrógeno, de naturaleza muy variada. El petróleo crudo es entonces una mezcla de diferentes hidrocarburos (la mayor parte saturados) que pueden ser agrupados por un lado en una de las tres familias siguientes: parafinas (e isoparafinas), naftenos y aromáticos, y por otra parte también pueden agruparse según el número de átomos de carbono que existen en la molécula o según el punto de ebullición o volatilidad que depende fundamentalmente del tamaño de la molécula y de su conformación. Como ya se comentó en la segunda sección de este capítulo el tamaño de las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo varía desde  $C_1$  hasta  $C_{40}$  -  $C_{50}$  o aún mayores, de ahí que también se le pueda clasificar en crudos ligeros o pesados. El contenido de impurezas como azufre, nitrógeno y vanadio de un petróleo también es muy importante ya que determina la calidad y el precio del mismo.

El petróleo, una vez extraído, es enviado por oleoductos hacia las refinerías. Allí se almacenan y mezclan los diferentes tipos de crudos con el objeto de cumplir con las especificaciones para las cuales fue construida la refinería. El crudo mexicano pesado (tipo maya) requiere de instalaciones más complejas. Las cargas (crudos) son separadas inicialmente por destilación (previo lavado para eliminar las sales incrustantes). En este proceso aproximadamente 75% de los compuestos son volátiles quedando un residuo llamado asfáltico en el fondo.





## ANTECEDENTES

---

---

La figura 2.5.1 representa un esquema global del procesamiento del petróleo y los diferentes productos principales que son obtenidos en la refinación.

Generalmente los productos obtenidos en este proceso no son suficientes en calidad ni cantidad para los requerimientos actuales. Por lo tanto se requiere transformar estos productos en otros de uso más conveniente. La mayor parte de estos procesos son *catalíticos* (90%). La mayoría de los procesos químicos que participan en la industria de refinación del petróleo están basados en el uso de catalizadores, cuyo papel es el permitir que ocurran reacciones que en condiciones normales no serían posibles; funcionan modificando la velocidad de las reacciones, permitiendo así su aplicación industrial en condiciones económicamente atractivas, y además modifican selectivamente las velocidades de varias reacciones factibles, favoreciendo la reacción buscada para asegurar que se logre la mayor conversión de los reactivos y que el rendimiento de los productos deseado sea satisfactorio. La energía de activación de la reacción disminuye significativamente ya que aumenta la velocidad de reacción y la energía necesaria para pasar de reactivos a productos es menor por la adición de catalizadores, debido a la interacción que tienen con los reactivos, por ejemplo en una reacción de oxidación el catalizador reacciona con el agente oxidante, generando una mayor cantidad de oxígeno disponible para oxidar el compuesto deseado.

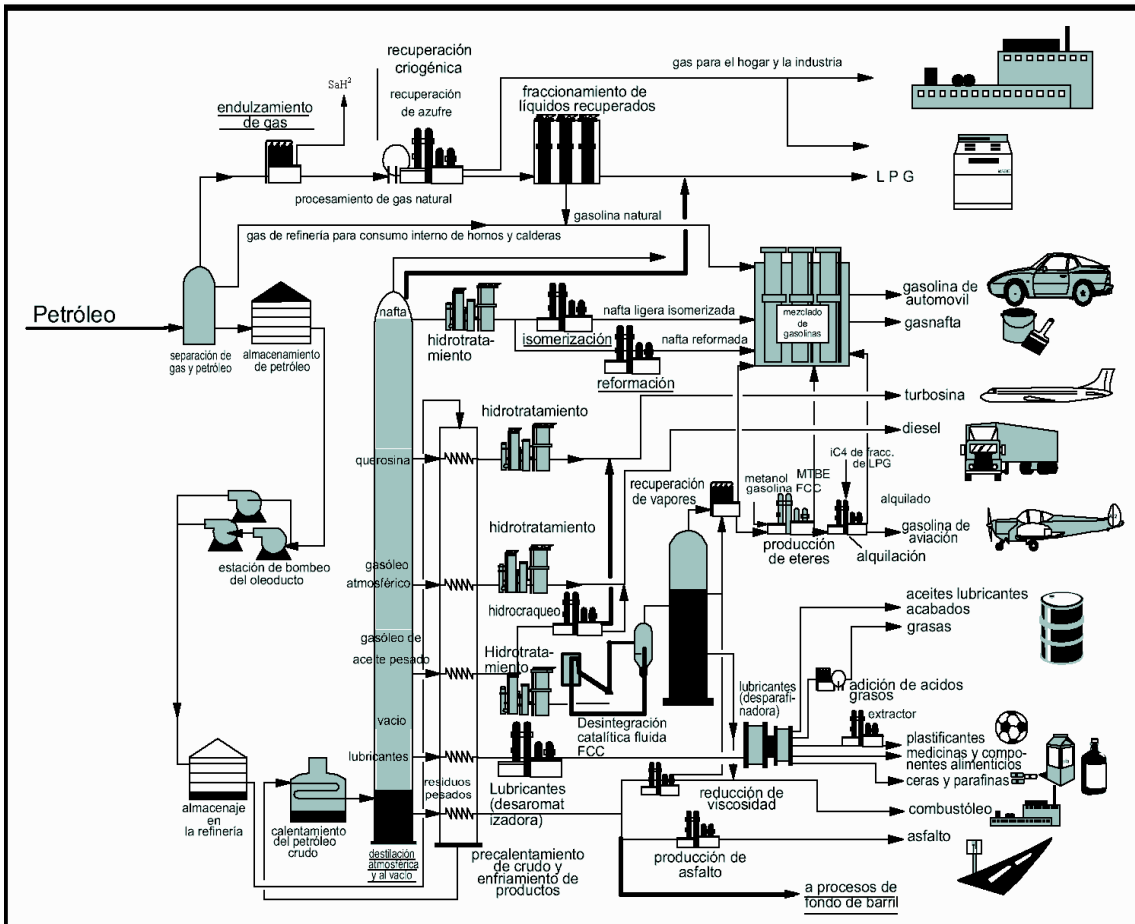


Figura 2.5.1 productos obtenidos del petróleo

## 2.6 La Desulfuración Oxidativa y el problema de los contaminantes.

La comunidad Europea y los Estados Unidos de Norteamérica están introduciendo nuevas limitaciones de contenidos de azufre para gasolina y diesel (menos de 50 ppm), de hecho cero emisiones y en consecuencia cero contenido de azufre serán requeridos mundialmente en 5 a 10 años, lo que implica el requerimiento para las refinerías de un ultra bajo



## ANTECEDENTES

---

---

contenido de S (USL) en los combustibles. Aunque el proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) proporciona los requerimientos de contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, número de octano y cetano entre otros, no satisface los requerimientos de cero contenido de azufre. Por lo cual se requiere incrementar la eficiencia de las tecnologías de desulfuración como un punto clave para alcanzar las expectativas. [31,32]

Recientemente en México se ha propuesto la modificación de la norma NOM-ECOL-086, que propone un contenido máximo de azufre de 300 ppm para el 2007 y de 30 ppm para el 2012. Como consecuencia de esta propuesta, las refinerías están abocando sus esfuerzos a cambiar la reconfiguración de sus procesos de HDS. Algunas de las mejoras que se propone son: incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrogeno más puro, operar a una mayor temperatura y presión, mejorar la distribución del flujo y el perfil térmico en el reactor mediante nueva tecnología. Sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé que sean muy elevados. Por lo que es necesario investigar tecnologías alternas que permitan obtener diesel con USL, minimizando tanto los costos de operación y de inversión. [27]

Los procesos de desulfuración (DS) pueden ser clasificados por el destino de los organosulfuros, por la función del hidrógeno o la naturaleza del proceso usado (químico y/o físico). De acuerdo a la forma en la cual los organosulfuros son transformados, el proceso puede dividirse en tres grupos; si el compuesto sulfurado es descompuesto, si es separado sin descomposición o ambos, separado y entonces descompuesto. La HDS es un ejemplo típico del proceso donde el heteroátomo es descompuesto, formando productos sulfurados sólidos o gaseosos que permanecen en las corrientes de la refinería. Las otras posibilidades, que son hoy en día la base de nuevas tecnologías, proveen interesantes alternativas para la producción de combustibles con USL. Los procesos de separación de organosulfuros son generalmente procesos que no requieren hidrógeno y no requieren un subsiguiente hidrotreatmento. La desulfuración oxidativa (ODS) hoy en día debe ser considerada para una desulfuración profunda, dado que en



## ANTECEDENTES

---

---

comparación con la HDS catalítica convencional, la ODS se lleva a cabo en condiciones suaves: a temperaturas menores de 70° C y presión atmosférica.

En la oxidación de los compuestos tiofénicos, benzotiofénicos o dibenzotiofénicos a sus respectivos sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, el azufre divalente puede ser oxidado por adición electrofílica de átomos de oxígeno para obtener un azufre hexavalente en las sulfonas. Las propiedades fisicoquímicas de las sulfonas son considerablemente diferentes de sus hidrocarburos precursores. Las sulfonas siendo solubles en compuestos polares se pueden remover fácilmente por extracción y/o adsorción. Dado que este proceso se realiza prácticamente a temperatura ambiente, presión atmosférica y no consume hidrógeno, tiene considerables ventajas económicas y técnicas sobre los procesos de hidrotratamiento profundo [21].

Durante los últimos años, se han propuesto infinidad de catalizadores para ser utilizados en los diferentes procesos. Los procesos de desulfuración para aceite ligero han sido investigados basados en la oxidación química de compuestos que contienen azufre sobre catalizadores de titanio. Los compuestos de azufre, cuando se disuelven en n-tetradecano (modelo de aceite ligero), fueron oxidados a sus correspondientes sulfóxidos y sulfonas en presencia del catalizador y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y fueron removidos satisfactoriamente del aceite. Sin embargo al utilizar este proceso básico, las concentraciones de azufre no fueron reducidas a los requerimientos necesarios (0.05% wt). Esto es porque los sulfóxidos y sulfonas producidos durante el proceso son absorbidos en la superficie del catalizador, y de esta forma disminuye la actividad catalítica. Cuando la desulfuración fue llevada en presencia de acetonitrilo, un disolvente polar, la adsorción de estos compuestos sobre el catalizador fue eliminada exitosamente y fue alcanzada la desulfuración profunda exitosamente.

Otros trabajos e investigaciones publicados son de gran utilidad para dar una pauta a este trabajo, tales como; procesos de oxidación foto catalítica de dibenzotiofenos (DBTs) en acetonitrilo usando dióxido de titanio, la oxidación química utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y ácido acético



## ANTECEDENTES

---

---

seguida por extracción líquido-líquido. Los DBTs, cuando se disuelven en acetonitrilo, son oxidados por fotoirradiación a una longitud de onda de 7320 nm en presencia de  $\text{TiO}_2$ , a sus respectivos sulfóxidos y sulfonas. Cuando el aceite ligero y el acetonitrilo son mezclados y fotoirradiados en presencia de  $\text{TiO}_2$ , los compuestos de azufre son extraídos exitosamente y fotoirradiados en acetonitrilo. De este modo, la desulfuración profunda es alcanzada, el contenido de azufre del aceite es reducido de 0.18 a menos de 0.05 wt%.

Otro proceso importante es la desulfuración oxidativa de destilación media usando ozono. Una mezcla de gases de 1.33% vol ozono en oxígeno y 0.81% vol ozono en aire fueron preparados usando un generador de ozono. El aceite ligero hidrodesulfurizado, el cual contiene 150 ppm de DBT y 15 ppm de 4.6 DMDBT, fueron oxidados a 95°C a presión atmosférica. El ozono es altamente reactivo y el DBT es convertido a DBT'sulfonas.

Otro proceso de oxidación utilizado en la actualidad es la biodesulfuración. Una nueva posibilidad de resolver el problema puede ser el tratamiento microbiano de los derivados del petróleo para eliminar el azufre. Los resultados obtenidos de estudios realizados demostraron la habilidad de algunas bacterias quimiolitotróficas de desulfurizar materiales derivados del petróleo, en las pruebas con los diferentes *Thiobacillus*, el *T. Thioparus* mostró la más alta formación de sulfatos. [17]

Aida y col. [1] reportan que los mejores oxidantes de compuestos órganoazufrados son; el ácido per fórmico, el ácido pertrifluoroacético y una mezcla de ácido fórmico o trifluoroacético con peróxido de hidrógeno. Otsuki y col. [21] han reportado que la reactividad de compuestos sulfurados al ser oxidados con ácido fórmico y  $\text{H}_2\text{O}_2$  es la siguiente: metilfenilsulfuro > tiofenol > difenilsulfuro > 4,6DMDBT > 4BT > DBT > BT > tiofenos. Esta tendencia muestra que los componentes refractarios en HDS son los más reactivos en oxidación, lo cual muestra otra considerable ventaja para el proceso de ODS sobre la HDS. Sin embargo, resultados obtenidos por Te y col. [26]. utilizando compuestos polioxometalicos como catalizador de oxidación muestran una reactividad inversa, por lo



## ANTECEDENTES

---

---

que sugieren que el tamaño molecular del catalizador juega un papel importante en el proceso.

Con el objeto de hacer más rentable el proceso de ODS, se han realizado estudios para la oxidación de moléculas modelo de azufre, utilizando catalizadores heterogéneos a base de Ti-zeolitas y peróxido de hidrógeno [16,19], no obstante, los resultados obtenidos muestran que este tipo de catalizadores presenta problemas en cuanto a restricciones en el tamaño de las moléculas a oxidar y la inhibición de los sitios activos por la presencia de agua. En esta línea, se han evaluado nuevos materiales que pueden ser empleados como catalizadores hidrófobos para el proceso en cuestión [3,22]. Estos sólidos han mostrado un mejor desempeño en reacciones de oxidación en fase líquida y en presencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

En este contexto, en el presente trabajo se estudió la reacción de desulfuración oxidativa de una mezcla modelo de diesel en presencia de catalizadores sólidos de V-Bi y V-Cu. Como una alternativa para la obtención de un diesel con bajo contenido en azufre. Además, se estudió el efecto del tipo de catalizador y agente oxidante sobre la reactividad de los compuestos organoazufrados presentes en el diesel.



### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe la preparación de los catalizadores, las técnicas de caracterización usadas y todas las pruebas realizadas para la selección del mejor sistema de reacción.

#### 3.1.- Síntesis de Catalizadores.

La síntesis de catalizadores se llevó a cabo por el método de impregnación metálica de fases activas en óxido de titanio, el cual es un método muy sencillo y aunque el tiempo de preparación es relativamente corto, es bastante confiable. Con este método se prepararon todos los catalizadores y la metodología se describe a continuación:

El soporte utilizado fue óxido de titanio (fase anatasa), al cual se le hizo un pretratamiento de calcinación a 350 ° C.

Las fases activas con los que se impregnó el soporte fueron Vanadio Cobre y/o Bismuto.

El precursor de Vanadio utilizado fue Vanadato de Amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ).

Para el cobre se preparó una solución de nitrato de cobre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  en concentración de 3.784 mg Cu/mL.

La sal de bismuto utilizada fue nitrato de bismuto  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

#### Preparación.

- Pesar los gramos exactos de sal y de soporte para preparar la cantidad de catalizador que se desea (en todos los casos fue de 5g.). Ver tabla 3.1.1



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

---

- Disolver la sal (monometálico) o sales (bimetálico) en agua caliente para facilitar la disolución.
- Dejar enfriar y agregarle el soporte, mantener en agitación la solución por un mínimo de 4 horas (este es el paso de la impregnación).
- Una vez transcurridas las 4 horas evaporar lentamente todo el líquido, hasta sequedad total. En este tiempo todo el soporte debe estar impregnado.
- Finalmente secar y calcinar a 350°C.

Se prepararon dos series de catalizadores de V-Bi y V-Cu con diferente concentración de fase activa, pero manteniendo un contenido total de ambos metales de 10, 20, 30 o 40 % en peso,  $VXBiY$  y  $VXCuY$ , donde X y Y representan el contenido en peso de cada metal, por ejemplo, V5-Cu5 es un catalizador que contiene vanadio al 5% en peso y cobre al 5% en peso. Como todos son soportados en titania omitiremos ese detalle en la nomenclatura. Como referencia se prepararon los catalizadores monometálicos de V y Bi. Los cálculos se encuentran en el apéndice 1.



DESARROLLO EXPERIMENTAL



Tabla 3.1.1 preparación de catalizadores

<i>Catalizador</i>	<i>% del metal en peso total</i>	<i>NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (g)</i>	<i>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (mL**)</i>	<i>Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (g)</i>	<i>TiO<sub>2</sub> (g)</i>
V5-Cu5	10	0.574	66	----	4.5
V10-Cu10	20	1.148	132	----	4
V5-Cu15	20	0.574	198	----	4
V15-Cu5	20	1.722	66	----	4
V15-Cu15	30	1.722	198	----	3.5
V5-Bi5	10	0.574	----	0.4724	4.5
V7.5-Bi2.5	10	0.861	----	0.2362	4.5
V10-Bi10	20	1.148	----	0.9448	4
V5-Bi15	20	0.574	----	1.4172	4
V15-Bi5	20	1.722	----	0.4724	4
V15-Bi15	30	1.722	----	1.4172	3.5
V22.5-Bi7.5	30	2.59	----	0.704	3.5
V20-Bi20	40	2.3	----	1.89	3
V20	20	2.3	----	----	4
Bi20	20	----	----	1.89	4

\*\*a partir de una solución de cobre de concentración 3.784mg Cu/mL



### 3.2 Caracterización fisicoquímica de catalizadores

#### DTA (Análisis Térmico Diferencial)

Técnica en la cual la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia es medida como una función de la temperatura, mientras la sustancia y el material de referencia son sujetos a un programa de calentamiento.

Este método consiste en calentar o enfriar el material de prueba a una velocidad constante en una atmósfera controlada a través de la región de fusión (ó cristalización).

La diferencia en el flujo del calor o temperatura entre la muestra y la referencia debido a los cambios de energía en el material es continuamente monitoreada y grabado. Una transición de fase es marcada por absorción (ó liberación) por el compuesto resultante en un pico correspondiente endotérmica (ó exotérmica) en el calentamiento (ó enfriamiento). [14, 29]

#### TGA (Análisis Termogravimétrico)

Este análisis registra el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el empleo de una termobalanza. Incluye programas de calentamiento dinámico o de temperatura fija (proceso isotérmico). Suministra más información que la pérdida por secado a una temperatura determinada, ya que detecta las temperaturas a las que se desprenden las sustancias volátiles retenidas, además de cuantificar los respectivos desprendimientos de estas sustancias volátiles. [29]

#### **Determinación del Área Específica de los Catalizadores, Método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*)**

El método más común para la medición de áreas específicas se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

---

varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. El área superficial de un material es una propiedad de fundamental importancia ya que controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases.

Determina, por ejemplo, la rapidez con que un sólido se quema; cómo una sustancia en polvo se disuelve en un disolvente; de qué manera los materiales de construcción resisten el clima; en qué grado un catalizador promueve una reacción química, o con qué efectividad un adsorbente remueve una sustancia contaminante. (Ver apéndice 2). [5, 23]

### **Análisis De Difracción De Rayos X**

La técnica de difracción utiliza una muestra pulverizada o policristalina que se expone a una radiación de rayos X monocromática. El difractómetro determina los ángulos en que ocurre la difracción, lo que se registra en un patrón característico. Se determina la fase cristalina de los catalizadores mediante esta técnica, con la finalidad de analizar el efecto de los cationes incorporados sobre la estructura cristalográfica del soporte y de la fase activa, ya que cada fase posee un patrón de difracción característico y exclusivo, permitiendo mediante esta técnica su identificación. (Ver apéndice 2). [6, 30]

### **3.3 Evaluación Catalítica**

Se realizaron en la primera parte de la evaluación de los catalizadores pruebas preliminares usando una mezcla modelo de diesel que contiene solo T, BT y DBT. En la segunda parte de esta evaluación se utilizó un diesel sintético con 6 componentes 2MT, 2,5DMT, BT, DBT, 4MDBT Y 4,6DMDBT los cuales son más refractarios y se asimilan más al diesel obtenido de las refinerías. Todas las muestras de diesel sintético que se utilizaron se preparan en hexadecano, ya que también es un compuesto presente en gran cantidad en el diesel.



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

---

La evaluación de los catalizadores se llevo a cabo principalmente por medio de una reacción de oxidación, en una operación por lotes o batch, utilizando un reactor de vidrio provisto de un agitador, una chaqueta conteniendo agua recirculada a temperatura constante, un termómetro, un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores y mantener la presión constante. El avance de la reacción se determinó en función del tiempo, para lo cual se muestrea a diferentes tiempos: 3, 5, 10 y 30 minutos. El avance de la reacción de oxidación fue evaluado por análisis cromatográfico de todos los componentes en un cromatógrafo HP 5890 series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m. A las condiciones de operación usadas, los productos de reacción y reactivos son fácilmente identificados por su tiempo de retención y avalados por el análisis de espectroscopía de masas realizado en un HPGCD system Plus G1800B.

De los resultados se obtiene la conversión ( $X_a$ ), que es la cantidad extraída u oxidada de los diferentes compuestos que contienen azufre de la fase hexadecano a la fase acetonitrilo a partir de la siguiente ecuación:

$$X_a = \left[ 100 - \left( \frac{\text{conteos}_{A_x}}{\text{conteos}_{A_0}} \right) * 100 \right]$$

Dado que la curva de calibración de cada componente es representada por una línea recta con ordenada al origen igual a cero.

Donde:

$A_x$  es el área obtenida en el cromatógrafo a un tiempo dado

$A_0$  es el área inicial, es decir el contenido inicial de la mezcla reactiva.

Para la mayoría de las corridas se tomaron muestras en los tiempos antes señalados, sin embargo en algunos casos se dejó por más tiempo la reacción.



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

---

Para las pruebas de actividad se utilizaron diferentes condiciones de reacción. La tabla 3.3.1 muestra el número de prueba (para un mejor control en el laboratorio), el tipo de catalizador y las condiciones de reacción para cada corrida. La composición de reactivo, disolvente, oxidante, catalizador, temperatura fue modificada en algunas pruebas y la nomenclatura usada es; volumen de mezcla reactiva/volumen disolvente/volumen de oxidante/masa de Catalizador/Temperatura en °C **MR/D/Ox/C/T**. por ejemplo para la Prueba 105 fue 30/30/6/0.1/60°C que se representa: 30mL mezcla reactiva / 30mL de acetonitrilo / 6mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 0.1g de catalizador / 60°C la temperatura de reaccion.

Para monitorear el consumo del oxidante, ya sea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ó TBHP se utilizaron las técnicas de Iodometría y Permanganometría. El monitoreo se realizó cada 5 ó 10 minutos durante la reacción de oxidación para ver la disminución del agente oxidante. Las técnicas se explican mas adelante en la sección de anexos (Ver apéndice 3).

Tabla 3.3.1 Condiciones de reacción de las diferentes pruebas de actividad realizada a los catalizadores investigados.

DESARROLLO EXPERIMENTAL



Prueba	Catalizador (soportado en TiO <sub>2</sub> )	Composición en el reactor MR/D/Ox/C/T	Composición de la mezcla reactiva (ppm de S)	Tipo de oxidante	Relación O/S
<b>Catalizadores de V-Cu</b>					
105	V10-Cu10	30/30/6/0.1/60	1055	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76.78
106	V5-Cu5	30/30/6/0.1/60	1055	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76.78
107	V15-Cu15	30/30/6/0.1/60	1055	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76.78
108	V5-Cu15	30/30/6/0.1/60	1055	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76.78
109	V15-Cu5	30/30/6/0.1/60	1055	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76.78
<b>Catalizadores de V-Bi</b>					
110	V5-Bi5	30/30/6/0.1/60	1055	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76.78
111	V10-Bi10	30/30/6/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.84
112	V15-Bi15	30/30/6/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.84
113	V15-Bi5	30/30/6/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.84
114	V5-Bi15	30/30/6/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.84
134	V20-Bi20	30/30/6/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.84
135	V22.5-Bi7.5	30/30/6/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.84
148*	V20	30/30/6 + 1.6(30')/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.84
149*	Bi20	30/30/6+ 2(30')/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.84
150*	V7.5-Bi2.5	30/30/6+ 2(30')/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.84
166*	Bi20	30/30/6+ 6 (30') /0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31.84
167*	Bi20	30/30/2 +2 (5') + 2(30') + 2(40')/0.1	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10.61
171	V20	20/20(10agua-10acetoni-trilo)/1/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.7
172	V20	20/20(5agua-15acetoni-trilo)/1/0.1/60	2545	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.7
175	Bi20	30/30/6/0.1/60	2545	TBHP	22.73
176	V20	30/30/6/0.1/60	2545	TBHP	22.73
<b>Pruebas adicionales</b>					
193 rep 175	Bi20	30/30/6/0.1/60	3368	TBHP	17.18
194 rep 176	V20	30/30/6/0.1/60	3368	TBHP	17.18
195	V20-Bi20	30/30/6/0.1/60	3368	TBHP	17.18
196	V15-Cu5 s/calc	30/30/6/0.1/60	3368	TBHP	17.18
199	V15-Cu5 calcinado	30/30/6/0.1/60	3368	TBHP	17.18
202 rep 199	V15-Cu5 calcinado	30/30/4.3/0.1/60	3368	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17.25
203	V15-Cu5 calcinado	30/30/6/0.1/45	3368	TBHP	17.18
204	V15-Cu5 calcinado	30/30/6/0.1/30	3368	TBHP	17.18
237*	V10 / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> básica	30/30/1 + 0.5(30') /0.1/60	3368	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.44
238*	V10 / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ácida	30/30/1 + 0.5(30') /0.1/60	3368	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.44

\* Pruebas de actividad a diferentes tiempos de reacción:

148, 149, 150 a 40 min de reacción, 166, 167, 237, 238 a 60 minutos de reacción, las demás pruebas fueron a 30 min de reacción.

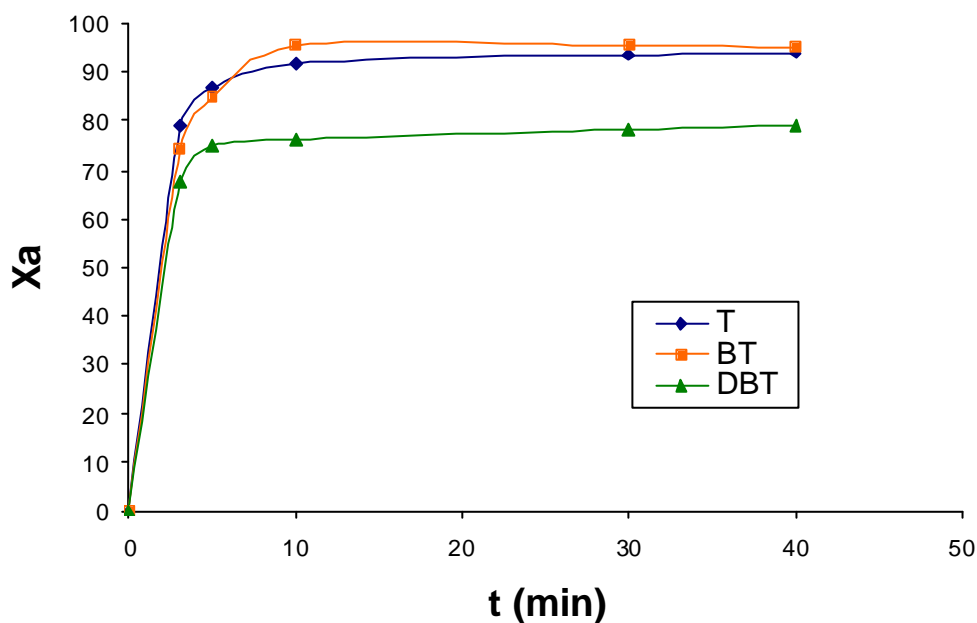


#### 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analizan los resultados de las diferentes pruebas de actividad realizadas a los catalizadores. El enfoque de este análisis será sobre diferentes aspectos, tales como, el tipo de catalizador usado, el tipo de oxidante y de acuerdo a la fase o fases activas empleadas en los catalizadores.

##### Tipo de catalizador.

Una vez obtenidos los datos cromatográficos del muestreo hecho durante las reacciones, se obtiene la conversión para cada compuesto y se obtiene una gráfica como la que se muestra en la figura 4.0.1.



**FIGURA 4.0.1 Prueba 148 V20% (30/30/6/0.1) A 60°C**

En donde Xa es la conversión es decir el porcentaje de órganoazufrados que se extrae o se oxida de cada componente: tiofeno (T), benzotiofeno (BT) ó dibenzotiofeno (DBT) en



## RESULTADOS

---

---

función del tiempo (t). De esta figura se puede observar que en menos de 10 minutos se alcanza la conversión de equilibrio.

En general todas las gráficas de la series V-Bi y V-Cu son muy similares a esta, lo importante es la comparación que se realizó entre cada grupo de catalizadores.

Cada serie es diferente por lo que es necesario analizarlas por separado, así que para realizar un mejor análisis se dividieron de acuerdo a la fase o fases activas que están presentes en el catalizador. Cabe mencionar que en todas las pruebas se utilizó un exceso de oxidante, es decir la relación oxígeno/ azufre fue mayor a 15 (ver tabla 3.3.1 y apéndice 1).

Las series de catalizadores fueron:

- Catalizadores monometálicos de V, Bi
- Serie V-Bi
- Serie V-Cu

### Tipo de oxidante.

Existen otros factores que intervienen en el proceso de oxidación de los compuestos de azufre presentes en el diesel, tales como el tipo de oxidante, la temperatura y el disolvente polar que se usa para la extracción. El tipo de oxidante utilizado en el sistema de reacción, es importante ya que cada oxidante tiene propiedades distintas y reacciona de diferentes formas [8]. El oxidante que se utiliza comúnmente es el peróxido de hidrógeno (solución de  $H_2O_2$  al 30% en peso), sin embargo, al parecer para esta serie de catalizadores no es el mejor oxidante, ya que el peróxido de hidrógeno es muy inestable a temperatura ambiente y se descompone con facilidad, así que es muy probable que la mayor parte del peróxido se descomponga de manera inmediata al agregarlo al sistema de reacción [9]. Otro de los problemas que se pudo ver con este oxidante, es que provoca un cierto envenenamiento en el catalizador, el cual no permite la oxidación completa de las fracciones extraídas por el disolvente [10]. Para demostrar esta hipótesis se realizaron algunas pruebas adicionales con catalizadores que ya se habían utilizado, pero esta vez se monitoreo el consumo de  $H_2O_2$



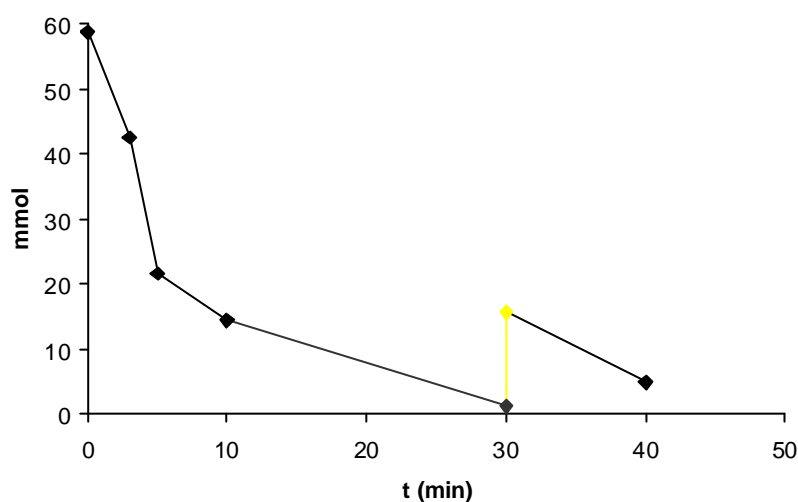


## RESULTADOS

---

---

durante la reacción. Los análisis de consumo del oxidante se realizaron por Iodometría y Permanganimetría, métodos de análisis indirectos para la valoración de la mayoría de los peróxidos y perácidos. La figura 4.0.2 muestra la cantidad de peróxido consumida con respecto al tiempo de reacción.



**Figura 4.0.2 consumo de  $H_2O_2$  en 40 min. de reacción de la prueba 148.**

En este gráfico se puede ver que hubo una adición de peróxido a los 30 minutos, la cual se monitoreó a los 40 minutos para ver si existía una disminución o si se mantenía la misma cantidad de peróxido. El resultado fue lo esperado, a los 5 minutos de reacción se descompuso 66% del peróxido, y a los 30 minutos de reacción se descompuso prácticamente todo el peróxido. Si analizamos estos resultados con el gráfico de conversión (figura 4.0.1), en 5 minutos se logra extraer una gran cantidad de compuestos tiofénicos, lo cual no significa necesariamente que la cantidad de peróxido que se eliminó intervino en la remoción de los compuestos órganoazufrados, finalmente a partir de los 10 minutos de remoción total se mantuvo prácticamente constante. Aunque se realizó una adición del agente oxidante a los 30 minutos la extracción no tuvo ninguna modificación, sin embargo si se puede ver que se descompone mas de la mitad del peróxido agregado, por lo tanto, sí



## RESULTADOS

---

---

hay descomposición del peróxido sin que exista la remoción significativa de los compuestos tiofénicos.

Otro oxidante utilizado fue el terbutilhidroperóxido (TBPH), un oxidante también bastante utilizado para las reacciones de oxidación por su fuerte poder oxidante.

Algunos metales de transición del Grupo IV-VI, como el Mo, W, Cr y Nb, han sido usados como catalizadores de oxidación [11, 18,27] y requieren de tertbutil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante. Esto es también atribuido a que el TBHP es un oxidante soluble en los hidrocarburos que contienen a los organoazufrados y esto facilita el proceso de ODS [15,18].

Mas adelante veremos una comparación entre los dos tipos de oxidante utilizado.

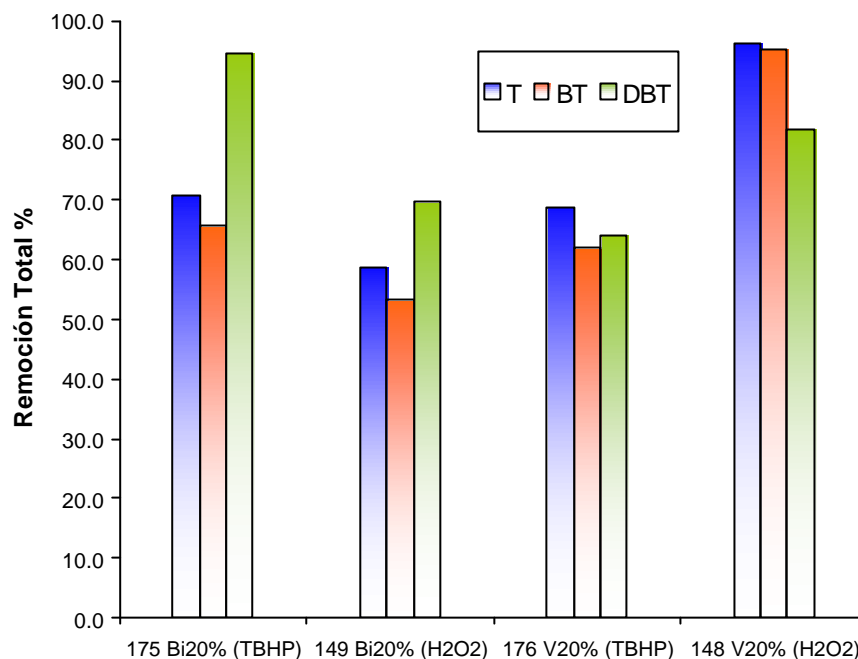
Otro de los factores es el disolvente de extracción. De entre los disolventes polares y no polares que han sido evaluados [11,16], el acetonitrilo ha resultado el mas eficiente, por lo cual este ha sido seleccionado para este estudio . Mas adelante se explicará porque no se usa el disolvente más polar que hay; el agua.

### **4.1 Catalizadores Monometálicos de Vanadio y Bismuto.**

En esta sección analizaremos las pruebas de actividad de cada catalizador de acuerdo a la cantidad de fase activa, las condiciones de reacción y al comportamiento monometálico.

Los catalizadores monometálicos que se analizaron fueron V20 y Bi20 los cuales se probaron a diferentes condiciones de reacción para ver el comportamiento de cada uno.

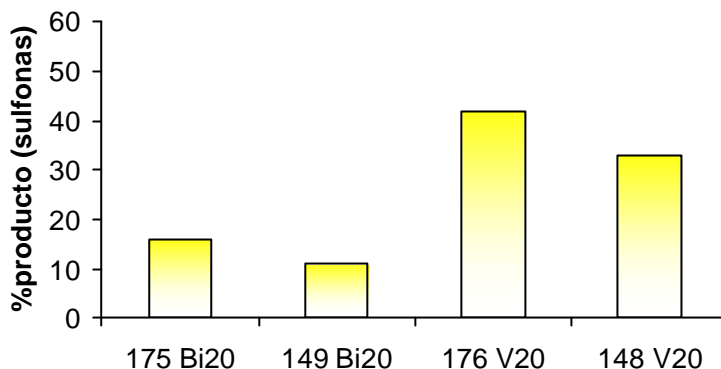
En la figura 4.1.1 se presenta la remoción total de los compuestos tiofénicos de la fase diesel a 30 minutos de reacción para estos catalizadores, utilizando peróxido de hidrógeno o terbutilhidroperóxido como agente oxidante (ver tabla 3.3.1).



**Figura 4.1.1 Remoción total en 30 minutos de reacción prueba 148, 149(con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y 175, 176 (con TBHP)**

Cuando se usa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pruebas 148 y149) el catalizador de Vanadio es mejor que el de Bismuto, y la reactividad de los compuestos tiofénicos es diferente: para el catalizador de Bi la conversión del DBT es mayor al T y BT. Mientras que para el catalizador de V el orden de reactividad es T > BT > DBT. En las pruebas 175 y 176 con TBHP, se puede apreciar que el catalizador Bismuto extrae una mayor cantidad de DBT, además de que aumenta la extracción de los otros componentes de la mezcla, por lo que el catalizador de Vanadio muestra una disminución significativa. En la figura 4.1.2 se muestra el producto de reacción de oxidación la DBTsulfona para las pruebas anteriores, obtenidos en 30 minutos de reacción.

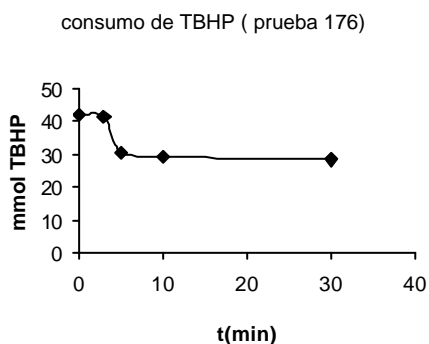
## RESULTADOS



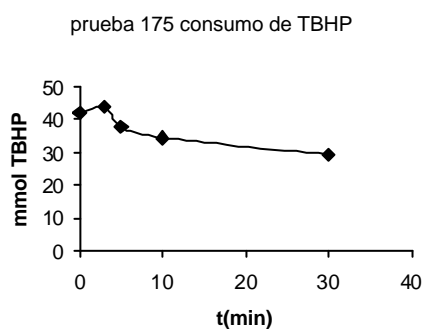
**Figura 4.1.2** Porcentaje de DBTsulfona obtenido en las pruebas 148, 149 con  $H_2O_2$  y en las pruebas 175, 176 con TBHP.

De estos resultados se puede apreciar que el uso de TBHP favorece la producción de DBTsulfona. Del análisis de estos resultados se propuso realizar mas pruebas con TBHP.

En lo que se refiere al consumo de oxidante (ver figuras 4.1.3 y 4.0.2), podemos darnos cuenta de que la cantidad que se consume del peróxido de hidrógeno es mucho mayor a la del TBHP. Por lo que el agua oxigenada se descompone más rápidamente por efecto de la temperatura que el TBHP.



**Figura 4.1.3a.** V20% TBHP



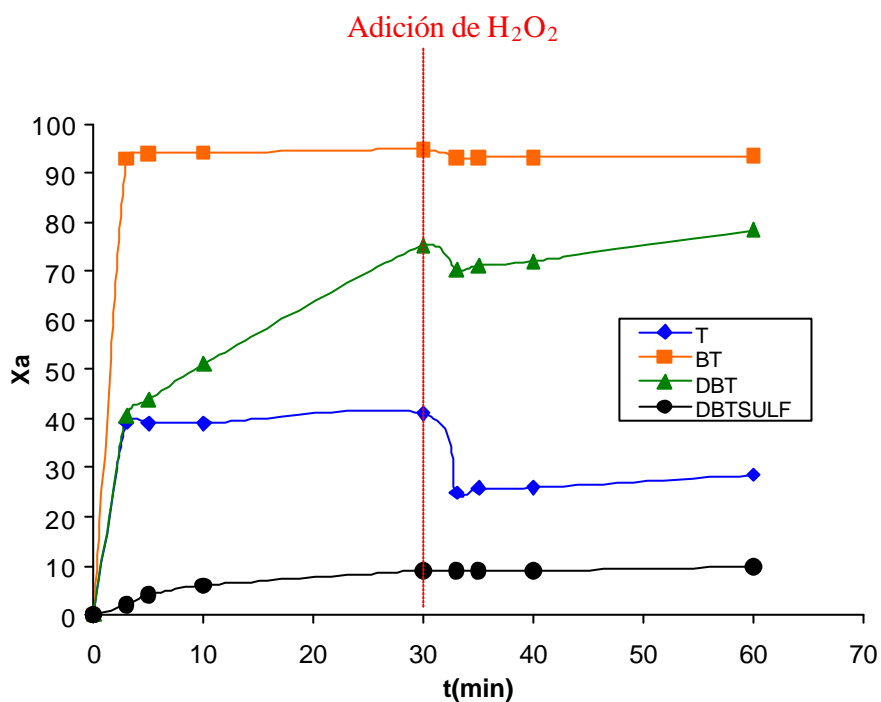
**Figura 4.1.3b** Bi20% TBHP

## RESULTADOS

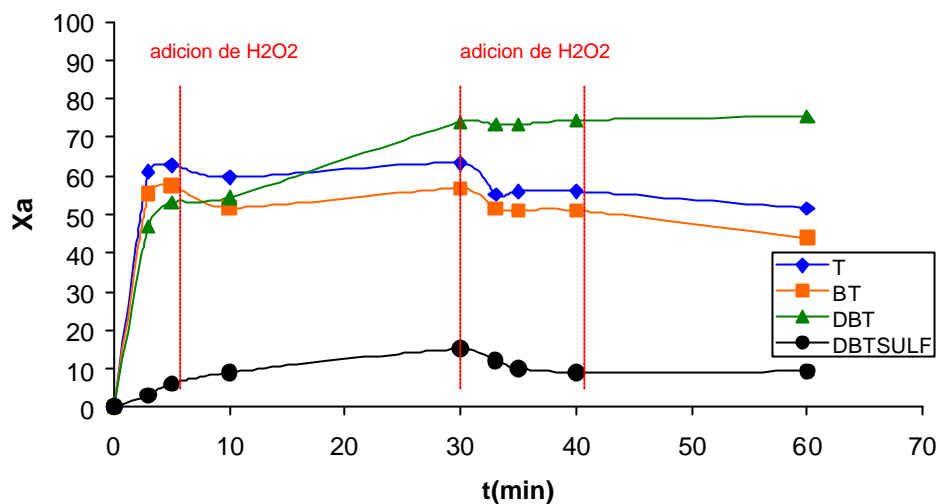


Como ya habíamos comentado anteriormente, es muy probable que exista un efecto particular del peróxido de hidrógeno en esta serie de reacciones utilizando estos catalizadores. Para justificar lo anterior pensamos que el peróxido envenena la muestra inhibiendo la extracción, por lo cual se realizaron 2 pruebas con adición continua de peróxido durante la reacción:

- Prueba 166 Bi20% 30/30/6/0.1 agregando 6mL más de  $H_2O_2$ . Figura 4.1.4
- Prueba 167 Bi20% 30/30/2/0.1 agregando 2mL más de  $H_2O_2$  en 5, 30 y 40 minutos. Figura 4.1.5



**Figura 4.1.4 prueba 166 Bi20 30/30/6/0.1/60 con adición de 6 mL de  $H_2O_2$  a los 30 minutos de reacción**

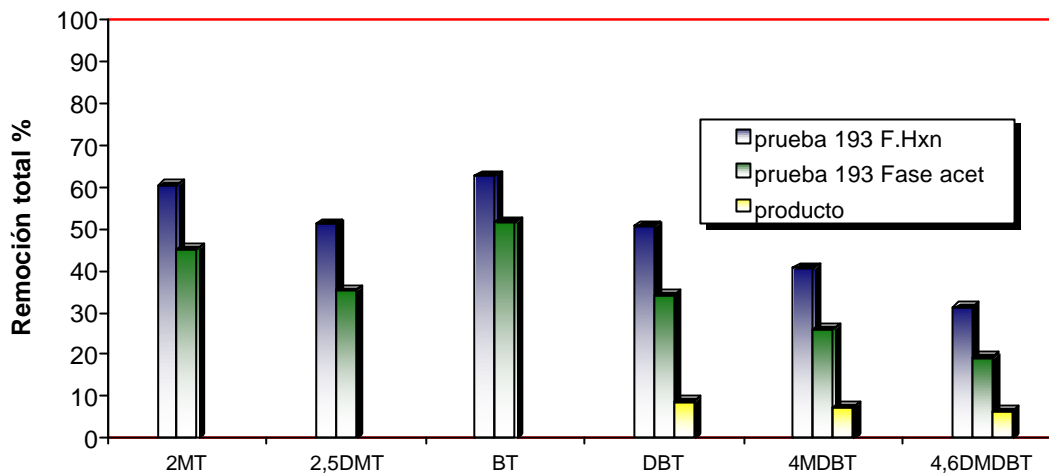


**Figura 4.1.5 prueba 167 Bi20 30/30/2/0.1/60 con adición de 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a los 5, 30 y 40 minutos de reacción**

Podemos ver que al agregarle más peróxido la curva decae, lo que indica que el exceso de agua oxigenada inhibe la reacción. También la cantidad de producto disminuye con respecto a la prueba 175 al agregarle el peróxido.

Se realizó una prueba más para el Bi20, pero ahora utilizando una mezcla inicial de 6 componentes, incluyendo los componentes mas refractarios en HDS como son el 4MDBT y 4,6DMDBT para corroborar que el catalizador de Bi20 funciona de manera eficiente usando como oxidante TBHP. Los resultados se muestran en la figura 4.1.6

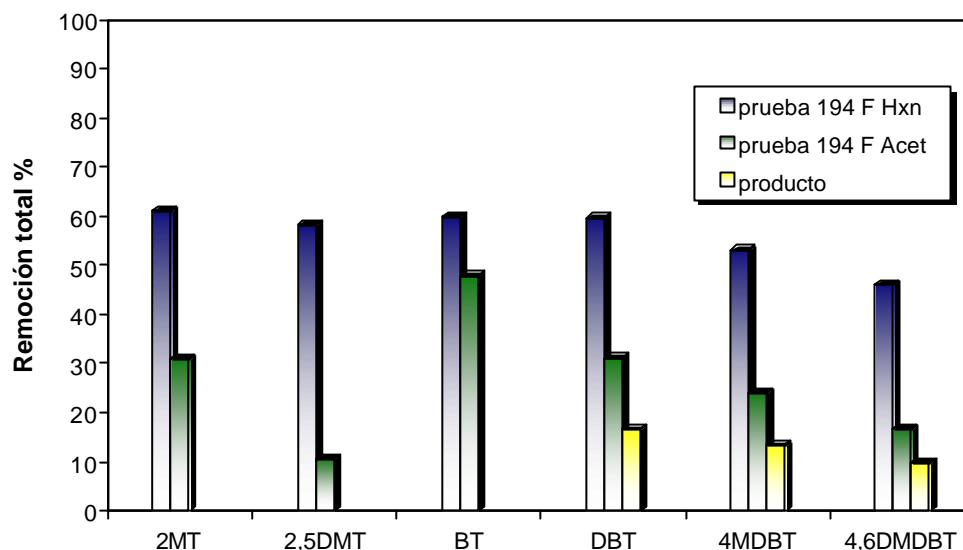
## RESULTADOS



**Figura 4.1.6 Remoción total obtenida en la prueba 193 Bi20 30/30/6/0.1/60 utilizando como oxidante TBHP**

Podemos verificar que la extracción y la formación de productos de esta prueba con respecto a la prueba 175 disminuyó en cuanto a BT y DBT que son los compuesto tiofénicos presentes en las dos pruebas, pero si vemos lo que se refiere a la producción de sulfonas, se obtuvo una cantidad considerable de los tres compuestos mas pesados; para DBTsulfona se obtuvo un 8.7%, para 4MDBTsulfona un 7.5% y para la 4,6DMDBTsulfona un 6.5%. Esto es aparentemente lógico ya que al tener más componentes en la fase diesel (mezcla original), es más difícil la extracción y la oxidación de los compuestos órganoazufrados.

Utilizando la misma mezcla de reacción de 6 componentes se realizó la prueba 194 pero ahora con V20. Los resultados de esta prueba se presentan en el grafico 4.1.7



**Figura 4.1.7 Remoción total obtenida en la prueba 194 V20**

La cantidad de sulfona obtenida aumentó con respecto a la prueba anterior, 16.6% DBT sulfona, 13.4% 4MDBT sulfona y 9.8% 4,6DMDBT sulfona. Estas 2 pruebas siguen la misma tendencia que las anteriores, es decir, V20 es mejor catalizador que Bi20. Ahora el punto es observar y determinar si un catalizador bimetálico V-Bi es un mejor catalizador.

#### 4.2 Catalizadores bimetálicos Serie V-Bi

La serie y composición de éstos catalizadores se pueden ver en la tabla 3.3.1 del capítulo anterior.

Para analizar estos catalizadores se dividió en 3 grupos:

**Grupo I-** V-Bi con la misma cantidad de metal total, 10, 20, 30 ó 40%.

**Grupo II-** V-Bi relación 50%-50% con variación en la cantidad de metal total.

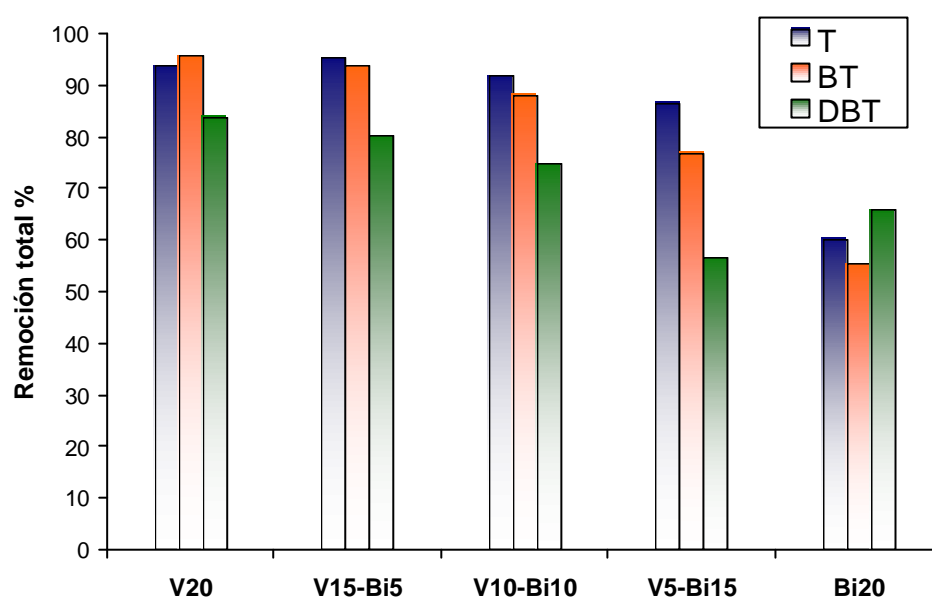
**Grupo III-** V-Bi relación 75%-25% con variación en la cantidad de metal total.



## RESULTADOS



Grupo 1. Se tomaron 5 catalizadores, específicamente los que corresponden a la relación V100%-Bi0% hasta llegar a V0%-Bi100% de forma progresiva y con un contenido de metal total de 20%. En esta parte se incluyeron los resultados del V20 y Bi20 para tener una referencia. Los resultados de los catalizadores del primer grupo se muestran en la figura 4.2.1, en donde representa la remoción total en 30 minutos de reacción.



**FIGURA 4.2.1 Remoción total obtenida con los catalizadores del grupo I a 30 minutos de reacción, con un 20% de metal total.**

En este gráfico podemos ver que los valores de conversión obtenidos, sólo son justificados a simple vista por la cantidad de Vanadio presente en el catalizador, porque la actividad aumenta en función del contenido de V, independientemente del contenido de Bi.

De este primer grupo se observa que los catalizadores de V15-Bi5 y V10-Bi10 son los que tuvieron la conversión mas alta en los tres componentes de la mezcla reactiva. De ahí que se formaran 2 grupos mas de catalizadores; los del grupo de V50%-Bi50% y V75%-Bi25%, modificando en ambos casos la cantidad de metal total. La razón principal de esto es



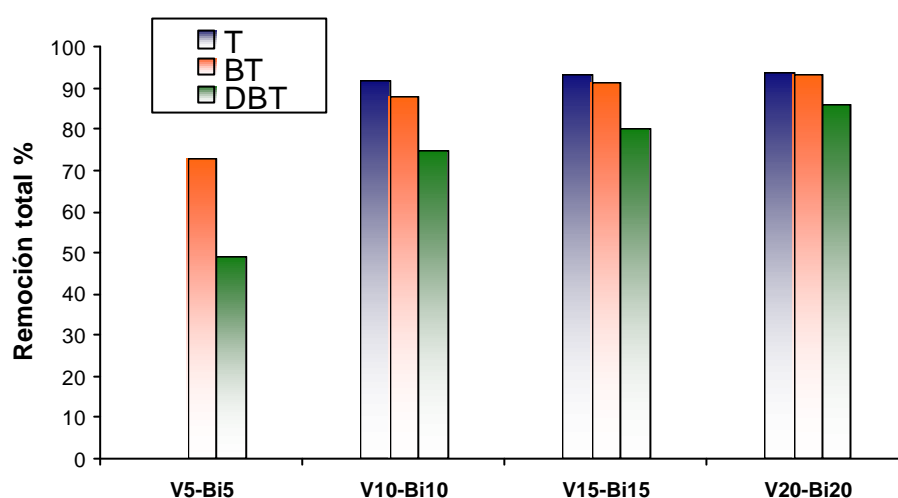
## RESULTADOS

---

---

verificar si la cantidad total de metal influye en la conversión de los productos que contienen azufre. Estos catalizadores se analizaron de manera idéntica.

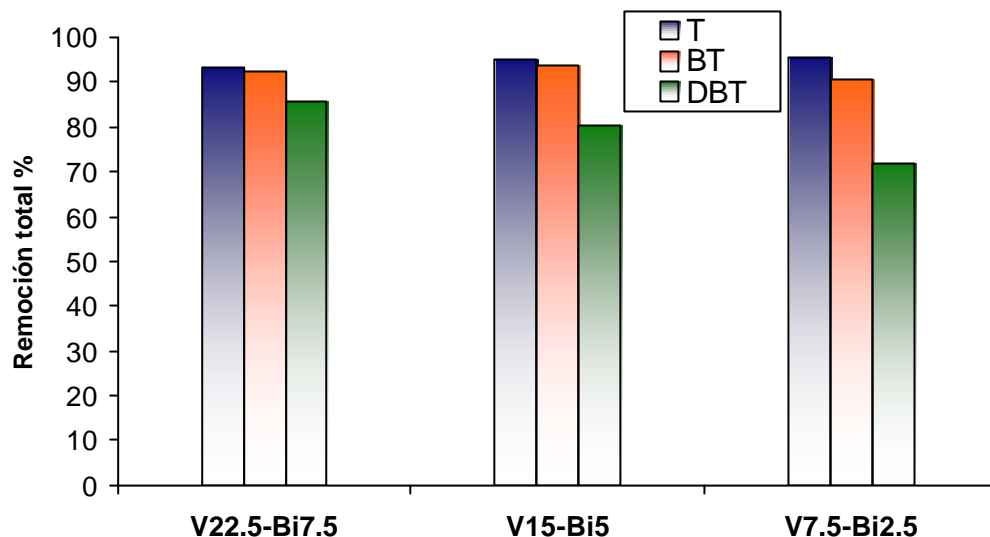
Grupo II. Los resultados de actividad se muestran en la figura 4.2.2. Se tomaron 4 catalizadores con relación V50%-Bi50% modificando la cantidad de metal total.



**Figura 4.2.2 Remoción total obtenida por los catalizadores del grupo II a 30 minutos de reacción.**

De la misma forma que en el grupo I, se puede observar que el Vanadio influye directamente sobre la conversión, pero también influye el porcentaje de metal total presente en cada catalizador.

Grupo III. Finalmente se analizaron los resultados de tercer grupo, esta vez teniendo como relación V75%-Bi25% (Figura 4.2.3) modificando de igual forma la cantidad de metal total.



**Figura 4.2.3 Remoción total obtenida por los catalizadores del grupo III en 30 minutos de reacción.**

Una vez más se pudo constatar que la cantidad de Vanadio es la que determina la conversión. Aunque en esta última comparación, los 2 primeros componentes de la mezcla (T y BT) son relativamente muy parecidos. Sin embargo, el tercer componente (DBT) sí tiene una diferencia significativa en cuanto a conversión.

De la misma forma que en los catalizadores monometálicos, se probó el mejor catalizador de esta serie con una mezcla reactiva de 6 componentes utilizando como agente oxidante TBHP. Los resultados muestran que la extracción de la fase hexadecano es menor, pero lo importante de esta prueba es ver la cantidad de producto que se obtiene. En la figura 4.2.4a se muestra los resultados de extracción de la fase hexadecano y en la figura 4.2.4b los productos obtenidos en la fase acetonitrilo.

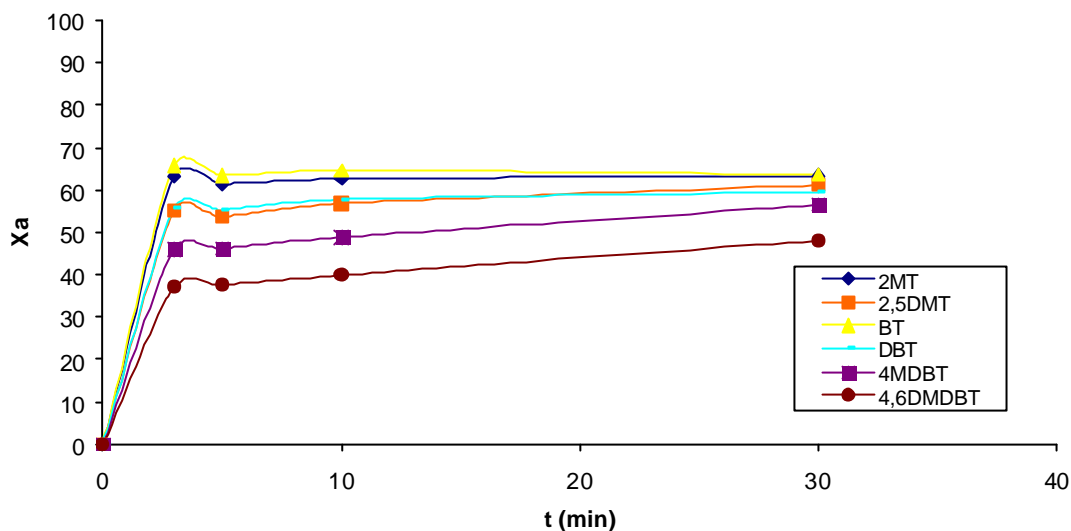


Figura 4.2.4a Conversión en función del tiempo de reacción para la prueba 195 V20-Bi20 (30/30/6/0.1). Fracción de 6 componentes removidos del hexadecano

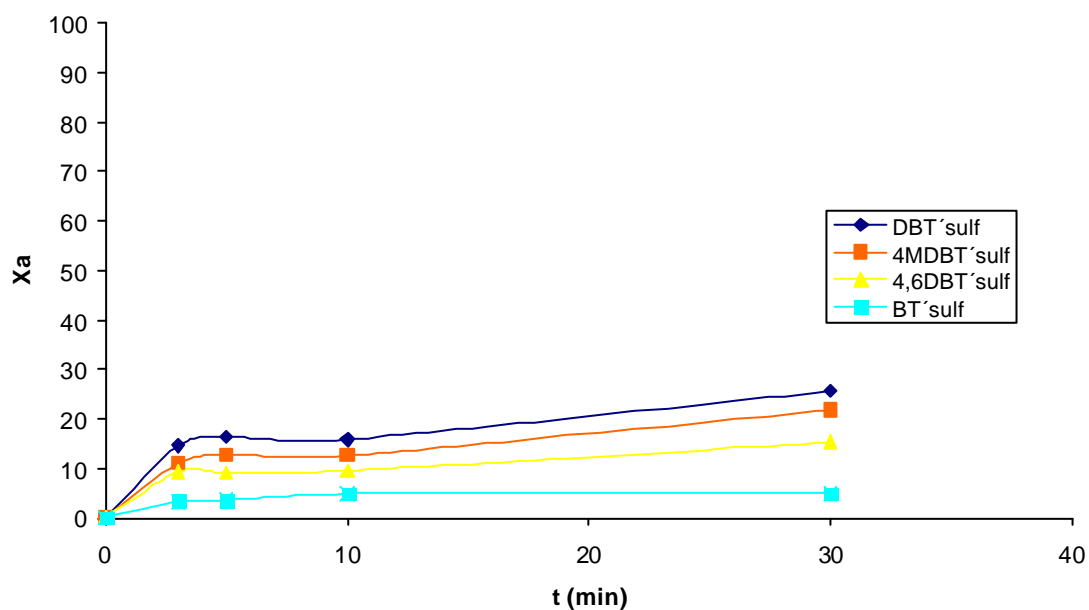


Figura 4.2.4b Prueba 195 productos (sulfonas) de la reacción de oxidación obtenidos en la fase acetonitrilo.



## RESULTADOS

---

---

Se obtuvo un porcentaje de extracción similar al de los catalizadores monometálico Bi20% y V20%, pero lo más importante es analizar el porcentaje de sulfonas que se producen; DBTsulfona 25.6%, la 4MDBTsulfona 21.8% y la 4,6DMDBTsulfona 15.3%. Se puede observar por curioso. Resulta que si sumamos las sulfonas producidas por los catalizadores monometálicos Bi20 y V20, en efecto dan un resultado similar a la cantidad de sulfonas producidas por el catalizador bimetalico V20-Bi20.

Esta es la base principal para asegurar que un catalizador bimetalico es más reactivo que un monometálico, aunque si bien es cierto no hay un efecto sinérgico entre ellos.

### 4.3 Catalizadores bimetalicos Serie V-Cu

Hemos estado estudiando los catalizadores bimetalicos de V-Bi, ahora vamos a estudiar los catalizadores V-Cu para ver que tanto afecta el cambio del bismuto por el cobre. Los datos para este grupo de catalizadores se muestra en la tabla 3.3.1 del capitulo anterior. Como se mencionó en el capitulo anterior la mezcla reactiva utilizada para esta serie es diferente a la de V-Bi. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.3.1. como la extracción total a 30 minutos de reaccion.

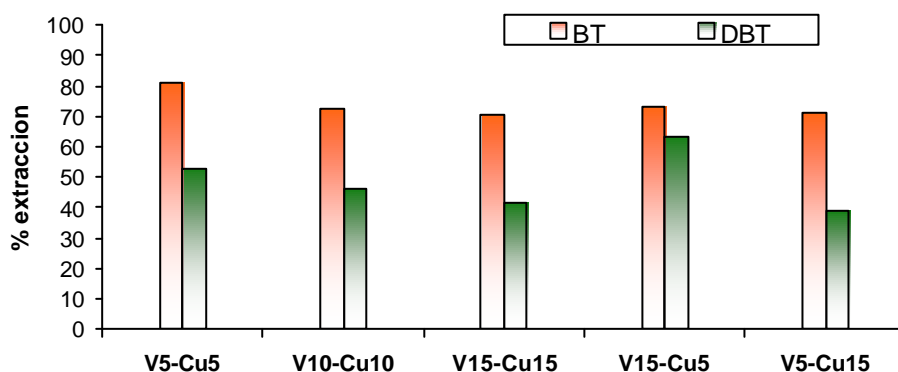


Figura 4.3.1 Extracción obtenida con los catalizadores V-Cu a 30 min. de reaccion

## RESULTADOS



Como se puede observar la extracción obtenida por estos 5 catalizadores es relativamente baja, esto se puede deber a la inhibición que provoca el peróxido de hidrógeno. De acuerdo a estos resultados el mejor catalizador es el de V15-Cu5, ya que se obtuvo un 63% de extracción de DBT que es el compuesto más complejo de la mezcla de reacción utilizada. De forma análoga a los catalizadores de la sección 4.2 se realizaron varias pruebas para justificar el estudio de este grupo de catalizadores de V-Cu, primero utilizando como agente oxidante el  $H_2O_2$ . En la figura 4.3.2a y 4.3.2b se muestran los resultados de actividad y productos.

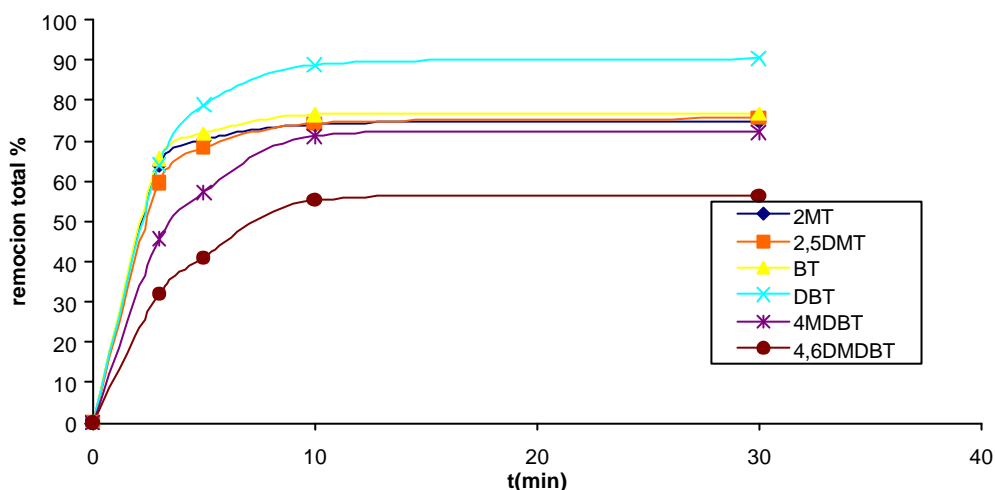


Figura 4.3.2a Prueba 202 V15-Cu5 30/30/4.3/0.1/60 remoción total de la fase hexadecano en función del tiempo

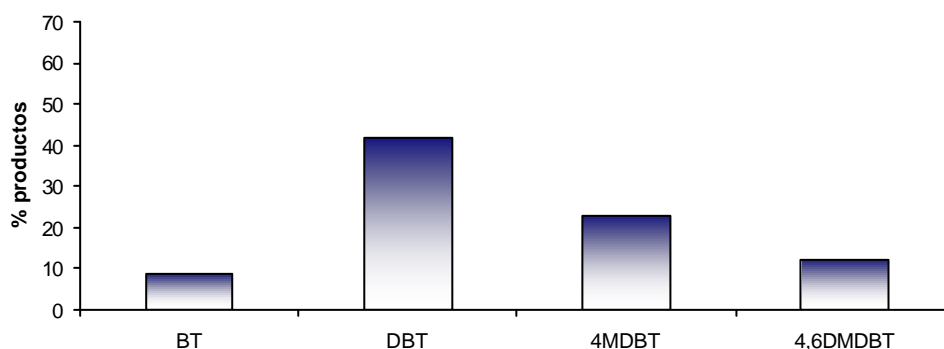


Figura 4.3.2b Productos (sulfonas) de la reacción de oxidación obtenidos en la fase acetonitrilo prueba 202 V15-Cu5



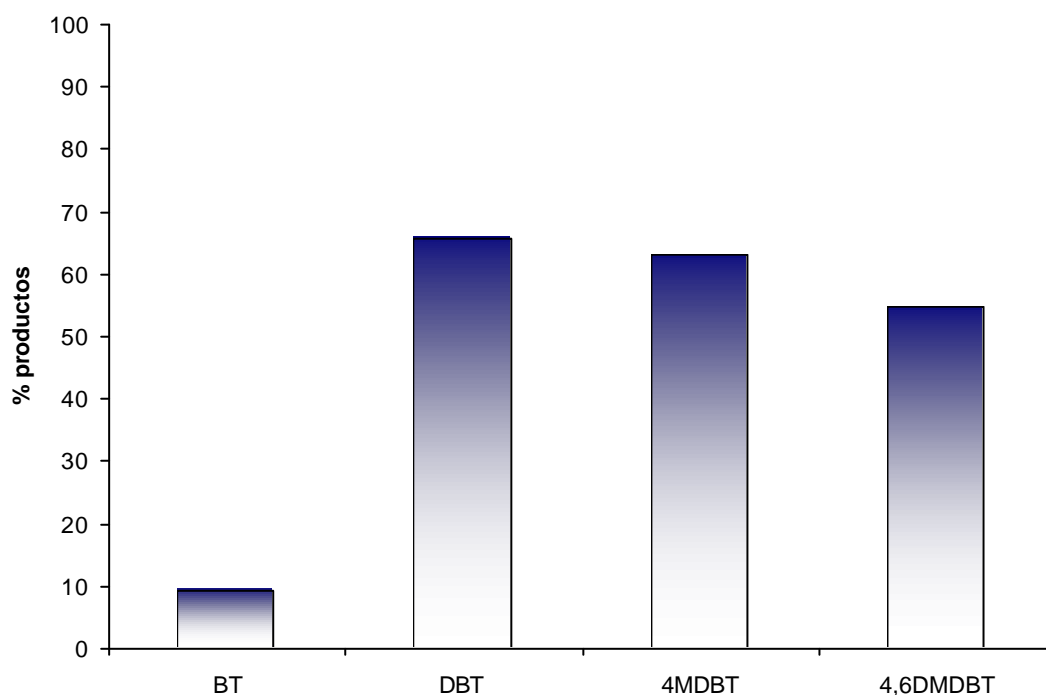
## RESULTADOS

---

---

Comparando con los resultados de la figura 4.3.1 se observa un aumento de extracción de DBT de 63% a 90%. Además en esta corrida si se obtuvieron datos de los productos tanto en fase hexadecano como en fase acetonitrilo; se obtuvo un 8.8% de BT en fase acetonitrilo, 41.9% total de DBT´ sulfona, 24.2% de 4MDBT´ sulfona y un 14.9% de 4,6DMDBT´ sulfona.

Con estos resultados podemos decir que este grupo de catalizadores es mejor en cuanto a la producción de sulfonas que el grupo de V-Bi. Para comparar estos resultados se realizó una prueba con TBHP. La figura 4.3.3 muestra la producción de sulfonas de la prueba 199.



**Figura 4.3.3 Productos de la reacción de oxidación (sulfonas) obtenidos en la fase acetonitrilo prueba 199 V15-Cu5**



## RESULTADOS

---

---

Claramente se puede observar que la cantidad de productos aumentó en comparación con la prueba 202. Se obtuvo un 9.3% de BTsulfona, un 65.8% de DBTsulfona, 62.9% de 4MDBTsulfona y 54.6% de 4,6DMDBTsulfona.

Este grupo de catalizadores también presenta una ligera tendencia hidrofóbica (que por sus propiedades o composición no se favorece el contacto con el agua) ya que en presencia de  $H_2O_2$  la producción se ve disminuida con respecto a las pruebas con TBHP.

### 4.4 Pruebas Adicionales

Estas pruebas se realizaron para cerciorarnos de los posibles efectos de diferentes factores que están presentes en el sistema de reacción; estos factores tales como el agua en exceso, la temperatura y el tipo de soporte del catalizador son de gran importancia para seleccionar las condiciones óptimas de operación del proceso de desulfuración oxidativa.

#### 4.4.1 Efecto del agua

Como ya habíamos mencionado, existe un efecto de inhibición relacionado con la cantidad de agua presente en el sistema de reacción. Según artículos publicados [11] existen algunos catalizadores hidrofóbicos, es decir, son intolerables al agua presente en el sistema de reacción. Para comprobar esto se realizaron pruebas con el catalizador V20 y la fase disolvente fue una mezcla acetonitrilo-agua en diferentes relaciones (ver tabla 4.4.1.1) las pruebas realizadas fueron:

Prueba 171 V20/  $TiO_2$  20/20(10agua-10acetonitrilo)/1/0.1/60

Prueba 172 V20/  $TiO_2$  20/20(5agua-15acetonitrilo)/1/0.1/60

Prueba 148 como referencia. (20/20acet/1/0.1/60)

Prueba con 100% agua



## RESULTADOS



La tabla 4.4.1.1 presenta los resultados de producción de sulfona de DBT obtenidos en cada prueba.

<i>Prueba</i>	<i>Relación agua- acetonitrilo%</i>	<i>ppm de DBT sulfona</i>
148	0-100	886
172	25-75	346
171	50-50	65
adicional	100-0	0

**Tabla 4.4.1.1 Pruebas realizadas con mezclas agua -acetonitrilo como disolvente de extracción.**

En efecto, la cantidad de sulfonas va disminuyendo significativamente cuando la cantidad de agua presente en la mezcla de extracción va aumentando, hasta tener solamente agua como disolvente de extracción, que en este caso la producción de sulfonas es 0. Es importante señalar que aunque en la prueba 148 no se le agregó agua al sistema de reacción, existe una cierta cantidad de agua producto de la descomposición del peróxido de hidrógeno que se utilizó como agente oxidante.

### 4.4.2 Efecto de la temperatura

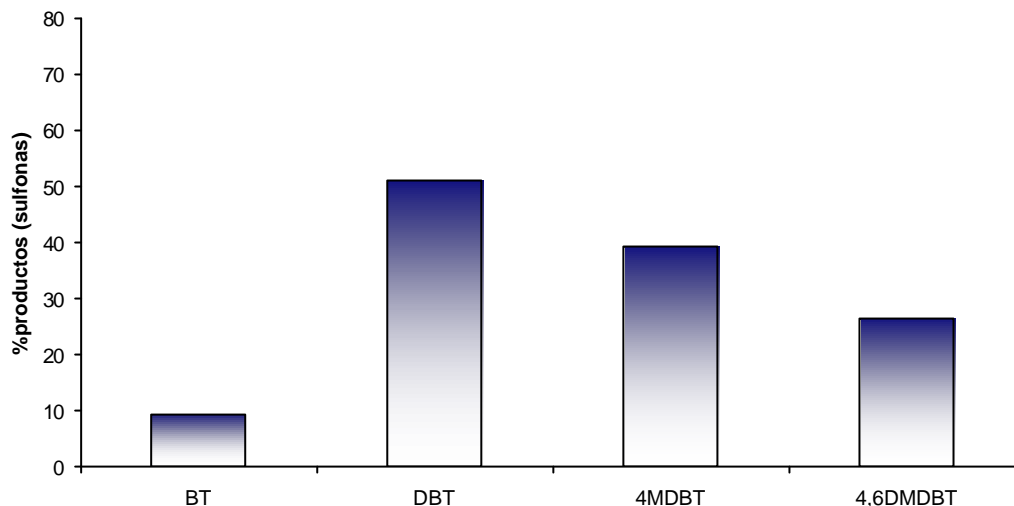
Como se mencionó al principio de este capítulo la temperatura es un factor importante en el proceso de oxidación de compuestos tiofénicos. Para esto se tomó el mejor catalizador de cada serie y se le realizaron pruebas a diferentes temperaturas.

Las pruebas se hicieron a 30 y 45°C, además de la prueba 199 que fue hecha a 60° C. la cantidad de productos obtenidos en la prueba a 30°C se muestran en la figura 4.4.2.1.

## RESULTADOS

---

---



**Figura 4.4.2.1 Prueba 204 V15-Cu5 30/30/6/0.1 Prueba a 30 °C utilizando TBHP como agente oxidante.**

Comparando estos resultados con la prueba 199, podemos ver que si hay variación de producción de sulfonas con respecto a la temperatura, la producción disminuye al bajar la temperatura del sistema de reacción de 60° C a 30° C. Analizado este grafico con el 4.3.3 la DBTsulfona disminuyó de un 65.8% a un 51.2%, la 4MDBTsulfona de 62.9% a 39.3% y la 4,6DMDBT de 54.6% a 26.5%. La reducción fue de un 30 a un 40%. La producción de BTsulfona se mantuvo similar entre las dos pruebas. Por lo tanto podemos decir que mientras más pesado es el compuesto tiofénico, mas afecta la temperatura. Por lo tanto comprobamos que la variación de la temperatura si afecta al sistema de reacción de forma importante y el proceso esta controlado por factores cinéticos.

### 4.4.3 Efecto del soporte en el catalizador.

Se obtuvo alúmina con diferente acidez, y con estas se prepararon catalizadores de V al 10% en peso para hacer 2 pruebas más, la 237 y 238, con la finalidad de comparar si la acidez en el soporte tiene alguna influencia sobre la reactividad de los compuestos tiofénicos. El sistema de reacción utilizado fue 30/30/1/0.1/60 con adición de 1 mL de

## RESULTADOS



peróxido a los 5 minutos de reacción, utilizando como oxidante  $H_2O_2$ . Los resultados se muestran en las figuras 4.4.3.1 y 4.4.3.2:

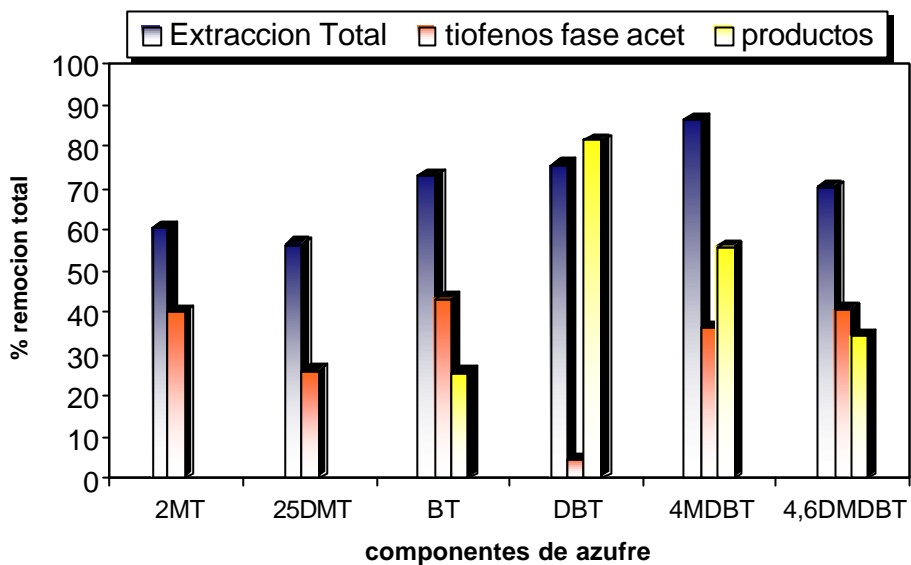


Figura 4.4.3.1 Resultados de actividad con V10 /  $Al_2O_3$  básica (pH = 6-7) Prueba 237

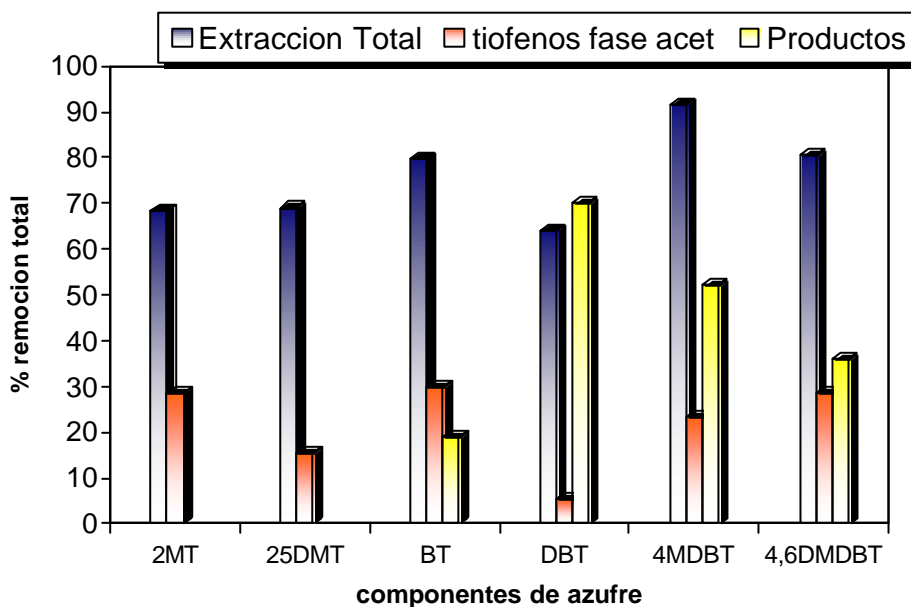


Figura 4.4.3.2 Resultados de actividad con V10 /  $Al_2O_3$  ácida (pH = 3-4) Prueba 238



## RESULTADOS

Como se puede observar los gráficos son muy parecidos a simple vista pero hay que analizarlos mas a fondo. Si comparamos solamente los datos de la extracción de los compuestos tiofénicos de la fase hexadecano vemos que con en la alúmina ácida aumento aproximadamente un 10% con respecto a la básica. En lo que se refiere al la cantidad extraída sin ser oxidados a fase acetonitrilo es de manera contraria, en la alúmina ácida bajo aprox. un 10% con relación a la básica. Finalmente la cantidad de sulfonas varía dependiendo del compuesto tiofénico. Por lo tanto podemos ver que si hay diferencias entre las dos alúminas pero la pregunta es que tan significativas son como para asegurar que la acidez influye en los resultados de oxidación de estos compuestos. Parece ser que si nos enfocamos sólo en la producción de sulfonas la alúmina ácida es ligeramente mejor que la básica. El aumento de producción es de aproximadamente 5% a 10% dependiendo del compuesto tiofénico.

### 4.5 Resultados de Caracterización

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos y una discusión de la caracterización efectuada a los catalizadores, por medio de las técnicas descritas en el capítulo anterior, con la finalidad de poder comparar las diferencias que presentan dichos catalizadores de acuerdo a la cantidad de fase activa presente.

Los resultados de área específica (método BET), volumen y diámetro de poro de los catalizadores más relevantes se muestran en la tabla 4.4.1.

<i>CATALIZADOR</i>	<i>AREA ESPECIFICA (BET) (m<sup>2</sup> /g)</i>	<i>VOLUMEN DE PORO (cm<sup>3</sup> / g)</i>	<i>DIAMETRO DE PORO PROMEDIO (Å)</i>
<b>Bi20</b>	<b>129</b>	<b>0.0974</b>	<b>34</b>
<b>V20 sin calcinar</b>	<b>87</b>	<b>0.0938</b>	<b>54</b>
<b>V20</b>	<b>67</b>	<b>0.0758</b>	<b>52</b>
<b>V20-Bi20</b>	<b>22</b>	<b>0.0192</b>	<b>44</b>
<b>V15-Cu15</b>	<b>35</b>	<b>0.0551</b>	<b>57</b>

Tabla 4.4.1 Resultados de área específica (BET) y distribución porosa

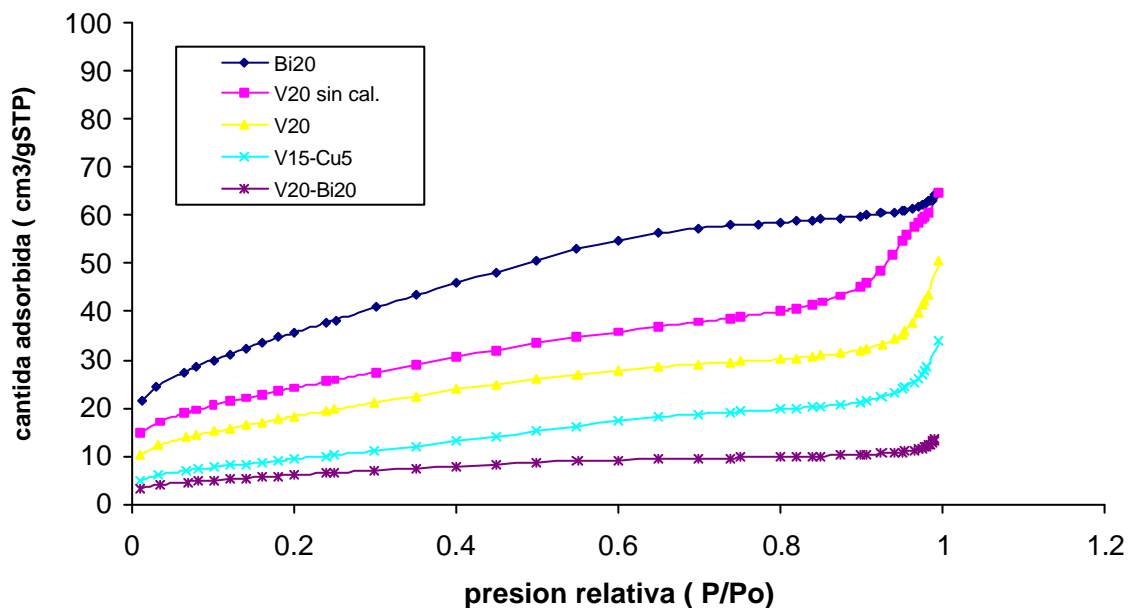


## RESULTADOS

Como podemos ver en esta tabla el catalizador de Bi20 es el que tiene mayor área específica, el volumen de poro mayor, y por lo tanto el diámetro de poro promedio de 34 Å es el menor. El catalizador de V20-Bi20 fue el que presenta la menor área específica, el menor volumen de poro y su diámetro de poro promedio es de 44 Å que es ligeramente mayor que el Bi20.

Otro detalle importante que se muestra en esta tabla es que al incrementarse el porcentaje de fase activa disminuye el área específica y el volumen de poro del catalizador, lo cual es debido a la obstrucción de la estructura porosa debido a la impregnación de las fases activas.

La figura 4.4.2 muestra de manera comparativa las isotermas de adsorción de los catalizadores mas representativos calcinados a 350°C





## RESULTADOS

---

---

Las isotermas del gráfico anterior son similares a las isotermas del tipo II de acuerdo a la clasificación de la IUPAC[5] (ver apéndice 1). Estas isotermas son características de sólidos macroporosos o no porosos.

Los resultados de difracción de rayos X muestran de acuerdo al patrón característico de cada compuesto, que en efecto, en los catalizadores si aparece el pentóxido de vanadio formado y el soporte, además de la formación del óxido de bismuto. A continuación se presentan los espectros obtenidos por difracción de rayos X.



## RESULTADOS

---

---



## RESULTADOS

---

---





## RESULTADOS

---

---



## RESULTADOS

---

---

## CONCLUSIONES

---

---



## CONCLUSIONES

Se sintetizaron 2 series de catalizadores bimetálicos V-Cu y V-Bi los cuales fueron modificados por la concentración de fase activa. Además, como referencia, se prepararon catalizadores monometálicos de Bi y V.

Con base a los experimentos realizados con este tipo de catalizadores se concluye que:

- Dentro de los catalizadores monometálicos, los que contienen como fase activa el V, tuvieron una mayor actividad en cuanto a extracción y oxidación que los de Bi, utilizando como agente oxidante peróxido de hidrógeno. En caso contrario, si se utiliza como agente oxidante el terbutil hidroperóxido los catalizadores que contienen Bi, funcionan mejor que los que contienen V.
- Efectivamente existe una inhibición del catalizador cuando hay presencia de agua en el sistema, de este hecho tenemos la certeza que se prepararon catalizadores hidrofóbicos.
- Para la serie de catalizadores bimetálicos de V-Bi, no existe un efecto sinérgico, si bien es cierto que existe un aumento en la extracción y la oxidación de los compuestos tiofénicos, la aportación independiente de cada metal.
- La serie de V-Cu también presenta una mayor actividad que los catalizadores de V-Bi. Estos catalizadores también presentan una ligera tendencia hidrofóbica, dado que con TBHP la producción de sulfonas es mucho mayor que cuando se utiliza el  $H_2O_2$ .



## CONCLUSIONES

---

---

- La temperatura es un factor importante en cuanto a la producción de sulfonas, al aumentar la temperatura aumenta la producción de sulfonas, pero ésta es limitada por la temperatura de ebullición del disolvente.
- La acidez del soporte parece ser un efecto importante sobre la reactividad de los compuestos tiofénicos. El catalizador de V soportado en alumina ácida presentó un 10% de productividad mayor que el catalizador soportado en la alumina básica.
- La reactividad de los catalizadores puede ser atribuida a su capacidad para la descomposición del oxidante, las cuales son función del soporte utilizado y de la cantidad y naturaleza de la fase activa.

## APENDICES

---

---



### APENDICE 1.

#### CALCULOS.

##### Formulación de catalizadores

Para 5g del catalizador de V5-Bi5:

5g soporte — 100%

Xg V — 5% ----- X = 0.25g de V

NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (116.98g) — 50.942g de V

Xg NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> — 0.25 g de V-----X = 0.574g de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>

De la misma forma para el Bi:

5g soporte — 100%

Xg V — 5% ----- X = 0.25g de V

Bi (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (395g) — 208.98g de Bi

Xg Bi (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> — 0.25g de Bi-----X = 0.472 g de Bi (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Por lo tanto si se preparan 5g de catalizador, se pesan las cantidades obtenidas para cada sal y finalmente se pesan 4.5g de soporte para completar los 5g.

Esta es la forma general de calcular la cantidad necesaria de reactivos, dependiendo de la cantidad de fase activa que deberá contener cada catalizador.

## APENDICES

---

---



Cálculo de ppm de azufre y relación O/S

Para obtener las ppm de cada componente de la mezcla modelo se necesita:

Peso molecular del compuesto (todos los reactivos son Aldrich)

Pureza (reactivos y disolvente)

Densidad (en caso de que sea líquido)

Densidad del disolvente (acetonitrilo)

Si se preparan una mezcla modelo que contiene 1g de BT y 1g de DBT, disueltos en 500 mL hexadecano (hx):

$$\frac{1 \text{ g BT}}{500 \text{ mL hx}} \cdot \frac{1 \text{ mL}}{0.773 \text{ g hx}} \cdot \frac{99 \text{ g hx}}{100 \text{ g}} = 0.002561 \text{ g/g} \cdot (10^6) = 2561 \text{ ppm de BT}$$

$$\frac{2561 \text{ ppm BT}}{134.2 \text{ g (PM del BT)}} \cdot \frac{32 \text{ g (PM del S)}}{100 \text{ g}} = 610 \text{ ppm de azufre}$$

$$\frac{2561 \text{ ppm DBT}}{184.26 \text{ g (PM de DBT)}} \cdot \frac{32 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 444 \text{ ppm de azufre}$$

por lo tanto son 1054 ppm de S total en la mezcla modelo.

$$\frac{1054 \text{ ppm}}{1000} \cdot \frac{32 \text{ g}}{32 \text{ g}} = 0.76 \text{ mmol de S}$$

Cálculo de relación O/S:

Para calcular las milimoles de oxígeno, se agregan 6mL. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

$$\frac{6 \text{ mL H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{1.11 \text{ g}}{34.01 \text{ g}} \cdot \frac{0.3}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} = 58.74 \text{ mmoles de H}_2\text{O}_2$$

$$\frac{58.75 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{0.76 \text{ mmol de S}} \text{ (relación O/S)} = 77.78$$

La relación O/S da una idea del exceso de oxidante que hay en la reacción.



## APENDICE 2.

### **DETERMINACIÓN DEL AREA ESPECÍFICA DE LOS CATALIZADORES, METODO BET (*Brunauer-Emmett-Teller*)**

En la mayoría de los sólidos la superficie no es totalmente plana es más, en el caso de los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño

. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, son microporos.

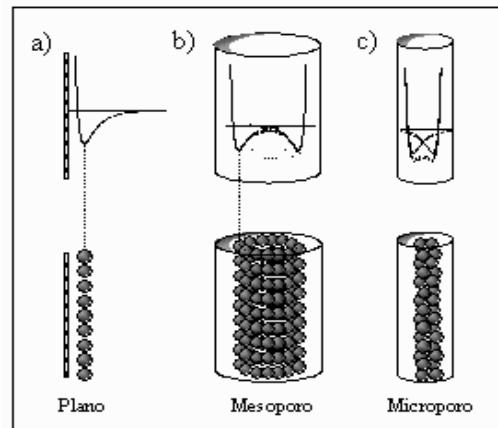
En la Figura 3.1.1 se representa el potencial de adsorción en función de la distancia en una superficie plana y en dos poros, uno más estrecho que otro. Observamos que cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial.

En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), tal y como se muestra en la Figura 3.1.1b. Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Este proceso se conoce como condensación capilar, que es característica de la adsorción en mesoporos.

Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el traslape de los potenciales de las paredes del poro, tal y como se observa en la Figura 3.1.1c. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las

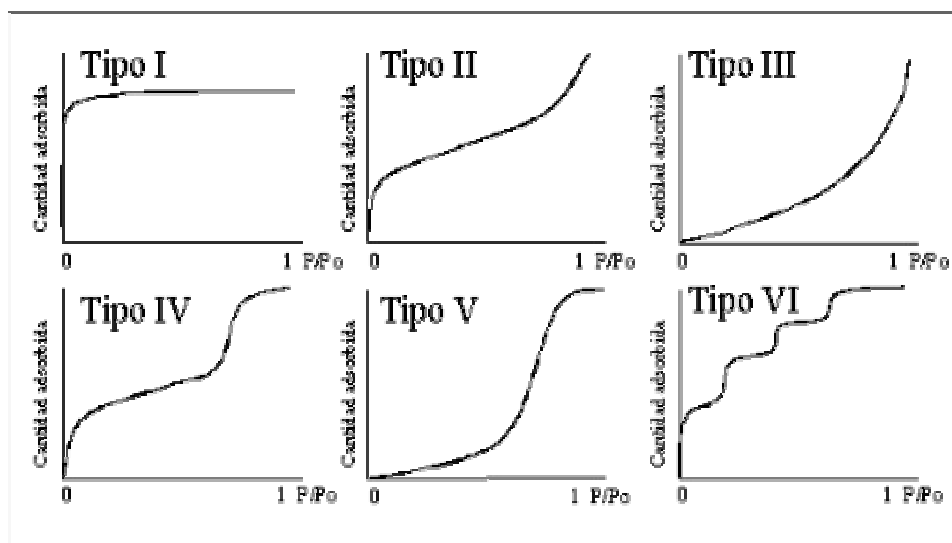


paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, es mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.



**Fig. 3.1.1** Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción. En la Figura 3.1.2 se muestra un esquema de cada una de ellas.



**Fig. 3.1.2** Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción



## APENDICES

---

---



La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón ó carbón activado. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente.

Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La forma de las isotermas nos puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, etc.,. Entre todos ellos el método BET para la obtención de la superficie específica o simplemente área BET es el que se utiliza más ampliamente.

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas moleculares sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Emmett ha explicado claramente las etapas históricas del desarrollo del método Brunauer-Emmett-

## APENDICES

---

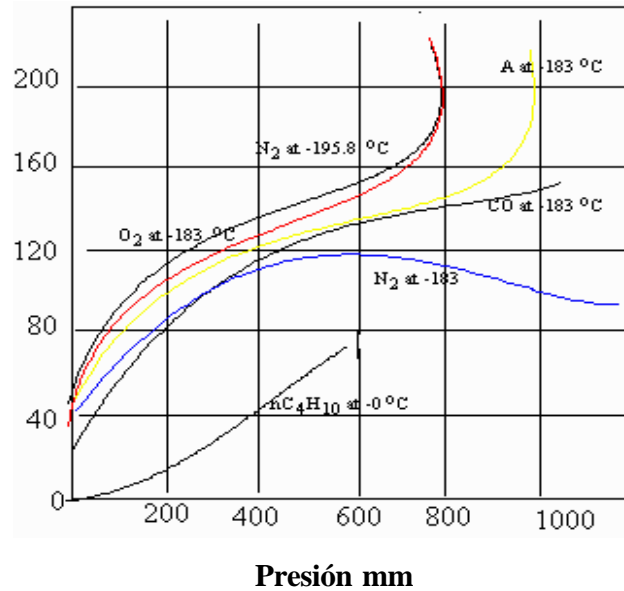
---



Teller. Puede existir una incertidumbre con relación a si los valores obtenidos con el método corresponde con exactitud al área superficial. Sin embargo, esto tiene poca importancia relativa, pues el proceso está normalizado y los resultados son reproducibles.

Cabe mencionar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis. Por ejemplo, solo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorción de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor. Además cuando el catalizador está dispersado en un portador de área considerable, es posible que solo una parte del área del portador esté recubierta con átomos catalíticamente activos y esta área puede ser de varios átomos de profundidad. Por tanto, los átomos activos pueden estar juntos en grupos de modo que la superficie catalítica sea menor que si los átomos estuvieran más completamente dispersos o separados.

En el método clásico para determinar áreas superficiales se usa un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra del material sólido. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta una atmósfera. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal. Los datos obtenidos son volúmenes observados y se corrigen a centímetros cúbicos a 0°C y 1 atm. (Temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre la presión y la presión de Vapor a la temperatura de operación.



**Figura 3.1.3**

En esta figura se muestran los resultados típicos del trabajo de Brunauer y Emmett para la adsorción de diversos gases en una muestra de 0.606 g de sílice. Para simplificar el procedimiento experimentalmente clásico, se ha desarrollado un método de flujo en el cual se hace pasar continuamente sobre la muestra del sólido, una mezcla de helio (u otro gas no adsorbido) y del gas adsorbible. La presión total de operación es constante y la presión parcial del gas se hace variar cambiando la posición de la mezcla. Las curvas de la figura anterior son similares en cuanto a que bajas presiones aumentan más o menos rápido, aplanándose en una sección lineal a presiones intermedias y, por último, aumentan su pendiente a mayores niveles de presión. El método de Brunauer-Emmett-Teller localiza este punto a partir de una ecuación obtenida extendiendo la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de capas múltiples. El desarrollo se puede resumir en la siguiente forma:

$$p/v = 1/Kv_m + p/v_m \dots\dots\dots(1)$$

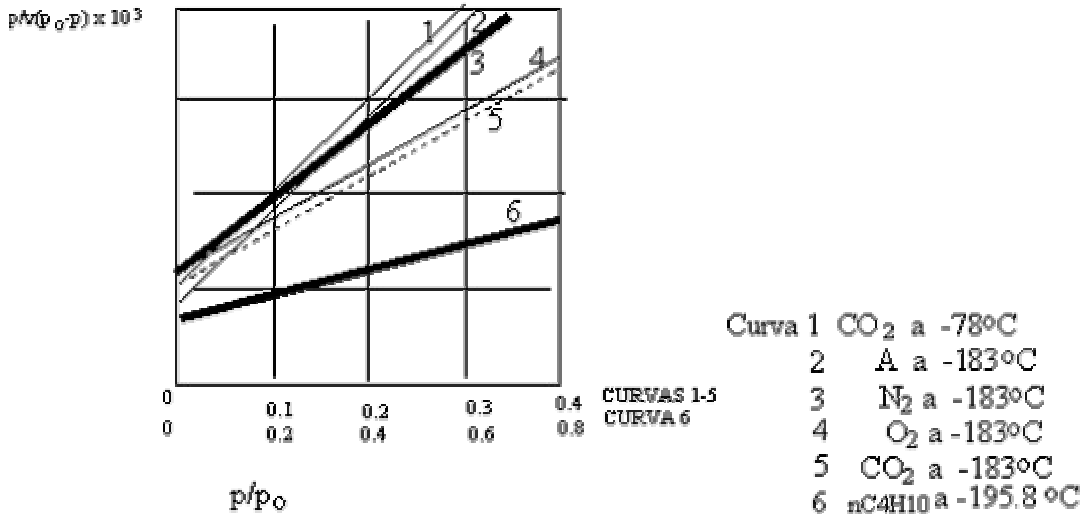
Brunauer, Emmet y Teller adaptaron esta ecuación para adsorción en capas múltiples y llegaron al resultado.

$$P/v(p_o-p) = 1/v_m c + (c-1)p/cv_m p_o \dots\dots\dots(2)$$

APENDICES



Donde  $p_0$  es la presión de vapor o de saturación y  $c$  es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido.



**Figura 3.1.4** Gráfica de la ecuación (2) de Brunauer-Emett-Teller para los datos anteriores.

De acuerdo con la ecuación (2) una gráfica de  $p/v(p_0-p)$  en función de  $p/p_0$  debe dar una línea recta. En la figura anterior se vuelven a graficar de esta forma los datos de la figura 3.1.3. Resulta muy significativo que dichas líneas rectas pueden extrapolarse con seguridad hasta  $p/p_0 = 0$ . La intercepción  $I$  obtenida con esta extrapolación, junto con la pendiente de la línea recta,  $s$ , proporciona dos ecuaciones de las cuales puede obtenerse  $v_m$ ,

$$I = 1/v_m c \text{ a } p/p_0 = 0$$

$$s = c - 1/v_m c$$

Resolviéndolas para el volumen de gas correspondiente a la capa monomolecular, se obtiene.

$$V_m = 1/1+s$$

## APENDICES

---

---



El volumen  $v_m$  puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Sin embargo, para determinar el área absoluta es necesario seleccionar un valor para el área cubierta por una molécula adsorbida. Si esta área por molécula es  $a$ , el área de superficie total está dada por la relación

$$S_g = [v_m N_o / V] a$$

Donde  $N_o$  es el número de Avogadro  $6.02 \times 10^{23}$  moléculas/mol, y  $V$  es el volumen por mol de gas a las condiciones de  $v_m$ . Puesto que  $V_m$  se registra a temperaturas y presión normales,  $V = 22400 \text{ cm}^3 / \text{mol g}$



## DIFRACCION DE RAYOS X

Es un método analítico que se basa en la difracción de radiaciones, llamadas X y es una de las técnicas más importantes en la caracterización de los catalizadores. Mediante este método, se obtiene información acerca del grado de cristalinidad, la identificación de las fases cristalinas y el tamaño de las partículas metálicas, entre otras características. Los electrones de los átomos ordenados en los cristales, desvían los rayos X originando patrones de difracción a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados.

Con el fin de explicar los ángulos observados para hacer difractados por un cristal, Bragg propuso una explicación sencilla. Se supone que cada uno de los planos de átomos actúa como un espejo casi transparente que solo refleja una parte de la intensidad incidente, no se obtienen rayos difractados, mas que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos interfieren de manera constructiva.

Considérese que.

1. la dispersión es elástica, o sea que la longitud de onda del foton no se modifica con la reflexión (dispersión coherente).
2. los planos son equidistantes.
3. la distancia interplanar es  $d_{hkl}$ . (estos planos no deben confundir con los planos de las caras de la muestra, ya que los rayos X atraviesan la superficie).

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es  $2d \sin \theta$ , en donde  $\theta$  es el ángulo entre el plano y el haz incidente. Por otro lado, una interferencia constructiva se produce solo cuando la diferencia de camino óptico es múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$ . Así la condición de interferencia constructiva para un haz incidente queda condensada en la relación.



$$2d\sin\theta = n \lambda \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg, para la cual hay que resaltar:

1. Aunque se suponga que cada plano actúa como un espejo, solo para algunos valores de  $\theta$  se suman las reflexiones de todos los planos paralelos, para dar un haz reflejado (difractado) intenso.
2. Que la ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de los planos y requiere de las longitudes de onda  $\lambda = 2d$ . Si  $\lambda / 2d$  fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían igualmente pequeños y, por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable, esto ocurre con cristales cuyas distancias interplanares son grandes.



### APENDICE 3

#### IODOMETRIA Y PERMANGANOMETRIA

##### Indicadores redox

Un indicador redox es un compuesto que cambia de color cuando pasa de su forma oxidada a su forma reducida. Como otros tipos de indicadores químicos, el indicador en una de sus formas predominará sobre el otro cuando su concentración sea 10 veces mayor.

#### PERMANGANOMETRÍA

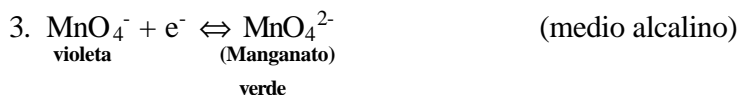
PERMANGANATO DE POTASIO: El permanganato es un reactivo común que se utiliza en lugar del ion dicromato o del ion cérico. Disuelto como la sal de potasio constituye una solución que es un poderoso oxidante y, a la vez su propio indicador. Su inestabilidad durante el almacenamiento requiere frecuentes valoraciones, y su preparación debe ir seguida de un reposo prolongado, para permitir la sedimentación del  $MnO_2$  o filtración para separar los sólidos suspendidos. El permanganato es un compuesto sujeto a muchas reacciones secundarias. Una de éstas es la descomposición del propio ion permanganato. La solución de permanganato puede valorarse con hierro puro, y utilizarse exactamente igual que el dicromato para valorar con la ventaja de que no precisa de indicador. El permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) es un agente oxidante de intenso color violeta. La mayoría de los agentes oxidantes pueden utilizarse como agentes titulantes. Sin embargo, casi todos los agentes reductores al reaccionar con el oxígeno no son tan adecuados para dicho propósito. De acuerdo al medio en donde se desarrolle la reacción redox el  $KMnO_4$  dará origen a las siguientes reacciones:



## APENDICES

---

---

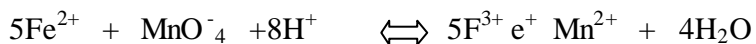


Observación: En soluciones ácidas el permanganato actúa como autoindicador.

El  $\text{KMnO}_4$  no es un patrón primario ya que siempre contiene trazas de  $\text{MnO}_2$ ; además el agua destilada contiene impurezas orgánicas como para reducir el  $\text{MnO}_4^-$  disuelto, a  $\text{MnO}_2$ .

### Valoración de TBHP

Se realizara una valoración indirecta para obtener el consumo de TBHP en cada muestra tomada. Para la valorar el TBHP se parte de la siguientes semireacciones:



Esto significa que hay que tener una cierta cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  y agregarle el TBHP de tal forma que quede hierro en exceso para valorarlo con el permanganato de potasio.

### Preparación de soluciones:

\*Nota: todas las soluciones son preparadas en medio ácido. (  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido 1:20 )

**Solución de Sal de Mohr** (sulfato ferroso amoniacal  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  PM: 391.847g/mol Pureza: 99.5%) es una sal usada en química analítica como sustancia patrón de oxidimetría.

## APENDICES

---

---



Pesar aproximadamente 7.3407g de la sal de Mohr y disolver en 100 ml de solución ácida en un matraz aforado. La concentración de la solución es de 0.1864 M

**Permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$  PM: 158.04g/mol Pureza: 99.5%)**

Pesar aproximadamente 0.2975g de sal de  $\text{KMnO}_4$  y llevar a un matraz de 100ml y aforar con solución ácida. La concentración de la solución es de 0.01864 M.

**Valoración de la solución de Hierro.**

Colocar en un matraz volumétrico 10 ml de la solución de  $\text{Fe}^{2+}$  y agregarle 0.4 ml de la fase acetonitrilo de la muestra tomada en la corrida.

Llenar una bureta con la solución de permanganato y valorar el exceso de hierro. Como el permanganato es auto indicador, la presencia del color violeta en la alícuota indica el punto de equivalencia.

**\*Nota:** los valores de concentraciones de cada reactivo están calculados para tener un gasto de 10 ml de valorante.

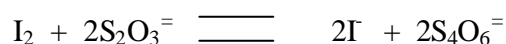


### IODOMETRIA

Volumetrías de oxidación – reducción con yodo. El potencial estándar de reducción para la reacción:  $I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$  es 0.535 V. Las sustancias con potencial de reducción bastante inferior al del sistema yodo – yoduro son oxidadas por el  $I_2$  y pueden valorarse con una solución patrón de yodo. Estas volumetrías redox llamadas yodimétricas o directas, se utilizan para determinar agentes reductores.

El yoduro  $I^-$  se oxida a  $I_2$  ejerciendo una acción reductora sobre los sistemas fuertemente oxidantes con formación de una cantidad equivalente de yodo. El yodo liberado se titula con la solución valorada de tiosulfato de sodio  $Na_2S_2O_3$ . Estas volumetrías se llaman yodométricas o indirectas y se utilizan para determinar agentes oxidantes.

Volumetrías redox yodométricas o indirectas. Las reacciones generales para determinar un agente oxidante mediante volumetría yodométrica son:



El yoduro  $I^-$  que se adiciona como NaI o KI, se encuentra en exceso y no es una solución patrón. El  $I_2$  formado en la primera reacción es equivalente a la cantidad de agente oxidante contenida en la muestra que se analiza. El  $I_2$  liberado se titula con una solución patrón de un reductor, entre los cuales el  $Na_2S_2O_3$  es el más utilizado.

Las valoraciones deben efectuarse en el menor tiempo posible con el fin de evitar que el  $I^-$  sea oxidado por el oxígeno del aire. Cuando sea necesario dejar la reacción durante algún tiempo, se debe desalojar el aire del recipiente, para lo cual se utiliza un gas inerte como  $CO_2$  ó  $NO_2$ . La adición de  $NaHCO_3$  a la solución ácida que se valora, proporciona  $CO_2$ .

## APENDICES

---

---

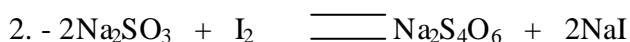
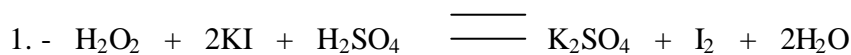


Las reacciones están afectadas además por la luz, por lo cual el erlenmeyer donde se realiza la titulación se coloca en la oscuridad.

Como los vapores de yodo pueden perderse fácilmente, se acostumbra tapar el recipiente utilizando un tapón de vidrio. Cuando se determina un oxidante mediante reacciones con yodo, el punto final se alcanza cuando desaparece el color amarillo de la solución. Se aprecia mejor este punto si se añade una solución de almidón, que forma con el yodo un complejo de color azul oscuro. El punto final se alcanza cuando desaparece el color azul, al agregar un ligero exceso de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . El indicador almidón se añade cuando se ha consumido la mayor parte del yodo. Si se añade demasiado pronto, el  $\text{I}^-$  se absorbe sobre el indicador y se llega muy lentamente al punto final, siendo muy difícil detectarlo.

### Valoración de $\text{H}_2\text{O}_2$

Para valorar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  hay que tener en cuenta las siguientes reacciones:



En la reacción 1 el reactivo limitante es el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por lo tanto, la cantidad equivalente de éste presente en el sistema de reacción, será la cantidad de yodo que se produzca. Una vez que reacciona el peróxido con la sal de yodo, se titula el yodo libre con una solución de tiosulfato de concentración 0.1M (reacción 2). Se usa como indicador una solución de almidón al 5%.

## APENDICES

---

---



El procedimiento es el siguiente:

- Colocar en un matraz volumétrico 0.2 g de  $K_2Cr_2O_7$  y agregar aproximadamente 2.5 mL. de agua destilada.
- Tomar la muestra de peróxido y agregarla al matraz, inmediatamente adicionar 15 mL. de  $H_2SO_4$  diluido 1:20.
- Agregar unas gotas de molibdato de amonio como catalizador, ya que la reacción es lenta.
- Titular esta solución con la solución de tiosulfato. Casi al llegar al punto de equivalencia, agregarle 0.1 mL. de la solución de almidón para lograr ver el punto en el cual el indicador vira de color.



REFERENCIAS

- [1] T. Aida, D. Yamamoto, Am. Chem. Soc. Div. fuel Chem. 39 (1994) 623.
- [2] F. Andersson, M. Pirjamali, S.G.Jaras, M. Bnet. Kizling, Cat. Pert. Ref. & Pert. Ind., 2 (1995)363
- [3] Bhaumik A. and Tatsumi T. (2000), Organically Modified Titanium-Rich Ti-MCM-41, Efficient Catalysts for Epoxidation Reactions. *J. Catal.*, 189, 31-39.
- [4] J. Blanco, R. Linarte, Catálisis Fundamentos y Aplicaciones, Trillas, México, 1976.
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309
- [6] G.W. Castellan, "Fisicoquímica" 2<sup>a</sup> ed., Addison-Wesley, México (1987)
- [7] Cedeño C.L., Hernández E., Pedraza F. y Murrieta F. (2004), Desulfuración oxidativa de diesel sintético con un catalizador de vanadio, *Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, pags. 1518-1525.
- [8] Cedeño L., Hernández E., Pedraza F. and Murrieta F. (2005a) Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst. Aceptado para su publicación en *Catalysis Today*.
- [9] L. Cedeño, E. Martinez, F. Pedraza, Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción, México, (2005) Revista mexicana de Ingeniería Química, en Prensa
- [10] Cedeño L., Navarro J. and Escobar L.A. (2005b). Oxidant effect during the oxidative desulfurization of a model diesel. 19<sup>th</sup>. *North American Meeting*, Philadelphia, USA Mayo 22, 2005.
- [11] Corma A., Esteve P. and Martinez A. (1996), Solvent effects during the oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide on Ti-Beta catalyst: the influence of the hydrophilicity-hydrophobicity of the zeolite. *J. of Catal.*, 161, 11-19.
- [12] K.L. Dishman, P.K. Dolán, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 4631



## REFERENCIAS

---

---

- [13] J. L. Garcia, I. H. Perez y col., XIX Simp. Ibero. Catal., Merida, Yucatán, México, 2004
- [14] González, “Análisis térmico diferencial y otras técnicas termoanalíticas” Ed. Científico-Técnica, La Habana, Cuba (1985).
- [15] V.Hulea, F. Fajula, J Bousquet, *Journal of Catalysis* 198 (2001) 183-185
- [16] Hulea, V., Fajula, F., Bousquet, J. (2001), Mild oxidation with  $H_2O_2$  over Ti-containing molecular sieves. A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels. *J. of Catal.*, 198, 179-186.
- [17] R.I. Irvine, US Patent. S, 730,860(1998)
- [18] Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Qian E.W. and Kabe T. (2005). Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Ap. Catal.* 279, 279-287.
- [19] Moreau P., Hulea V., Gomez S., Brunel D. and Di Renzo F. (1997), Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites. *Appl. Catal. A: Gral.* 155, 253-263.
- [20] S.F. Moyado, G.D. Guerrero, *Catalizadores ¿La Piedra filosofal del siglo XX?*, Fondo de Cultura Económica S.A de C.V, México, 1988.
- [21] S. Otsuki, T. nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels* 14 (2000) 1232-1239.
- [22] Palomeque J., Clacens J.M. and Figueras F. (2002). Oxidation of Dibenzothiophene by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Solid Bases. *Journal of Catalysis*, 211, 103–108.
- [23] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, “Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications”, Academic Press (1999)
- [24] Y. Shiraishi, T Hirai, *Energy & Fuels* 18 (2004) 37-40

## REFERENCIAS

---

---



- [25] K. J. Smith, E. C. Sanford, Progress in Catalysis, Elsevier, Amsterdam Canada, 1992.
- [26] M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, *Ap. Catal. A: Gral.* 219 (2001) 267-280.
- [27] Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A. and Kabe T. (2003), Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Ap. Catal. A: Gral.* 253, 91-99.
- [28] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catalysis Today* 78 (2003) 25-26
- [29] W. Wm. Wendlandt, Chemical analysis "thermal analysis" Vol.19, Ed. John Wiley & Sons, Canada (1974)
- [30] H.H. Willar, "instrumental methods of analysis" 7<sup>a</sup> ed., U.S.A. (1992)
- [31] US EPA, Regulatory announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements; December 2000.
- [32] US EPA Clean Air Act Tier 2; 1999.