



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

**DESULFURACIÓN OXIDATIVA CON CATALIZADORES  
DE ORO Y PLATA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA**

**PRESENTA:  
ANAHI JOSELINE DUQUE ADAME**



**MÉXICO, D.F.**

**2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** Mc. CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS  
**VOCAL:** Dr. CEDEÑO CAERO LUIS  
**SECRETARIO:** Dr. ROGELIO CUEVAS GARCÍA  
**1º SUPLENTE:** Dra. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALON  
**2º SUPLENTE:** Dra. AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

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

---

**ASESOR DEL TEMA: Dr. LUIS CEDEÑO CAERO**

---

**SUSTENTANTE: ANAHI JOSELINE DUQUE ADAME**

## AGRADECIMIENTOS

A mi madre, que con su incondicional afecto me ha permitido llegar al final de este trayecto, que el día de hoy, se convierte en el principio de muchas más metas. Soy el reflejo de todo su esfuerzo, dedicación y entrega. Te quiero mucho Naty!

A mis hermanos (Areli y Heriberto) por formar parte de esta gran aventura de la vida, por enseñarme que las cosas se consiguen con esfuerzo y que todo cuanto te propongas se puede lograr con determinación.

A mis abuelos, mi pío Raúl y a mi papá por sus constantes consejos que han influenciado muchas de mis decisiones y que aunque no se los he podido decir, agradezco infinitamente su apoyo y comprensión.

A todos mis amigos y a esas personas que estuvieron detrás de este gran triunfo ya sea para bien o para mal jajaja. Podría mencionarlos a todos, sin embargo la lista es muy extensa, cada uno sabe que ocupa un lugar muy especial en mi corazón y lo mucho que he aprendido de todas esas personas a las que les llamo “amigos”. Los quiero mucho!!!

A esa persona muy especial en mi vida que me ha ayudado a ser una mejor persona sin pretender hacerlo. (tararara ☺).

Al Dr. Luis Cedeño por guiarme durante el desarrollo de éste proyecto y por la confianza brindada.

Finalmente, agradezco al subprograma 127 “Formación Básica en Investigación” y a la DGAPA IN-116611 por el apoyo otorgado para la realización de éste proyecto.

# Índice

Antecedentes	
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Desulfuración oxidativa (ODS)	3
1.2 Catalizadores de oro	5
1.2.1 Aplicaciones de los catalizadores de oro	10
1.3 Catalizadores de plata	11
1.3.1 Aplicaciones de los catalizadores de plata	12
1.4 Síntesis del peróxido de hidrógeno	12
1.5 Efecto del disolvente en la síntesis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	19
1.6 Efecto de la temperatura y presión en la síntesis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20
<b>Objetivos</b>	<b>25</b>
<b>2. Parte experimental</b>	<b>26</b>
2.1 Preparación de catalizadores	26
2.1.1 Depósito-precipitación de nanopartículas de oro sobre óxido de titanio con urea	26
2.1.2 Depósito-precipitación de nanopartículas de plata sobre óxido de titanio con urea	28
2.1.3 Tratamiento térmico	29
2.2 Técnicas de caracterización	30
2.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	30
2.2.2 Análisis elemental	32

2.3 Evaluación de la actividad catalítica en la ODS a condiciones normales de temperatura y presión.....	32
2.4 Selección de las condiciones de operación en la ODS para la formación <i>in situ</i> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agente oxidante .....	34
<b>Resultados y discusión</b> .....	38
Caracterización de catalizadores.....	38
3.1 Análisis elemental de oro sobre óxido de titanio.....	38
3.1.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	40
3.2 Plata sobre óxido de titanio.....	42
3.3 Evaluación de la actividad catalítica en ODS con catalizadores Au y Ag soportados en TiO <sub>2</sub> .....	43
3.4 Reacción de ODS empleando Au soportado en óxido de titanio para la formación <i>in situ</i> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	46
3.4.1 Efecto de la presión.....	46
3.4.2 Efecto de la temperatura.....	48
3.4.3 Efecto de la relación hidrógeno-oxígeno.....	52
3.5 Selección de las condiciones finales de operación para la ODS en la formación <i>in situ</i> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agente oxidante.....	55
<b>Conclusiones</b> .....	56
<b>Referencias bibliográficas</b> .....	58
<b>Anexo A</b> .....	63
<b>Anexo B</b> .....	66
<b>Anexo C</b> .....	68
<b>Anexo D</b> .....	69

## Simbología

HDS	Hidrodesulfuración
ODS	Desulfuración oxidativa
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio
DP NaOH	Depósito-precipitación con hidróxido de sodio
DP Urea	Depósito-precipitación con urea
DBT	Dibenzotiofeno
4-MDBT	4-metil dibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6 dimetil dibenzotiofeno



## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire en las zonas urbanas es causada en gran medida por la contaminación vehicular, provocando daños ambientales y a la salud a través de emisiones de gases de efecto invernadero como:  $\text{CO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{SO}_x$ . Los óxidos de azufre se forman a partir de la oxidación del combustible, los cuales reaccionan con agua para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y como consecuencia se obtiene la lluvia ácida.

Ante esa situación, los diferentes países industrializados establecen normas para la reducción de la emisión de azufre. En México, la instancia encargada de regular y controlar las emisiones de azufre es la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat), que publicó el 30 de enero de 2006, en el *Diario Oficial de la Federación*, la actualización de la norma 086, en la cual se señalan las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Dicha norma ha sido modificada desde su publicación hasta la actualidad, la cual finalmente se denominó NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. De igual modo, la norma NOM-085-ECOL-1994 refiere el nivel máximo permisible de emisiones de humos a la atmósfera, partículas suspendidas totales, óxidos de azufre y de nitrógeno en fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles.

Con la finalidad de satisfacer los requerimientos necesarios se implantaron procesos que cumplieran con la disminución de azufre de los combustibles. El proceso más utilizado a nivel mundial es la hidrodesulfuración (HDS), que es una reacción de hidrotratamiento aplicada a una fracción del petróleo durante la refinación, en la que se remueve el azufre del petróleo y sus derivados, y que obtiene como subproducto  $\text{H}_2\text{S}$ . Por su importancia en la industria, ha sido estudiada ampliamente [Pratt y col., 1980; Song, C. 2003; Babich y col., 2003]. La reacción se lleva a cabo en condiciones normales de operación (300-400 °C y 55-



170 atm), la cual se pone en contacto con hidrógeno ( $H_2$ ) y un catalizador. Comúnmente se utiliza uno con base en Mo promovido por algún metal como Ni o Co, y soportado en  $\gamma$ -alúmina [Pratt, 1980].

Aunque la HDS es el proceso más empleado en la industria, no logra una remoción eficiente de los compuestos organoazufrados. La dificultad de remoción depende de la reactividad de los compuestos y del tamaño de las moléculas de azufre en las diferentes fracciones destiladas de combustible [Song, C. 2003]. Como consecuencia, las refinerías están realizando esfuerzos por cambiar las configuraciones en sus procesos de hidrodesulfuración al implantar la síntesis de catalizadores más activos, alimentar más hidrógeno puro, cambiar las condiciones de operación a temperatura y presión más elevadas, entre otras. Sin embargo, esos cambios provocarían el aumento en costos de operación. Con el objetivo de mejorar esa problemática se están desarrollando nuevas tecnologías que cumplan con las regulaciones ambientales.

Actualmente, se busca producir combustibles limpios y que provoquen menos daños ambientales, como es el caso de la desulfuración oxidativa (ODS), el cual es un proceso que consiste esencialmente en la oxidación de los compuestos tiofénicos a sulfonas en presencia de un agente oxidante y un catalizador. Dicho proceso tiene importantes ventajas, dado que opera en condiciones suaves de temperatura y presión, lo cual convierte a la HDS en una costosa opción para desulfuración profunda. Por otro lado, se busca que con ayuda de la ODS como tecnología adicional se complementen ambos procesos para obtener mejor remoción total de los compuestos tiofénicos.



## 1.1 Desulfuración Oxidativa (ODS)

En los últimos 20 años, la ODS ha sido producto de diversas investigaciones [Mohammad y col., 2006; Shakirullah y col., 2010; Toteva y col., 2009; Song, 2003; Cedeño, 2005]. Los primeros datos reportados en la literatura datan de 1954, pero no presentaron gran éxito. Hoy en día, las investigaciones se enfocan en mejorar el proceso, con catalizadores más eficientes y condiciones que establezcan un mejor rendimiento en la reacción.

Básicamente, la ODS es un proceso de dos etapas; la primera es la oxidación y la segunda es la extracción líquida de las sulfonas. La oxidación se lleva a cabo con un catalizador que convierte los compuestos tiofénicos en sulfóxidos y a sus sulfonas correspondientes. Estas últimas, se caracterizan por tener mayor polaridad que la molécula organoazufrada y posteriormente son extraídas por el disolvente. Los disolventes de extracción deben caracterizarse por su alta polaridad y de los cuales se ha utilizado acetonitrilo (MeCN), Butirolactona (BuL), etanol y dimetil-formamida (DFM) [Gómez y col., 2005]. La DMF, aunque se ha demostrado que tiene buen desempeño para remover el azufre [Toteva y col., 2009; presenta ciertas desventajas, como su punto de ebullición, el cual es muy cercano al de las sulfonas; por otro lado, el MeCN es considerado un buen disolvente de extracción, por su bajo punto de ebullición y fácil separación de las sulfonas por destilación.

El mecanismo de reacción consiste de dos adiciones nucleofílicas consecutivas: en la primera, el radical cargado positivamente de la molécula del oxidante reacciona con el azufre del dibenzotiofeno y produce el sulfóxido correspondiente y, como subproducto de la reacción, agua. En la segunda adición nucleofílica, nuevamente el radical cargado positivamente por otra molécula oxidante reacciona con el azufre del sulfóxido y produce la sulfona correspondiente, que origina otra molécula de agua.

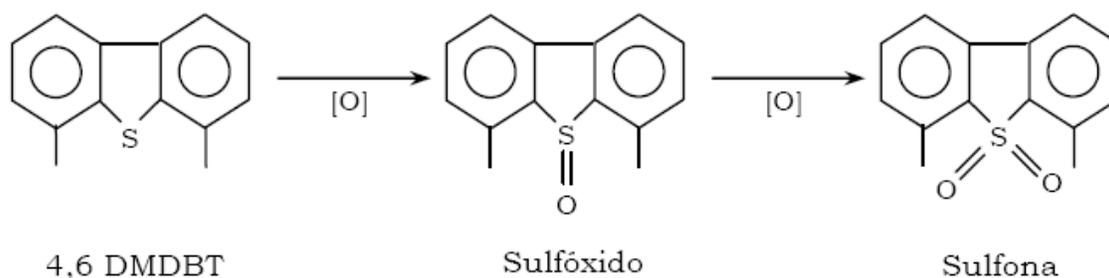


Figura 1.1. Reacción de oxidación del 4,6 dimetil dibenzotiofeno en presencia de un agente oxidante.

Las condiciones a las que opera la ODS son relativamente ligeras, comparadas con la HDS, puesto que trabaja a temperaturas por arriba de la ambiental, entre 30-100°C y presión atmosférica.

Los oxidantes investigados para la ODS son: peróxi-ácidos orgánicos, hidroperóxidos, oxidantes inorgánicos, así como peroxiácidos inorgánicos, ozono, entre otros. El agente oxidante más usado para la ODS es el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), porque el subproducto de la oxidación es agua.

La reacción de ODS no se lleva a cabo sin la ayuda de un catalizador. En la ODS se emplean catalizadores que contienen una fase activa soportada en óxidos de diferentes metales. La función principal del soporte es dispersar el material catalíticamente activo, sin embargo, también forma parte vital del catalizador. El uso de catalizadores soportados brinda mayor estabilidad y un contacto más efectivo entre los componentes activos y la fase líquida. En ODS se ha probado la actividad de los óxidos de diferentes metales como Mn, Co, Mo, Pt y V soportados en alúmina, sílice, titania y óxidos de zinc [Cedeño y col., 2005; Ismagilov y col., 2011]. Sintetizar nuevos catalizadores nos permite conocer su desempeño en la reacción de oxidación, buscamos garantizar una buena desulfuración en el tratamiento de combustibles fósiles.

En este contexto se seleccionaron catalizadores de Au y Ag soportados en óxido de titanio, ya que en recientes investigaciones [Song H. y col., 2009 y 2010;



Zanella y col., 2007.] se demostró que presentan actividad en la reacción de desulfuración. Éste no fue el único criterio que se tomó en cuenta para sintetizar dichos catalizadores, también se consideró que fueran útiles para la formación de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como agente oxidante. Con la intención de tener un mejor manejo de reactivos y evitar el almacenamiento de los mismos, en este trabajo se propone mejorar las condiciones normales de operación de la ODS, al sustituir la adición del oxidante por la formación *in situ* del peróxido de hidrógeno.

La determinación de las condiciones operación del proceso será objeto de estudio para conseguir el máximo rendimiento de ambas reacciones: la formación del agente oxidante ( $H_2O_2$ ), por un lado y por el otro, la conversión de los compuestos organoazufrados a sus sulfonas correspondientes dentro de un mismo sistema.

## 1.2 Catalizadores de oro

El oro ha tenido y conservado un papel muy importante en la historia y el desarrollo humano. Principalmente, por la diversidad de usos que se le ha conferido en ramas como la joyería, electrónica, sensores, electrodos, por mencionar algunos. Sin embargo, el oro metálico despertaba un escaso interés para las aplicaciones en la industria. Su naturaleza inerte provocaba que las oportunidades de abrir nuevos campos de desarrollo fueran limitadas.

Esa percepción cambió a finales de la década de 1980, cuando se demostró que el oro tiene propiedades catalíticas, si se deposita en forma de nanopartículas (<5nm) sobre óxidos de diferentes metales en reacciones tanto de oxidación como de hidrogenación; desde entonces, se ha incrementado el interés en catálisis por el oro [Haruta y col., 1999; Bond y col., 2006; Zanella y col., 2007].

Las propiedades catalíticas del oro son únicas, especialmente por su capacidad catalítica a temperaturas bajas y ambientales, hecho que ha abierto un abanico de nuevas aplicaciones industriales que no se pueden abordar con otros metales de uso común.



Los catalizadores de oro soportados han sido objeto de estudio en años recientes. [Zanella y col., 2004, 2005 y 2007]. Dichos estudios, han reportado factores que influyen en la actividad catalítica del Au para reacciones de oxidación: soporte, el método de preparación, tamaño de partícula de la fase activa, la cantidad de Au depositada y la temperatura de calcinación.

La actividad catalítica del oro se le atribuye al tamaño de las partículas depositadas sobre el soporte: si se lleva a cabo en un sólido de gran área superficial se obtiene como resultado partículas separadas o dispersas. Los óxidos son idealmente usados como soportes para catalizadores por sus características como estabilidad térmica, bajo costo y durabilidad.

El óxido de titanio ha sido intensamente estudiado [Zanella y col., 2004, 2005 y 2007; Song, H. y col., 2010], ya que se comporta como semiconductor debido a los diferentes estados de oxidación que puede adoptar en la red, los cuales provocan una deformación de la densidad electrónica de los metales que soporta la  $\text{TiO}_2$ .

De acuerdo con su morfología, la titania se presenta en la naturaleza en tres formas cristalinas: broquita, anatasa y rutilo. La broquita y la anatasa son formas monoclínicas que se transforman en rutilo a altas temperaturas ( $750^\circ\text{C}$ ).

Las estructuras de anatasa y rutilo son octaédricas (figura 1.2.1), mientras que la broquita es ortorrómbica. En el rutilo, los octaedros están ordenados en cadenas paralelas en el eje z y los átomos de oxígeno están orientados en forma octaédrica distorsionada, compartiendo una arista con miembros adyacentes a la cadena.

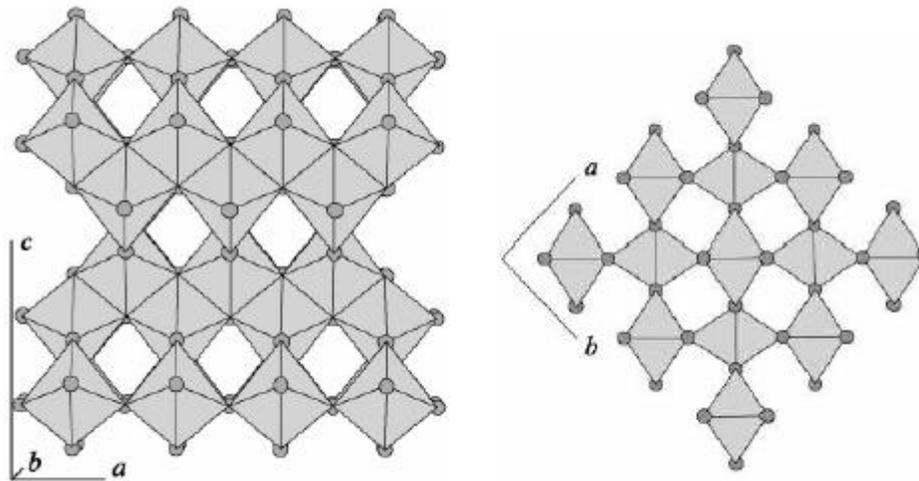


Figura 1.2.1 Estructuras de la  $\text{TiO}_2$ , a) anatasa y b) rutilo.

El  $\text{TiO}_2$  es buen oxidante, ya que la energía de radiación ultravioleta en forma de fotones excita a los electrones de la superficie de  $\text{TiO}_2$ , moviéndose de la banda de valencia a la de conducción. El resultado de cambio de energía genera la formación de huecos en la superficie del átomo en la  $\text{TiO}_2$  y los electrones libres, que en ese momento están disponibles, crean grupos hidroxilos, peróxidos, y algunos radicales que pueden oxidar otros productos químicos [Liu y col., 2003].

Por lo que el interés por conocer las aplicaciones del oro en catálisis originó que se desarrollaran varios métodos de producción de nanopartículas de oro soportadas en óxido de titanio como:

- impregnación
- adsorción iónica (catiónica y aniónica)
- deposición química de vapor
- depósito-precipitación (DP)

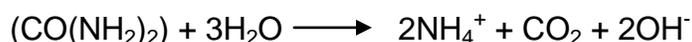


De los métodos anteriores, se prefiere la adsorción catiónica y el DP, debido a que con ellos se ha logrado la precipitación de nanopartículas ( $\approx 2\text{nm}$ ) de  $\text{Au/TiO}_2$  [Zanella y col., 2004].

El método de depósito-precipitación implica: depósito-precipitación con  $\text{NaOH}$  (DP  $\text{NaOH}$ ) y el depósito-precipitación con urea (DPU), con los cuales se ha logrado obtener partículas con un tamaño promedio de 1.5 a 5.6 nm [Zanella y col., 2005].

Se le llama depósito-precipitación, porque el hidróxido del metal se precipita en el soporte. Para el caso del DP  $\text{NaOH}$ , se utiliza el hidróxido de sodio como agente precipitante, se agrega  $\text{NaOH}$  para mantener un pH constante de 7, 9, u 11, que genera la precipitación del  $\text{Au}$  en la superficie del soporte [Haruta y col., 1999]. El inconveniente que tiene ese método de preparación es que no todo el  $\text{Au}$  presente en la solución se deposita en el soporte.

En la síntesis de nanopartículas también se ha utilizado el DPU, que permite una basificación gradual y homogénea de la solución. La urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) se descompone en medio ácido, a temperatura superior de  $60^\circ\text{C}$ , dando como resultado la liberación de  $\text{OH}^-$ , como se muestra en la siguiente ecuación:



El precipitado resultante contiene las especies formadas, como consecuencia de la reacción de oro con la urea y sus productos de reacción. Con base en lo anterior, se deduce que el DPU es un mejor método para depositar oro que con el DP  $\text{NaOH}$ .

Generalmente se emplea el ácido tetracloro áurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) como precursor del oro, aunque también puede usarse cloruro de oro ( $\text{AuCl}_3$ ); sería deseable no usar compuestos que involucren cloruros, ya que su presencia en el soporte permite que las partículas de oro adquieran gran movilidad, provocando la sinterización y,



por consecuencia, mayor tamaño de partícula. Es por esa razón por la que deben eliminarse los cloruros después del depósito del oro.

Para la mayoría de los métodos de preparación, el oro se encuentra en estado de oxidación (III) después del secado [Zanella y col., 2005]. El tratamiento térmico para reducir de Au (III) a Au<sup>0</sup> se puede realizar con un gas de reducción como H<sub>2</sub> o uno de oxidación como es el aire. Es indistinto el uso de un gas oxidante o reductor; eso se debe a la inestabilidad del óxido de oro. Al aumentar la temperatura, el Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se descompone reduciéndose a oro.

Las condiciones de tratamiento térmico que pueden variarse son:

- *La naturaleza del gas.* El tratamiento térmico con una mezcla de hidrógeno/argón conduce a partículas más pequeñas en comparación con el aire [Zanella y col., 2005]. Se han propuesto dos interpretaciones para explicar el tamaño de partícula de oro obtenido con H<sub>2</sub>; (I) la reducción empieza a más baja temperatura, lo cual conduce a una interacción más fuerte entre las partículas de oro y el soporte TiO<sub>2</sub>; (II) la reducción con H<sub>2</sub> elimina los cloruros remanentes de la superficie del soporte como HCl [Haruta y col., 1999].
- *La velocidad de flujo de gas y peso de la muestra.* El tamaño promedio de partícula de oro disminuye y la distribución empieza a ser más estrecha cuando la velocidad de flujo aumenta o cuando el peso de la muestra disminuye [Bond y col., 2000]. El tiempo de contacto más corto provoca menor tamaño de partícula, debido a una eficiente eliminación de agua y/o cloruro remanente [Bond y col., 2006].
- *Temperatura de tratamiento.* El tamaño de partícula aumenta con la temperatura de tratamiento térmico [Zanella y col., 2005], pero el crecimiento de partícula no es drástico, especialmente en el tratamiento bajo H<sub>2</sub>. Una vez que el oro es reducido completamente entre ≈150-200°C, el tamaño no aumenta drásticamente entre 200 y 500°C a pesar de que la



temperatura Tamman (cuando las partículas de oro comienzan a ser móviles en la superficie) y de fusión de las pequeñas están cerca de esa temperatura. Lo cual indica que el soporte estabiliza las partículas. Por lo que la temperatura de reducción es crítica para el tamaño de partícula.

### 1.2.1 Aplicaciones de los catalizadores de oro

Se ha demostrado que el oro soportado desempeña un papel muy importante en las reacciones de hidrogenación y oxidación selectiva, aunque el número de aplicaciones sigue creciendo hoy en día.

Un proceso muy importante catalizado por ese metal es la oxidación selectiva de CO. Soportado en distintos óxidos ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, TiO<sub>2</sub>), las partículas se usan para catalizar la oxidación selectiva de CO a baja temperatura, incluso inferiores a 0 °C [Schubert y col., 2004; Denkwitz 2009; Zanella y col., 2004].

Los catalizadores de Au soportados también se han estudiado en la oxidación del propileno usando mezclas de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Uno de los pasos clave en el mecanismo de reacción consiste en la formación de peróxido como intermediario de la reacción de hidrógeno y oxígeno, el cual es la especie oxidante en la reacción. A su vez, se ha demostrado que las nanopartículas de oro son capaces de producir peróxido de hidrógeno o adsorber intermediarios de OHH. La segunda parte del mecanismo de reacción supone que el peróxido reacciona epóxidos de propeno intermediarios en un sitio del óxido de titanio [Ishihara y col., 2005; Nijhuis y col., 2006]

Otro proceso importante en el que oro soportado presenta actividad catalítica es la formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de hidrógeno y oxígeno molecular. Se emplean ácidos y haluros como aditivos para mejorar la selectividad. Se sabe que éstos previenen la descomposición del peróxido de hidrógeno e inhiben la formación de agua. Sin embargo, los ácidos causan la disolución del oro [Park y col., 2009].

La actividad de las nanopartículas de oro como metal catalíticamente activo ha sido útil en diversas reacciones (la oxidación de monóxido de carbono, la



epoxidación del propileno, la producción de peróxido de hidrógeno, en la combustión de hidrocarburos, entre otras) y provoca el desarrollo de diversas aplicaciones en los diferentes sectores industriales.

### 1.3 Catalizadores de plata

La plata ( $4d^{10} 5s^1$ ), al igual que el oro ( $5d^{10} 6s^1$ ), pertenece al grupo IB de la tabla periódica, con configuraciones electrónicas similares, por lo cual se espera que tenga propiedades catalíticas parecidas al oro, cuando se deposite en nanopartículas sobre el óxido de titanio.

El método de preparación para formar nanopartículas de plata es el mismo que para las partículas de oro. Se consideran los mismos parámetros para la obtención de partículas nanométricas.

Recientemente se sintetizaron catalizadores bimetalicos de Au-Ag soportados en  $TiO_2$  [Sandoval y col., 2011]. Los resultados confirmaron que existe un efecto sinérgico entre el oro y la plata. Se realizaron pruebas de actividad para la reacción de oxidación del CO, con un catalizador monometálico de Au y el bimetalico Au-Ag, de lo cual se observó un comportamiento diferente en los catalizadores bimetalicos, ya que mejoraron sus propiedades físicas y químicas. Dichas mejoras se atribuyen al efecto generado por el ligando entre Au-Ag y varían en función de la composición y tamaño de partícula. La estabilidad y la actividad son favorecidas por efecto sinérgico de la aleación y se debe a varias razones. La plata puede quimisorber el  $O_2$  [Nakatsuji y col., 1997]; se sabe también que la Ag actúa como catalizador para la reacción de oxidación del CO. En comparación con el oro, la plata es más electronegativa, la plata es un mejor donador de electrones y podría modificar las propiedades electrónicas del oro. Por otra parte, también podría inducir la modificación geométrica de las partículas de oro.



### 1.3.1 Aplicaciones de los catalizadores de plata

La plata como catalizador es utilizada para la oxidación de etileno [Zhou y col., 2004]. El óxido de etileno es un compuesto de poder reactivo muy elevado que en estado líquido se polimeriza fácilmente. En el mercado de los productos derivados del óxido de etileno son los glicoles, poliglicoles y los polioles que se utilizan para la elaboración de fibras, refrigerantes y espumas.

La plata también actúa como catalizador en la oxi-deshidrogenación de metanol y reducción de tioles [Chimentao y col., 2004; Sano y col., 2000]. Recientemente se descubrió que la plata soportada sobre alúmina es muy activa para el abatimiento de los NOx de los efluentes del motor, en la oxidación de amoníaco [Gang y col., 2003], y puede ser usada en el control bacteriano de agua [Zhang y col., 2003].

### 1.4 Síntesis del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) es un versátil y ecológico agente oxidante que tiene muchas aplicaciones prácticas. El  $H_2O_2$  tiene innumerables cualidades y actualmente es uno de los productos químicos inorgánicos más importantes que se comercializan. Entre una amplia gama de oxidantes químicos disponibles, el  $H_2O_2$  se considera *el más verde*, ya que el subproducto de su oxidación es agua. El  $H_2O_2$  es también uno de los oxidantes más eficientes debido a su alto contenido de oxígeno activo.

Hoy en día se producen cerca de tres millones de toneladas de  $H_2O_2$  por año y su demanda está creciendo a un ritmo constante de 4% anual. Uno de los principales factores de esa demanda es el aumento de sus aplicaciones en la industria del papel, blanqueo y en el tratamiento de agua, en el cual se está utilizando como alternativa ecológica que sustituya al cloro, en algunas partes del mundo, el uso del cloro como desinfectante o blanqueador ha sido prohibido. El  $H_2O_2$  es



ampliamente usado para el tratamiento de gran variedad de desechos industriales y aguas residuales, ya que elimina eficientemente tiocianatos, nitratos, cloros, hipocloritos y otros productos químicos presentes en las aguas residuales industriales. El  $H_2O_2$  se utiliza en una serie de aplicaciones en la minería y el procesamiento de metales, tales como extracción y purificación del uranio, extracción de oro, y de extracción y separación de cromo, cobre, cobalto, tungsteno y molibdeno. También se utiliza en la producción de detergentes y blanqueadores, así como en la industria farmacéutica, por sus propiedades desinfectantes.

Debido a su alta pureza, el  $H_2O_2$  se ha utilizado para la purificación de materiales electrónicos e incluso, en tanto agente oxidante en la eliminación de mercaptanos, cianuros y azufre, ha sido usado para mejorar el medio ambiente.

Con base en los múltiples usos del  $H_2O_2$  en la industria, el aumento en su demanda y la difícil transportación del reactivo, ha generado el interés de compañías multinacionales para producir  $H_2O_2$  por medio de síntesis directa, ya que actualmente casi toda la producción de  $H_2O_2$  se basa en el proceso de auto-oxidación (AO). El proceso AO incluye una oxidación indirecta de  $H_2$  a  $H_2O_2$  [Chanchal, S., 2008].

IG Farbenindustrie operó el primer proceso comercial para la formación de  $H_2O_2$  a partir de antraquinona (AQ) durante la segunda guerra mundial. En ese proceso, también conocido como Riedl-Pfleiderer o proceso antraquinona, emplea un alquil antraquinol (generalmente 2-etil antraquinol), el principio de este proceso consiste en hidrogenar y luego oxidar la antraquinona disuelta en solventes orgánicos. La solución en la que se encuentra la antraquinona está formada por tres tipos de solventes: el Shellsol (marca comercial), que es un hidrocarburo aromático cuya concentración en la solución es aproximadamente de un 82% en volumen, el trioctilfostato (TOF) cuya concentración es de 3% en volumen y la n-octil caprolactama (NOC) cuya concentración es de un 15% volumen.



La mezcla de estos disolventes con la antraquinona (AQ) disuelta en ellos se le denomina solución de trabajo (ST). En la primera etapa la antraquinona es hidrogenada a antrahidroquinona (AHQ) con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación como Pd o Pt. La solución de trabajo es bombeada desde la etapa de hidrogenación a la de oxidación, donde se le inyecta aire comprimido, de esta manera, la AHQ se oxida a AQ y al mismo tiempo el peróxido de hidrógeno es separado y disuelto en la solución. Tanto la AHQ y THAHQ son compuestos activos y se oxidan en un paso separado para regenerar sus quinonas correspondientes, antraquinona (AQ) y antraquinona tetrahidratada (THAQ), donde simultáneamente se produce  $H_2O_2$ . La figura 1.4.1 muestra las reacciones que intervienen durante la reacción. Este proceso ocurre en columnas empacadas operando en paralelo. El gas desprendido que no reaccionó, formado por nitrógeno y oxígeno, se limpia en filtros de carbón activado.

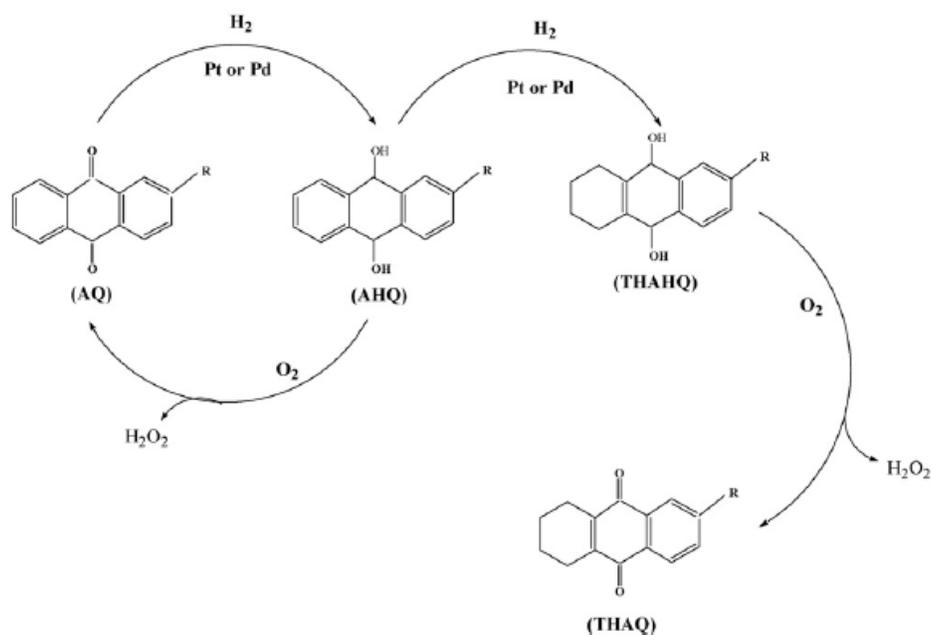
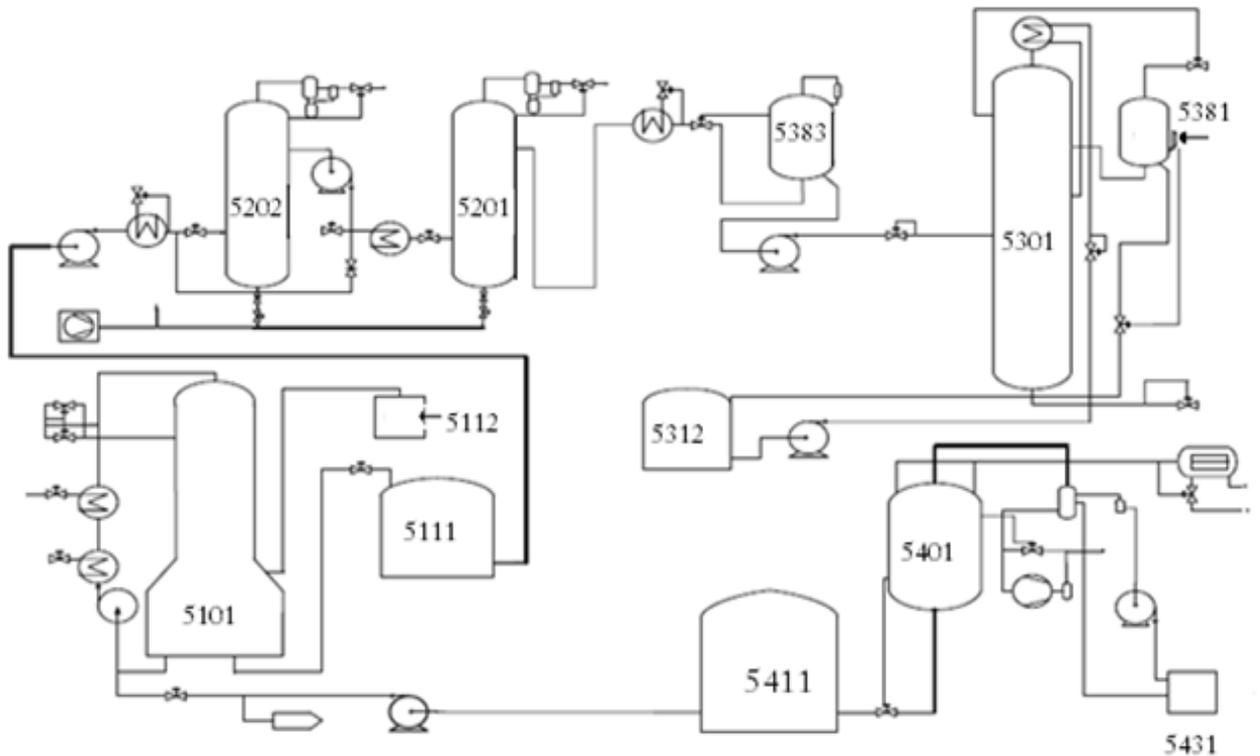


Figura 1.4.1. Síntesis de  $H_2O_2$  por reacciones de auto oxidación de la antraquinona.



Después de ésta limpieza, el contenido de hidrocarburos en el gas desprendido es menos a 5 ppm y puede ser liberado al medio ambiente sin causar daños. La solución de trabajo que contiene peróxido de hidrógeno disuelto, es trasladada al extractor donde el peróxido de hidrógeno es lavado con agua limpia. Se utiliza una columna de extracción de platos líquido-líquido. Por la parte inferior (fondos) se extrae el peróxido de hidrógeno al 30% en peso de  $H_2O_2$  y por la parte superior (domos) fluye solución de trabajo la cual es conducida al secador donde se seca en columnas especiales mediante los gases desprendidos de la oxidación. Se considera que la operación es aceptable, si la solución de salida del secador posee menos de 2% de agua, ya que la humedad es perjudicial para los lechos catalíticos. El  $H_2O_2$  se destila a presión reducida para eliminar las impurezas e incrementar la concentración. La solución de trabajo después de ser secada es bombeada a la etapa de hidrogenación y así se completa el ciclo. Durante el proceso, se forman pequeñas cantidades de productos derivados, los cuales son restaurados en filtros de regeneración, donde los productos derivados se regeneran a la forma antraquinona. La figura 1.4.2 muestra el diagrama del proceso.



Leyenda

5101: Reactor (hidrogenador)

5111: Tanque

5112: Tanque estabilizador neumático

5201 y 5202: Oxidadores

5301: Extractor

5312: Tanque almacén de agua

5381: Filtro de coalescencia

5383: Desgasificador de la ST

5401: Secador

5411: Tanque donde se recircula la ST

5431: compresor de amoniaco

Figura 1.4.2 Diagrama de flujo del proceso de hidrogenación para la producción de peróxido de hidrógeno.

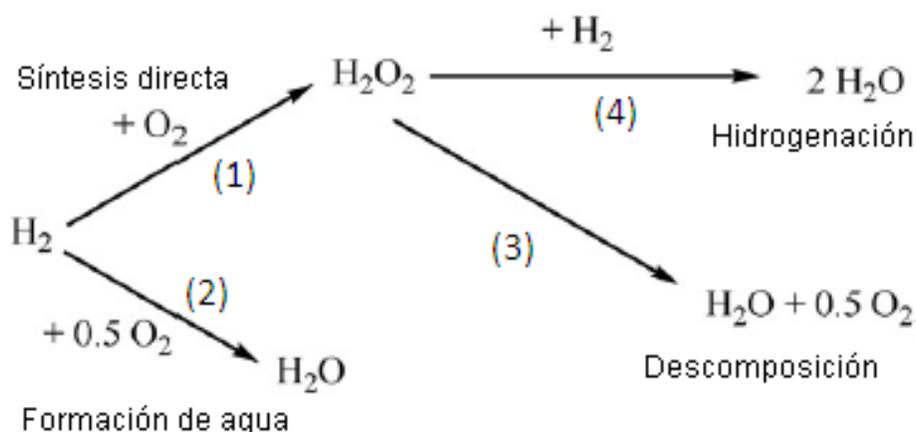
El proceso AO es el más usado para producir la mayor parte de  $H_2O_2$ , ya que evita la mezcla explosiva de gas de  $H_2/O_2$ . Sin embargo, dicho proceso presenta varias desventajas, como el uso de un complejo y un sistema de solventes tóxicos, el reemplazo periódico de quinona y sus derivados debido a una hidrogenación no selectiva, la desactivación del catalizador, los requerimientos de altas cantidades de energía de los diferentes pasos del proceso para remoción de impurezas, por mencionar algunos. Pese a sus altos costos de operación, el proceso AO es



seguro y económicamente viable sólo para producción en gran escala ( $> 40 \times 10^3$  toneladas por año).

Debido a las desventajas de operación que tiene ese proceso, se han desarrollado diversas investigaciones que sirven como base para generar otras rutas de síntesis para el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Recientemente se ha publicado en la literatura estudios de síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en un medio acuoso [Moreno y col., 2010; Ntainjua y col., 2011; Ishihara y col., 2005; Voloshin y col., 2007]. La primera patente de síntesis directa de peróxido de hidrógeno fue otorgada a Henkel y Weber en 1914.

Desde entonces, se ha utilizado el paladio como catalizador de oxidación de  $\text{H}_2$  con  $\text{O}_2$  a temperatura ambiente. La reacción de síntesis involucra reacciones en serie y paralelas, como lo muestra la figura 1.4.3. Sin embargo, algunas de ellas son reacciones no deseadas: la formación directa de agua (2), la cual es una reacción paralela a la síntesis de peróxido de hidrógeno (1); la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3) y la hidrogenación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4). Todas ellas son termodinámicamente favorables y altamente exotérmicas.



1.4.3. Reacciones involucradas de la síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



La reacción de síntesis directa de agua y la hidrogenación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  son termodinámicamente más favorables que la selectividad de la reacción de oxidación de  $\text{H}_2$ , debido a que el peróxido de hidrógeno es un producto intermediario de la síntesis directa; la selectividad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el proceso directo se ve gravemente limitada por la descomposición consecutiva y la hidrogenación del mismo.

Otro problema de la síntesis directa es la naturaleza peligrosa de los reactivos. Los límites de inflamabilidad del  $\text{H}_2$  en  $\text{O}_2$  y en aire (a  $25^\circ\text{C}$  y atm de presión) son de 4-94% y 15-90%, respectivamente. El rango de explosión es amplio por lo que se debe trabajar debajo del límite inferior o arriba del superior. Los riesgos de explosión en el proceso se podrían evitar utilizando mezclas de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  como: dióxido de carbono, argón o nitrógeno como diluyente.

Por otro lado, se han realizado diversos estudios de la síntesis directa del  $\text{H}_2\text{O}_2$  [Edwards y col., 2007; Chachal 2008; Park y col., 2009; Moreno y col., 2010] en los cuales se utilizaron catalizadores de Pd y Pt, principalmente Pd, el cual fue depositado en diversos soportes como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{CeO}_2$ , entre otros. Hasta hace muy poco, los catalizadores empleados en la síntesis del peróxido de hidrógeno se basaban predominantemente en paladio, sin embargo, recientemente se reveló que los catalizadores que contienen Au han demostrado ser activos para dicha reacción. Se ha comprobado que al agregar Au al Pd se observan importantes mejoras en el rendimiento de la reacción.

Trabajar en condiciones adecuadas y con el uso de un buen catalizador no es suficiente para obtener un alto rendimiento, por lo que es necesario controlar las reacciones no deseadas para evitar la descomposición del agente oxidante. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  se descompone más rápido en solución alcalina que en un medio ácido o neutro.

La estabilidad máxima del peróxido se encuentra entre un pH de 3.5 y 4.5 [Chanchal, 2008.]. Los primeros trabajos que se publicaron en la literatura basados en la oxidación de hidrógeno [Pospelova y col., 1961] propusieron la



adición de ácidos inorgánicos, como HCN o HCl, en medio acuoso para inhibir la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El papel que desempeñan los llamados *promotores* ha sido analizado en detalle [Liu y col., 2006], y actualmente se acepta que los iones de haluros incrementan la selectividad para formar peróxido de hidrógeno, mientras que el papel de un protón ( $\text{H}^+$ ) es facilitar la adsorción del haluro en el catalizador para inhibir la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Los promotores comúnmente se adicionan homogéneamente al disolvente o pueden ser incorporados al catalizador por combinación de metales como el catalizador Au-Pd [Ntainjua y col., 2011].

Finalmente, la presencia de tres fases en el reactor: gas ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  e inerte Ar), líquido (disolvente) y sólido (catalizador), usualmente involucra grandes limitaciones y complicaciones de transferencia de masa en el proceso, la cual se puede mejorar al incrementar el coeficiente de transferencia o la solubilidad de los gases, al aumentar la presión parcial de los mismos.

### 1.5 Efecto del disolvente en la síntesis de $\text{H}_2\text{O}_2$

En el sistema de reacción como ya se mencionó, tienen lugar tres fases. La producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  depende de factores que incrementen la transferencia de masa como: 1) aumentar la presión de reacción y 2) el uso de disolventes que tengan mayor solubilidad a los gases de reacción ( $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ ).

El  $\text{H}_2$  y el  $\text{O}_2$  son poco solubles en medio acuoso y, por lo tanto, solventes como metanol, etanol e isopropanol tienen una mayor solubilidad al  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . Los tres disolventes anteriormente mencionados son disolventes polares próticos, que quiere decir que poseen un grupo funcional que es capaz de ceder protones. La solubilidad de los gases de reacción se presenta en la tabla 1.5.1



Tabla 1.5.1 Solubilidad de hidrógeno y oxígeno en varios disolventes

<i>Disolvente</i>	<i>Solubilidad de H<sub>2</sub> (mg/L) (mM)</i>	<i>Solubilidad de O<sub>2</sub> (mg/L) (mM)</i>
Agua	1.62 (0.81)	40 ( 1.25)
Metanol	7.91 (3.96)	324 (10.12)
Etanol	7.5 (3.75)	320 (10.0 )
Acetona	6.92 (3.46)	323 (10.1 )
Isopropanol	8.15 (4.08)	364 (11.38)
1,4-Dioxano	4.12 (2.06)	231 ( 7.22)

La solubilidad de H<sub>2</sub> es 4-5 veces mayor en alcoholes que en agua mientras que en el caso del oxígeno que puede tener una solubilidad hasta 8 veces mayor en comparación con el hidrógeno. En recientes investigaciones [Moreno y col., 2010] han encontrado que la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando alcohol o mezclas de alcohol-agua como disolvente, incrementa; debida a la alta solubilidad de los gases.

### 1.6 Efecto de la temperatura y presión en la síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La presión es un parámetro muy importante en el sistema, ya que al aumentar la presión de reacción aumenta la posibilidad de explosión debido a que los gases de reacción forman una mezcla explosiva en determinadas concentraciones. Por otra parte, al aumentar la presión, la selectividad de la reacción de síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta; fenómeno que se debe a uno o ambos factores: 1) la velocidad de reacción tiene una fuerte dependencia de la presión parcial de hidrógeno y oxígeno, y 2) la formación directa de agua puede ser considerable a bajas presiones [Voloshin y col, 2007].

La reacción en medio acuoso proporciona condiciones más seguras, sin embargo, existen muchas desventajas ocasionadas por la baja solubilidad de los gases de



reacción, lo cual provoca fuertes limitaciones de transferencia de masa y, por ende, en la velocidad de producción del peróxido de hidrógeno.

Para todos los gases, la solubilidad crece cuando la presión aumenta. En estudios recientes Moreno y col., 2010 publicaron que existe una relación lineal entre la solubilidad de los gases reaccionantes (hidrógeno y oxígeno) y la presión parcial. Ese trabajo confirmó que rapidez de transferencia de masa incrementa con la presión, favoreciendo la solubilidad del gas. La figura 1.6.1 muestra que el rendimiento y la selectividad incrementan casi linealmente al incrementar la presión total. Este efecto confirma que a tiempos cortos de reacción es mejor la productividad. Para el  $H_2O_2$ , la rapidez de reacción decrece con el tiempo. A altas presiones incrementa la solubilidad de los gases favoreciendo la transferencia de masa, obteniendo así un máximo de concentración de  $H_2O_2$ .

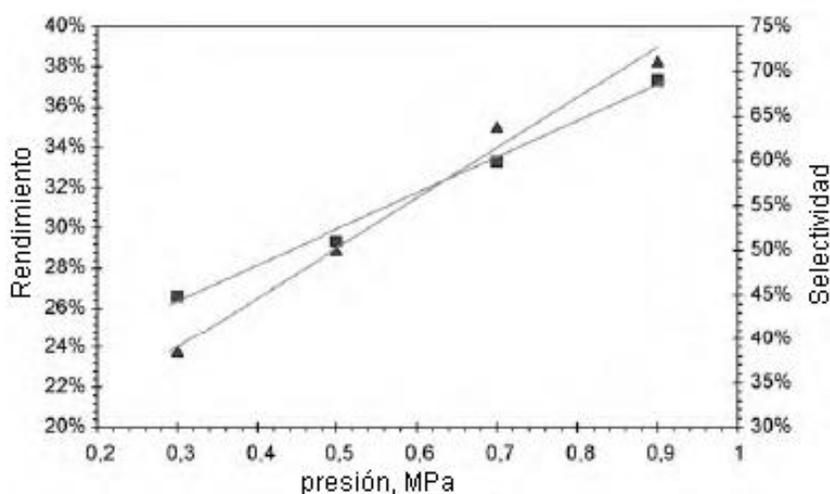


Figura 1.6.1 Efecto de la presión en el rendimiento ( $\blacktriangle$ ), y la selectividad ( $\blacksquare$ ) en la síntesis directa de  $H_2O_2$ .

La temperatura es otro parámetro sumamente importante para toda reacción, ya que de ella depende, en muchos casos, que se dé o no. La temperatura está relacionada con la rapidez de reacción porque involucra el coeficiente cinético o constante de velocidad con la concentración de los reactivos. Generalmente, al llevar a cabo una reacción a una temperatura más alta, se provee de más energía



al sistema, por lo que se incrementa la rapidez de reacción ocasionando que haya más colisiones entre partículas.

Investigaciones realizadas recientemente [Moreno y col., 2010; Song, H. y col., 2009; Voloshin y col., 2007]; publicaron pruebas realizadas de síntesis directa de peróxido de hidrógeno en un rango de temperaturas entre 20-70°C, en los cuales se observa cierto aumento en la producción cuando la temperatura incrementa hasta llegar a un máximo y, posteriormente, decae provocado por la descomposición del peróxido. La figura 1.6.2 muestra la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función a la temperatura y la figura 1.6.3 muestra la velocidad de conversión de DBT usando *in situ*  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función de la temperatura utilizando un catalizador de Au soportado en materiales mesoporosos como MCM-41, Ti-MCM-41, HMS, MCM-48 y Ti-SBA-15.

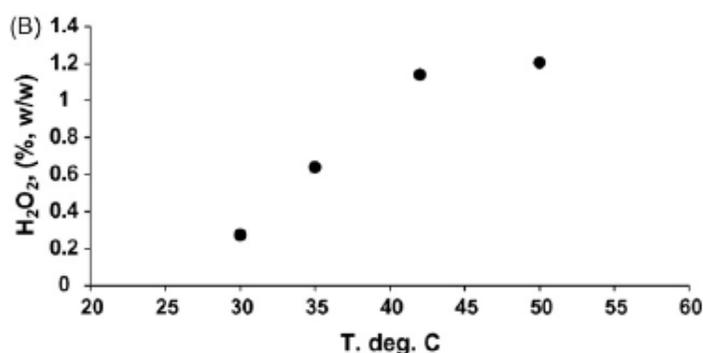


Figura 1.6.2 Efecto de la temperatura en la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 300 psig de presión total, utilizando un catalizador Au-Pd/ $\text{SiO}_2$ .

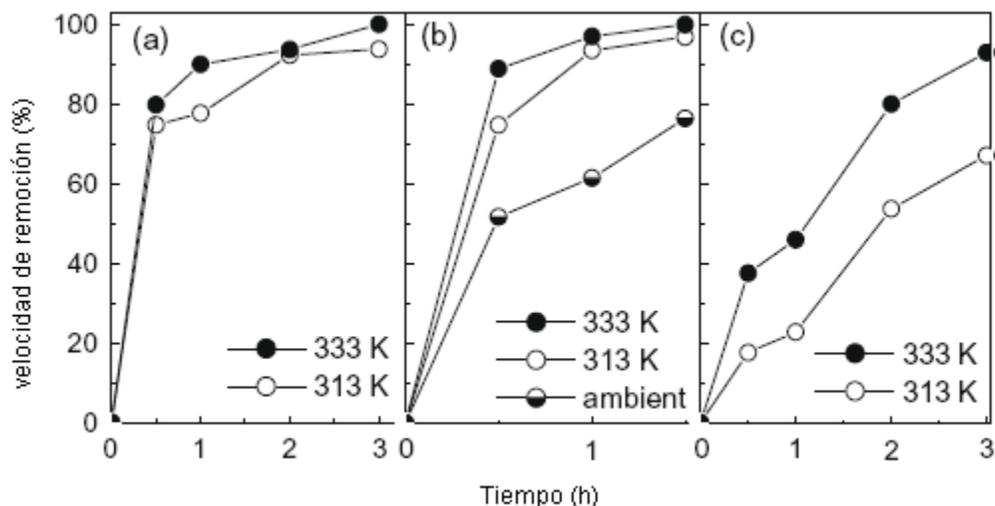


Figura 1.6.3 Rapidez de remoción de (a) BT, (b) DBT, y (c) 4,6-DMDBT usando *in situ*  $H_2O_2$  generado sobre Au/Ti-HMS.

En la figura 1.6.2 se observa un aumento en la concentración de peróxido en función a la temperatura, ese comportamiento se puede explicar, ya que al aumentar dicha variable se favorece la selectividad de la reacción de síntesis directa de  $H_2O_2$  y la solubilidad de los gases reaccionantes, por lo tanto, incrementa ligeramente la concentración de peróxido de hidrógeno, sin embargo, mucho tiene que ver el disolvente, puesto que no sólo depende de la temperatura, sino de una correcta transferencia de masa de la interfase al seno del fluido.

Finalmente, el esquema de reacción de ODS con la formación *in situ* de  $H_2O_2$ , se muestra en la figura 1.6.4 [Song, H. y col., 2009], el cual muestra las interacciones y las funciones que tienen el Au y Ti durante el proceso de ODS. El  $H_2O_2$  es directamente sintetizado a partir de  $H_2$  y  $O_2$  sobre las partículas de oro. Simultáneamente, el peróxido formado migra a los sitios activos del Ti con un grupo OH para formar una especie hidroperóxido, la cual es responsable de la oxidación de los compuestos de azufre. Éstos sufren dos rutas, primero son oxidados a sulfóxidos y como un segundo paso a sulfonas.



Los productos de oxidación final dependen del tamaño o de la densidad electrónica de las moléculas. Por lo que a partículas de mayor tamaño será más difícil oxidarlas por su alta densidad electrónica.

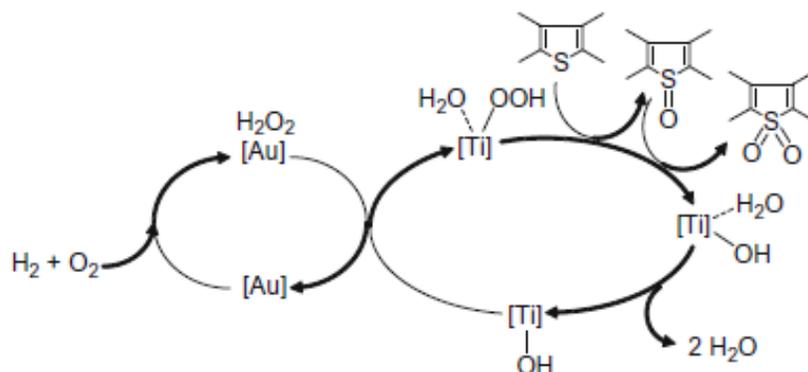


Figura 1.6.4 Mecanismo de ODS utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ* con Au soportado en óxido de titanio.

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis *in situ* del peróxido de hidrógeno como agente oxidante para la ODS, es decir, la unión de ambas reacciones en un mismo sistema.

Es imperativo conocer el desempeño de ambos catalizadores, ya que de ello depende el buen rendimiento de la reacción. Las ventajas que se presentan al conjuntar la síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la ODS son la eliminación de la difícil transportación, manejo y almacenamiento del peróxido de hidrógeno. Sin embargo, se espera que tanto el Au y Ag sean capaces de catalizar ambas reacciones de manera simultánea o consecutiva.

Se estudiarán a fondo las variables de operación (temperatura, presión y relación mol H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) que nos permitan conocer el sistema reaccionante y determinar las condiciones que nos ofrezcan mayor rendimiento en la reacción de desulfuración.



### Objetivo general

- Determinar las condiciones de operación para la síntesis *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para usarlo como agente oxidante en la reacción de desulfuración oxidativa.

### Objetivos particulares

- Estudiar el efecto de la temperatura, presión y relación molar  $\text{H}_2/\text{O}_2$  para producir  $\text{H}_2\text{O}_2$  y su efecto en la ODS.
- Evaluar la actividad de los catalizadores de oro y plata en el sistema bifuncional de producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la reacción de ODS.



## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se inició con la preparación de los catalizadores de oro y plata soportados en óxido de titanio, posteriormente se evaluó la actividad catalítica de ambos catalizadores, como siguiente pasó se caracterizó al catalizador que tuvo un mejor desempeño en las pruebas de actividad. Finalmente, se realizaron pruebas de selección, variando condiciones de operación como temperatura, presión y relación mol H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

### 2.1 Preparación de catalizadores

La síntesis de los catalizadores se realizó con el método de depósito-precipitación con urea (DPU), con el cual es posible obtener partículas pequeñas (<5nm) y alcanzar el depósito casi totalmente del oro en el soporte.

El soporte desempeña un papel muy importante en la preparación de un catalizador, pues se sabe que además de dar mayor área de contacto entre los reactivos y la fase activa, otorga estabilidad térmica y mecánica. El soporte que se eligió para la preparación de los catalizadores de oro y plata fue el óxido de titanio, el cual ya ha sido estudiado para algunas reacciones de oxidación [Zanella y col., 2004, 2005 y 2007; Denkwitz y col., 2009].

#### 2.1.1 Depósito-precipitación de nanopartículas de oro con urea

Para la preparación de este catalizador se utilizó óxido de titanio marca Hombiteck con área superficial de 120 m<sup>2</sup>/g, con volumen de poro de 0.38 cm<sup>3</sup>/g y un tamaño de poro promedio de 130 Å.



Para un gramo de catalizador con una carga de 4% en peso, es necesario pesar el precursor de oro calculado para la carga deseada. Se pesaron 0.083 g de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ácido cloro áurico trihidratado), el cual fue disuelto en 50 mL de agua destilada. En la misma solución se disolvieron 1.27 g de urea, la cual mantiene una relación de 1:100  $\text{Au}^{3+}$ : urea.

La solución de oro y de urea se colocó en un reactor de doble pared por lotes, con agitación y a temperatura constante de 80 °C; el reactor se cubrió con papel aluminio, ya que se sabe que el precursor de oro es fotosensible, dicho de otro modo, se descompone y reduce el precursor de oro. A esa solución se le agregó el soporte (óxido de titanio) y se dejó en agitación por un periodo de ocho horas.

La temperatura fue controlada por medio de un recirculador de agua, la cual pasa por la pared externa del reactor, para mantener la temperatura de 80°C.

Al término del tiempo de maduración, se realizaron cuatro lavados para eliminar los cloruros presentes en la solución precursora. El sólido fue separado por medio de centrifugación durante 10 minutos, a una velocidad de 5000 rpm. En cada lavado, al sólido resultante de la centrifugación se le adicionó 50 mL de agua destilada, la cual, se fue cambiando en cada lavado.

El sólido recuperado se secó en una estufa a temperatura de 100 °C durante 12 horas para eliminar el exceso de agua del catalizador.

La muestra se etiquetó y guardó en un desecador, y también fue cubierta con papel aluminio para evitar la reducción del oro.

La figura 2.1.1.1. Presenta a grandes rasgos el diagrama de flujo del proceso, para la preparación del catalizador.

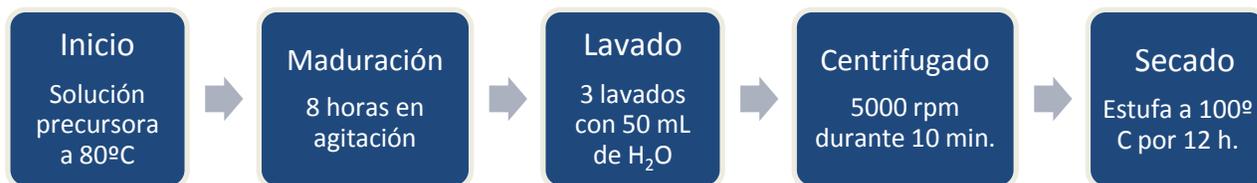


Figura 2.1.1.1. Diagrama de preparación del catalizador.

### 2.1.2 Depósito-precipitación de nanopartículas de plata con urea

En el caso de la plata se siguió el mismo procedimiento para sintetizar el catalizador, por el método de preparación de depósito-precipitación. En este caso, el precursor de plata fue  $\text{AgNO}_3$  (nitrato de plata), del cual se pesaron 0.065 g. para conseguir una carga de 4% en peso. El  $\text{AgNO}_3$  fue disuelto en 50 mL de agua, del cual se formó la sal precursora a la que posteriormente se adicionaría 2.32 g de urea, manteniendo la relación molar  $1:100 \text{ Ag}^{1+}:\text{urea}$ .

La solución de plata y urea se colocó en un reactor de doble pared por lotes, en agitación a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . Se mantuvo esa temperatura durante el tiempo de maduración de ocho horas. El reactor se cubrió con papel aluminio para evitar efectos fotocatalíticos. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada se agregó un gramo de óxido de titanio.

Al término de la maduración, la muestra se centrifugó por 10 minutos a 5000 rpm para poder separar el sólido; posteriormente, se adicionaron 50 mL de agua para eliminar los nitratos en la solución en cada uno de los lavados. El proceso se repitió 3 veces más.

El sólido se introdujo a una estufa, la cual llegaría a  $100^\circ\text{C}$  y se mantendría a la misma temperatura durante un periodo de 12 horas; en el que eliminó la mayor parte de agua adsorbida en el soporte tras los lavados. El polvo obtenido se



etiquetó y almacenó en un frasco cubierto por papel aluminio y guardado en un desecador.

La figura 2.1.2.1 muestra el reactor de tres bocas que se utilizó tanto para la preparación del catalizador como para las pruebas de actividad.



Fotografía 2.1.2.1. Equipo utilizado para la preparación del catalizador.

### 2.1.3 Tratamiento térmico

La reducción a temperatura programada es una técnica para la caracterización de materiales sólidos y es usada comúnmente en catálisis heterogénea para encontrar las condiciones de reducción más eficientes.

Un precursor oxidado de un catalizador se somete a un aumento programado de temperatura, mientras se hace fluir una mezcla de gases reductores a través de él.

El tratamiento térmico consiste en colocar el predecesor en un reactor de vidrio en forma de U como lo muestra la figura 2.1.3.1. Para este trabajo, al reactor se hace pasar un flujo de 28.8 mL/min de una mezcla de gas que contiene H<sub>2</sub>/Ar (H<sub>2</sub> al 30% v/v). La muestra se calienta a velocidad constante de 2°C/min hasta alcanzar



los 300°C, temperatura a la cual se mantiene durante un periodo de dos horas, y posteriormente se enfría a temperatura ambiente.

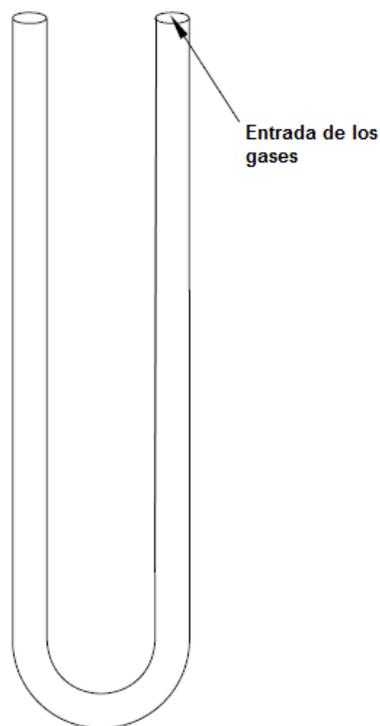


Figura 2.1.3.1. Reactor empleado para el tratamiento térmico.

## 2.2 Técnicas de caracterización

La caracterización de los catalizadores tiene como finalidad conocer el tamaño de las partículas y el porcentaje de oro depositado. Las pruebas realizadas fueron: Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis elemental por Microscopía electrónica de barrido (SEM).

### 2.2.1 Microscopía electrónica de transmisión

Esa técnica se utiliza para conocer el tamaño promedio de las partículas y su distribución en el soporte por medio del microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), el cual proporciona imágenes con las cuales se



puede realizar conteos aproximados del tamaño de las nanopartículas de oro depositadas.

En un microscopio óptico, el límite de difracción es de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ , debido a que la fuente de radiación es la luz visible. En cambio, para los microscopios electrónicos el límite es de aproximadamente  $1\ \text{Å}$ .

En un TEM se utiliza como fuente de radiación un haz de electrones que es dirigido hacia el objeto que se desea aumentar, los cuales, como actúan con la materia, son rebotados o, bien, absorbidos por el objeto mientras que otros son atenuados cuando pasan a través del sólido formando una imagen aumentada de la muestra, que se registra en una pantalla fluorescente o en una placa fotográfica. Los electrones son dirigidos hacia la muestra con campos magnéticos creados por lentes magnéticas y viajan en una cámara de vacío, ya que pueden ser desviados por las moléculas de aire.

La manipulación de los electrones se consigue mediante la combinación de dos efectos físicos. La interacción de los electrones con un campo magnético hace que estos se muevan. Este efecto permite que los electrones emitidos puedan ser manipulados por medio de electroimanes. Ésta técnica permite la formación de una lente magnética de distancia focal variable, dependiendo de la distribución de flujo magnético. Además, un campo eléctrico puede deflectar la trayectoria de los electrones en un ángulo fijo.

Las lentes del TEM permiten realizar la convergencia de los haces y el control del ángulo de la misma. Dicho control se ejerce modificando la cantidad de corriente que fluye a través de las lentes cuadrupolares y hexapolares y permite modificar los aumentos del TEM.



### **2.2.2 Análisis elemental**

Ese tipo de análisis se realiza en un microscopio electrónico de barrido (SEM), el cual examina puntualmente una parte de la muestra para conocer qué elementos están presentes en determinada área. Su funcionamiento consiste básicamente en recorrer la muestra con un haz de electrones, los cuales pueden dispersarse o provocar la aparición de electrones secundarios; un dispositivo electrónico recoge y cuenta ambos tipos de electrones. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor.

El análisis químico se lleva a cabo en el SEM al medirla energía o longitud de onda y la intensidad de distribución de una señal de rayos X generada por el choque del haz de electrones sobre la muestra. Con el acoplamiento de un espectrómetro de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), la composición elemental de los materiales se puede obtener con alta resolución.

El proceso de detección involucra la captura de los rayos X a través del cristal detector, que generan pulsos eléctricos por medio del preamplificador; las señales se amplifican mediante un amplificador lineal y finalmente se hacen pasar a un analizador de rayos X en una computadora, donde los datos se muestran como un histograma de intensidad contra voltaje.

### **2.3 Evaluación de la actividad catalítica en la ODS en condiciones normales de temperatura y presión**

La reacción utilizada para las pruebas de actividad catalítica fue la desulfuración oxidativa (ODS). Se empleó una mezcla modelo, la cual se preparó con 1 g de dibenzotiofeno, 1 g de 4-metil dibenzotiofeno y 1 g de 4,6-dimetil dibenzotiofeno en 1 L. de acetonitrilo como disolvente de extracción.



Se usó un reactor de vidrio por lotes provisto de un agitador magnético, una chaqueta con agua a temperatura constante, un termopar, un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores y mantener la presión constante como lo muestra la siguiente figura 2.3.1.



Fotografía 2.3.1. Reactor de tres bocas enchaquetado para las pruebas catalíticas.

En el reactor se introdujo la mezcla modelo del diesel y se usó  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% vol.) como agente oxidante (con una relación mol de O/S de 6).

Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo a temperatura constante ( $60^\circ\text{C}$ ) y a presión atmosférica durante dos horas. El avance de la reacción de oxidación se determinó por análisis cromatográfico de los componentes presentes en el disolvente, en un cromatógrafo HP5890 Series II, provisto de un sistema de inyección automática de muestras HP7673 con una columna capilar PONA (una goma de metil silicona, 50m x 0.2 mm x 0.5  $\mu\text{m}$  como espesor de la película).

En las condiciones de operación usadas, los productos de reacción y reactivos son fácilmente identificados por su tiempo de retención (Anexo C). Finalmente con los resultados obtenidos del cromatógrafo se analizó la cantidad de compuestos organoazufrados removidos de la mezcla modelo así como la producción de sus correspondientes sulfonas en condiciones normales de reacción.



## 2.4 Selección de las condiciones de operación en ODS para la formación *in situ* de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante

Uno de los objetivos principales del desarrollo de este trabajo fue la formación *in situ* del oxidante para la reacción de ODS dentro del mismo sistema de reacción. Es decir, por un lado la formación o síntesis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y, por otro lado, la oxidación de los compuestos tiofénicos presentes en el diesel.

Las reacciones se realizaron en un reactor de acero inoxidable provisto de un agitador, termopar, un puerto de muestreo, sistema de calentamiento, flujo de agua de enfriamiento y un sistema de control de temperatura. En el reactor se introdujo 50mL de la mezcla modelo representativa de diesel y 0.1 g de catalizador (Au/TiO<sub>2</sub>, el cual en las pruebas de actividad presentó mejor actividad catalítica para la transformación de los compuestos tiofénicos a sus correspondientes sulfonas) ya preparado. Posteriormente se inyectó hidrógeno y oxígeno para generar peróxido de hidrógeno que serviría como agente oxidante en la ODS.

Una vez cargado el reactor con la mezcla modelo, el catalizador, el hidrógeno y el oxígeno, el reactor se operó con un programa que controló la temperatura a lo largo de cada corrida.



Fotografía 2.4.1. Reactor de acero inoxidable, en el que se realizó la experimentación.

Para obtener un buen resultado es necesario controlarlo con las variables de proceso como temperatura, presión y relación mol que, nos permiten conocer y determinar el comportamiento, de modo que sean estables, consistentes y predecibles.

Lo importante de controlar procesos es comprender si la variación es debida a esas variables y de qué modo influyen durante el proceso.

Los criterios que se tomaron en cuenta para determinar éstas variaciones son:

- ❖ En el caso de la presión, la limitación se encuentra en la disponibilidad de los reactivos; es decir, los gases suministrados. Se sabe que a presiones elevadas la mezcla de gases reaccionantes aumenta la probabilidad de explosión.



- ❖ El intervalo de trabajo se eligió en base a las referencias bibliográficas tanto para la reacción de síntesis directa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , así también para la ODS.
- ❖ Finalmente, la relación molar  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , depende de los límites de inflamabilidad de dichos gases para un trabajo adecuado y seguro a lo largo de la reacción.

Los cambios realizados en cada prueba se presentan en la tabla 2.4.1, en la cual se muestran las condiciones de trabajo en cada prueba. Se tomaron muestras durante cada corrida a 0,15,30,60,120 y 180 minutos, las cuales se analizaron en cromatografía de gases para verificar si fue favorecido el proceso de ODS con la producción de sulfonas. La tabla 2.4.1. Muestra las condiciones de operación en cada prueba de reacción.

Tabla 2.4.1. Variación de parámetros de presión, temperatura y relación mol H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

No. prueba	catalizador	Presión (atm)	Temperatura (°C)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Relación mol H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Reactor de vidrio	Reactor de acero inoxidable
17	Au	0.77	60	*	0.2	*	
22	Ag	0.77	60	*	0.2	*	
26	Au	21	60	*	0.2		*
27	Au	21	60		0.2		*
40	Au	21	60	*	0.2		*
42	Au	21	60		0.2		*
30	Au	21	80		0.2		*
35	Au	21	80	*	0.2		*
36	Au	21	80		0.2		*
39	Au	21	80	*	0.2		*
41	Au	21	80		0.2		*
43	Au	21	80		20		*
44	Au	21	80		20		*
45	TiO <sub>2</sub>	21	80	*	20		*
46	TiO <sub>2</sub>	21	80		20		*

Tabla 2.4.1. Variables de

\*Representa que a la prueba se le adicionaron 0.5 mL de peróxido de hidrógeno, el equivalente a un relación mol O/S de 6.



## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se realizará un análisis detallado de las condiciones de operación en el sistema de reacción. Es importante recordar que el objetivo principal es la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  *in situ* en la reacción de ODS por lo que, conjuntar esas reacciones genera una serie de problemas debido a la naturaleza de cada reacción.

### Caracterización de los catalizadores

#### 3.1. Análisis elemental oro sobre óxido de titanio

El análisis químico o análisis elemental en el SEM (microscopio electrónico de barrido) explora la superficie de la imagen punto por punto midiendo la energía o longitud de onda y la intensidad de distribución. Con el acoplamiento de un espectrómetro de energía de dispersiva o EDS (Energy Dispersive Spectrometer), se puede obtener la composición elemental precisa de los materiales.

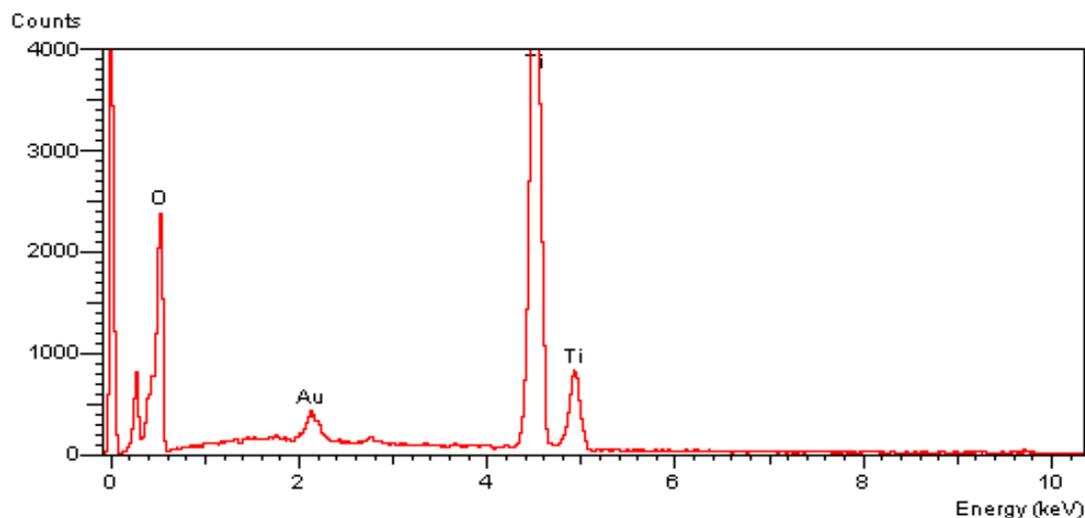
Se realizó la microscopía electrónica y el análisis elemental al catalizador que presentó la mayor actividad en las pruebas ODS en condiciones normales de operación; de los dos catalizadores sintetizados  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Ag/TiO}_2$ , el catalizador de  $\text{Au/TiO}_2$  fue el más activo.

Tabla 3.1.1 Análisis elemental del Au/TiO<sub>2</sub>

<i>Catalizador</i>	<i>Contenido de Au teórico</i>	<i>Contenido de Au experimental</i>
Au /TiO <sub>2</sub>	4	3.7

Los resultados de la tabla 3.1.1 muestran la carga teórica y experimental de Au en porcentaje de masa sobre el soporte, observamos un depósito de 92.5% del oro cargado, lo cual es consistente con el método de preparación empleado.

Los resultados de la muestra en el EDS constan de un gráfico de conteos vs voltaje, donde cada pico representa un elemento contenido en la muestra y el área bajo la curva corresponde al porcentaje contenido de cada elemento presente en el catalizador. La figura 3.1.1 y la tabla 3.1.1 resumen los resultados obtenidos para el catalizador de Au/ TiO<sub>2</sub>.

Figura 3.1.1 Distribución de conteos por EDS para Au/TiO<sub>2</sub>.



### 3.1.1 Microscopía electrónica transmisión

La caracterización por microscopía de transmisión sirve para determinar el tamaño promedio de las partículas y su distribución en el soporte.

Las micrografías que se presentan a en la figura 3.1.1.1 corresponden al oro sobre el óxido de titanio; como puede observarse en ambas imágenes, las partículas se encuentran dispersas sobre la superficie de la  $\text{TiO}_2$ .

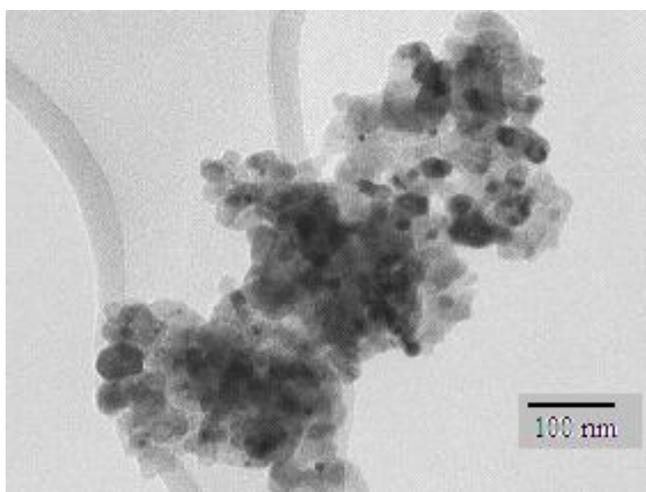
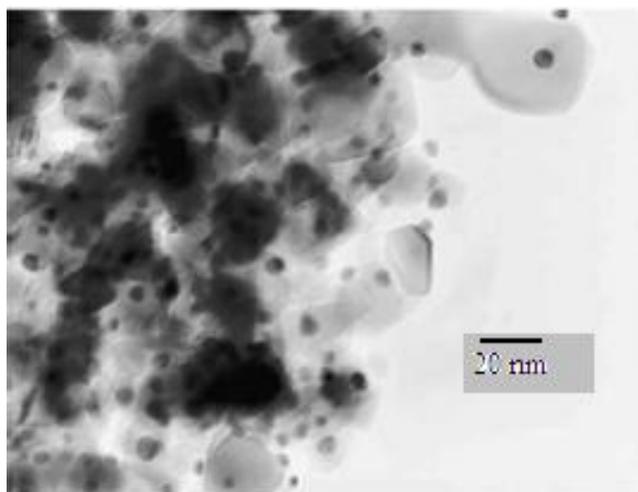


Figura 3.1.1.1 Imágenes de nanopartículas de Au soportadas en  $\text{TiO}_2$ .



Una vez que se realizó el conteo de 200 partículas de las figuras anteriores, se hizo un histograma de distribución de las nanopartículas en función de su tamaño. La figura 3.1.1.2 muestra el diámetro promedio de partículas de oro medidas.

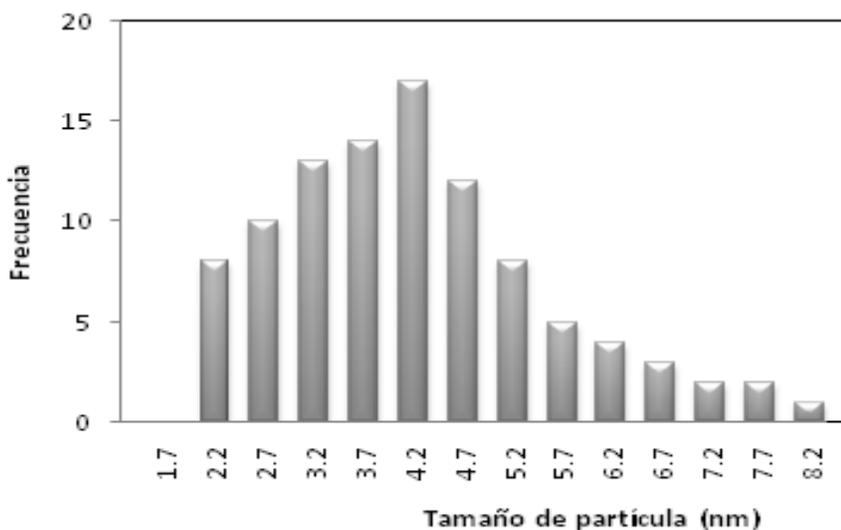


Figura 3.1.1.2 Gráfica de la distribución de tamaño de partículas de la muestra Au/TiO<sub>2</sub>.

Las imágenes que se presentan en la figura 3.1.1.2 corresponden a una muestra tratada con H<sub>2</sub>/Ar a 300°C. En lo que respecta a la naturaleza del gas de tratamiento térmico, se utilizó una mezcla H<sub>2</sub>/Ar, con el cual se obtuvieron partículas con tamaño de 4.2 nm.

Se ha mostrado en trabajos previos [Zanella y col., 2005] que, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, el tamaño promedio de partículas de oro aumenta. Zanella realizó un estudio acerca de la influencia de la temperatura de tratamiento térmico en muestras de oro preparadas por depósito precipitación con urea. Se estudiaron muestras preparadas por DPU tratadas con aire entre 150 y 400 °C y muestras preparadas por el mismo método y tratadas con hidrógeno entre 120 y 500°C. Los resultados obtenidos de su investigación mostraron que las partículas tratadas con H<sub>2</sub> son ligeramente más pequeñas que las tratadas con aire, esto puede explicarse debido a que la reducción del oro en presencia de hidrógeno comienza a temperatura más baja en comparación con el aire; otra



causa por la que es mejor el tratamiento con  $H_2$  es porque ayuda a remover los cloruros remanentes como HCl, por lo que previene la sinterización de las partículas.

Se ha demostrado en ese estudio que factores como el tamaño de la muestra y el flujo de gas de reducción en el tratamiento térmico influyen en el tamaño promedio de las partículas, debido a que estos dos factores pueden estar relacionados con una eliminación más eficiente de agua.

En base a los criterios anteriormente mencionados, se trabajó con una mezcla  $H_2/Ar$  como gas para el tratamiento térmico con la intención de obtener partículas más pequeñas  $< 5\text{nm}$  y bien dispersas en el soporte.

### **3.2 Plata sobre óxido de titanio**

En el caso de la plata, no se hizo un estudio sistemático del tamaño de partícula porque no presentó buena actividad catalítica en comparación con el oro, sin embargo, son bien conocidos los factores que influyen en el tamaño de partícula. Por lo cual es de esperarse, como en el caso del oro, que el tamaño de partícula aumente con el incremento de la temperatura, flujo de gas o disminución del tamaño de la muestra.

Se ha mostrado que para  $Ag/TiO_2$  preparada por depósito-precipitación, que cuando la temperatura de tratamiento térmico aumenta de 400 a 500°C el tamaño de partícula aumenta de 2 a 4nm hasta 5nm [Oliveira y col., 2001].

En lo referente al estado de oxidación de las nanopartículas de plata soportadas en óxido de titanio (preparadas por el método de preparación depósito-precipitación, con una mezcla de  $H_2$  (10%)/Ar), en otros estudios se reportó que a temperaturas menores de 200°C la plata se encuentra completamente reducida [Buccuzzi y col., 2002]. Por lo que es de esperarse que en este trabajo la plata esté presente en forma metálica.



### 3.3 Evaluación de la actividad catalítica en ODS con catalizadores Au y Ag soportados en TiO<sub>2</sub>

Se estudió la actividad de los catalizadores preparados: Au/TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub> en el proceso de ODS a 60°C, presión atmosférica, en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En la prueba con Ag/TiO<sub>2</sub>, se hicieron adiciones sucesivas provocadas por el efecto de la descomposición térmica.

Las figuras 3.3.1 y 3.3.2 muestran los perfiles de conversión y producción en función del tiempo de reacción. En la figura 3.3.1 se observa una conversión de 80% de DBT en los primeros 30 minutos de reacción, por lo cual la reacción es muy rápida para el DBT. También se observa un orden de reactividad: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. Eso quiere decir que el fenómeno catalítico está asociado al tamaño o geometría de los compuestos organoazufrados.

En el caso de la figura 3.3.2, es decir, para el catalizador de Ag/TiO<sub>2</sub>, la reacción es más lenta, ya que en los primeros 30 minutos de reacción sólo se había convertido el 40% de DBT; el orden de reactividad de las moléculas organoazufradas es el mismo que cuando se usó el catalizador de oro, con la variante de una adición posterior de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para en la prueba de actividad, lo cual sugiere la descomposición del peróxido de hidrógeno es térmica y no catalítica, ya que aunque la adición se hizo después de 60 minutos de iniciada la reacción sólo se observa un ligero aumento en la producción de DBTO<sub>2</sub>, permaneciendo la producción de 4-MDBTO<sub>2</sub> y 4,6-MDBTO<sub>2</sub> constantes.

De las gráficas 3.3.1 y 3.3.2 podemos ver que el metal que tiene un mejor desempeño en la actividad catalítica es el oro. Dicha actividad se atribuye al tamaño de partícula y a la dispersión de las nanopartículas de oro sobre el óxido de titanio.

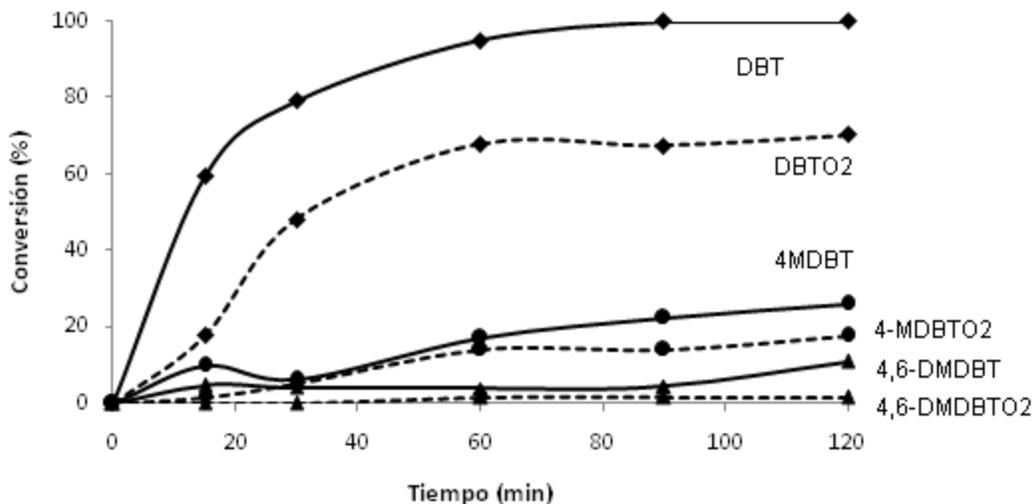


Figura 3.3.1 Perfil de compuestos organosulfurados en reacción de ODS empleando **Au/TiO<sub>2</sub>**, 60°C y presión atmosférica.

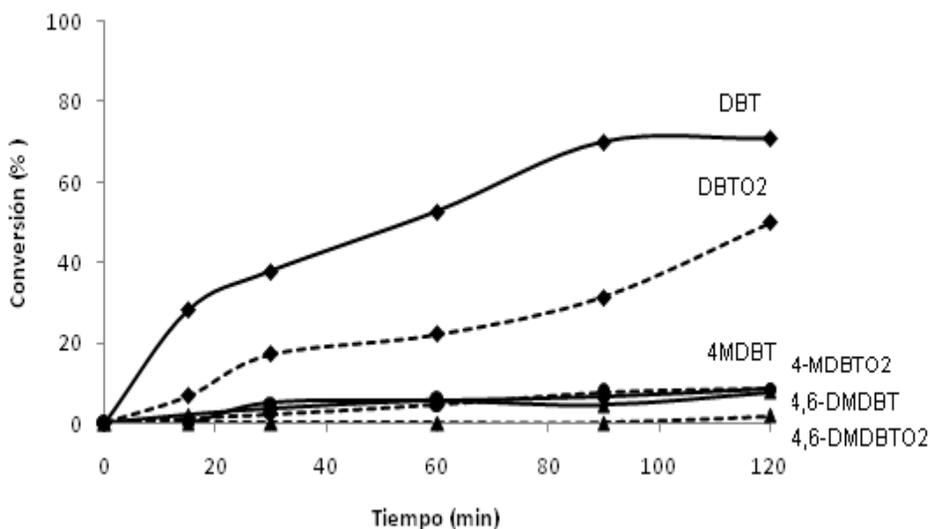


Figura 3.3.2 Perfil de compuestos organosulfurados en reacción de ODS empleando **Ag/TiO<sub>2</sub>**, 60°C y presión atmosférica.

Durante la preparación de los catalizadores se utilizó una mezcla H<sub>2</sub>/Ar (30% H<sub>2</sub>) durante 2 horas a 300°C como tratamiento térmico, el cual, como ya se mencionó en la sección 3.1.1, modifica el tamaño de partícula de Ag en el catalizador y, por lo tanto, puede afectar la actividad en la ODS.



El bajo desempeño catalítico de la plata se puede atribuir a que estos catalizadores son muy sensibles a la temperatura de reducción, para el caso de la formación del óxido de propileno, la temperatura de activación se encuentra en 250 y 400°C [Oliveira y col., 2001]. En ese mismo trabajo, se demostró que la carga de plata en el catalizador es importante, ya que el catalizador con menor carga, 2% en peso, proporciona mejor actividad que con una carga mayor (5% en peso). Podría explicarse a una buena dispersión de los cristales de plata o a un ligero aumento del tamaño de las partículas debido a la temperatura de reducción.

El comportamiento parece ser que a mayor temperatura, la actividad es mayor. Lo que permite indicar que las partículas bien cristalizadas o, bien, partículas de mayor tamaño, presentan mayores actividades catalíticas. Por lo cual, la actividad no sólo se atribuiría al tamaño de partícula de plata, sino también a la estructura superficial de sus partículas. A estas razones se atribuye la baja actividad catalítica de la plata que comparada con el oro, el cual tiene un mejor desempeño.

En el caso de las nanopartículas de oro, debe tomarse en cuenta la alta afinidad que presenta el oro hacia los compuestos de azufre. Se ha propuesto que los sitios activos en los catalizadores basados en oro son los sitios de baja coordinación, situados en los bordes de las esquinas y defectos de los cristales de oro [Zanella y col., 2004]. Los resultados de actividad presentados en este trabajo concuerdan con dicha hipótesis, ya que el catalizador de oro tratado a la misma temperatura, tendrá partículas menos cristalizadas y por tanto, presentaría muchas imperfecciones en su superficie, es decir, una mayor cantidad de sitios de baja coordinación lo que cual explicaría la mayor actividad catalítica de esa muestra.

De los resultados obtenidos en las pruebas de actividad, se decidió utilizar sólo el catalizador Au/TiO<sub>2</sub> para la formación *in situ* de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante en la ODS. Se realizaron pruebas que determinaron las condiciones adecuadas de operación para obtener el mayor rendimiento del nuevo sistema de reacción.



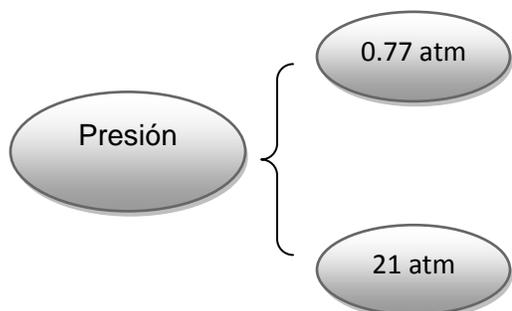
### 3.4 Reacción de ODS empleando Au soportado en óxido de titanio para la formación *in situ* de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Sabemos que la ODS opera a 60°C y a presión atmosférica, por otro lado, las condiciones de síntesis directa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son bastante distintas de la ODS. La síntesis directa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ha sido intensamente estudiada desde la década de 1980, sin embargo, no ha llegado a comercializarse debido a cuestiones de seguridad; la reacción se lleva a cabo a nivel laboratorio y opera a 20°C o temperaturas inferiores a ésta y presiones bajas de entre 10-20 atmósferas.

Debido a que la reacción de síntesis directa de peróxido es reversible, fue imposible evaluar por yodometría la cantidad de peróxido de hidrógeno que se ha formado en el sistema, por lo tanto, únicamente se analizaron los resultados obtenidos de cantidad de DBT's convertidos y DBTO's producidas, los cuales fueron registrados por el cromatógrafo.

A continuación se mostraran los efectos que tienen los diferentes parámetros modificados durante la experimentación.

#### 3.4.1 Efecto de la presión en el sistema de reacción



La presión de trabajo para las pruebas de actividad fue la atmosférica. En la figura 3.3.1 se observa que la rapidez de reacción para el DBT es más rápida en



comparación con la figura 3.4.1 la cual opera a 21 atmósferas; para ésta prueba hay un ligero aumento en la conversión y producción del 4-MDBT y 4,6-DMDBT, se podría explicar ese incremento como la contribución dada por el cambio de presión entre una corrida y otra, ya que ambas operan a la misma temperatura o la síntesis de peróxido de hidrógeno que se está dando en el sistema, ya que el aumento en la presión contribuye a incrementar la solubilidad de los gases de reacción ( $H_2$  y  $O_2$ ) y es bien sabido que, al aumentar la presión también se favorece la selectividad en la reacción de síntesis de peróxido, sin embargo, la rapidez de la reacción decrece a altas presiones, lo cual desfavorece a la ODS.

El efecto en la presión también puede relacionarse con la reactividad de los compuestos tiofénicos, ya que a mayor presión los compuestos organoazufrados con mayor densidad electrónica muestran mejor interacción.

Como se mencionó anteriormente, la descomposición del peróxido de hidrógeno produce agua, la cual puede inhibir a la ODS. No obstante, si aumentamos la presión, favorecemos la selectividad del  $H_2O_2$  y evitamos reacciones secundarias como la hidrogenación y la descomposición del  $H_2O_2$  en agua y  $O_2$ .

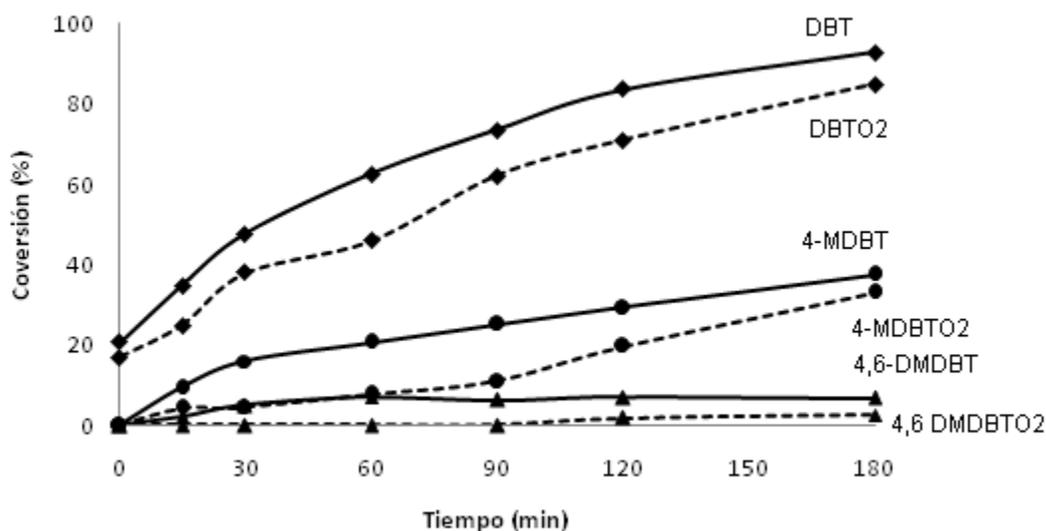
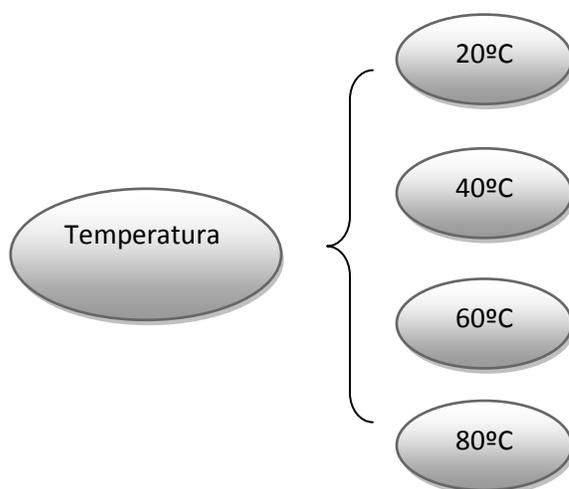


Figura 3.4.1 Perfiles de DBT'S y DBTO'S a 60°C con Au/TiO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> =0.2, P<sub>total</sub> = 21 atm



Por otra parte, un aumento significativo en la presión aumenta la posibilidad de explosión debido a que los gases de reacción forman una mezcla explosiva si se trabaja dentro de los límites de inflamabilidad.

### 3.4.2 Efecto de la temperatura en el sistema de reacción



De los resultados obtenidos de la experimentación se realizaron cuatro pruebas con las mismas características: cantidad de catalizador, tiempo de reacción y relación  $H_2/O_2$ , variando únicamente la temperatura en un rango de 20-80°C. En las condiciones de estudio, la temperatura de reacción del sistema está limitada por la temperatura de ebullición del acetonitrilo (82°C) y la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno.

El sistema es muy complejo debido a la presencia de tres fases: los gases reaccionantes, el disolvente de extracción y el catalizador (sólido). Debido a que la



producción de  $H_2O_2$  es muy pequeña y es casi imposible conocerla por medio de métodos analíticos como es el caso de la yodometría, se analizaron únicamente los productos de reacción (sulfonas) respecto de la cantidad inicial de DBT.

Los resultados obtenidos a  $20^\circ$  y  $40^\circ$  C no muestran producción de sulfonas, por lo que se omitieron las gráficas. Aunque la estabilidad de peróxido de hidrógeno se ve favorecida a bajas temperaturas.

La figura 3.4.2.1 muestra los perfiles de los compuestos dibenzotiofénicos (DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) y sus sulfonas correspondientes (DBTO<sub>2</sub>, 4-MDBTO<sub>2</sub> y 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>) a  $60^\circ$ C. Mientras que la figura 3.4.2.2 muestra el perfil a  $80^\circ$ C con las mismas características.

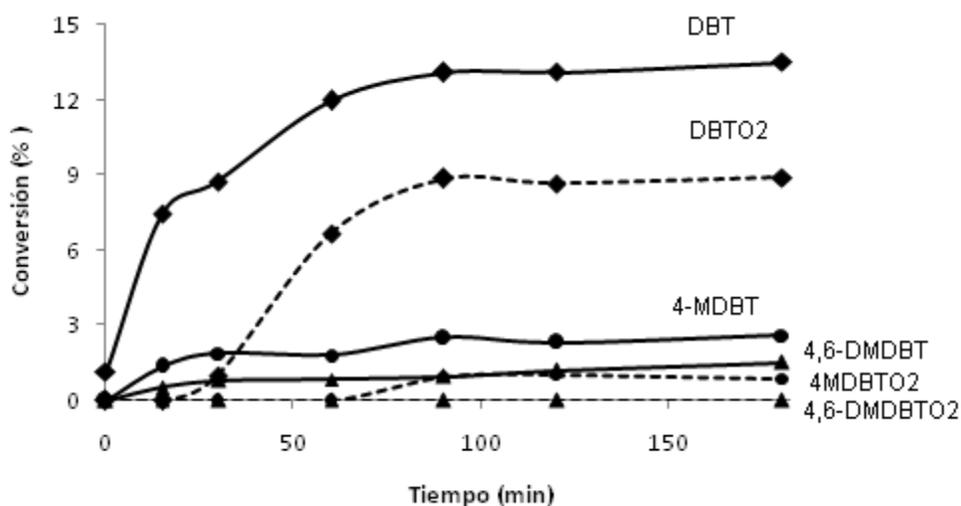


Figura 3.4.2.1 Perfiles de DBT y DBTO a  $60^\circ$ C con Au/TiO<sub>2</sub>,  $H_2/O_2 = 0.2$ ,  $P_{total} = 21$  atm.

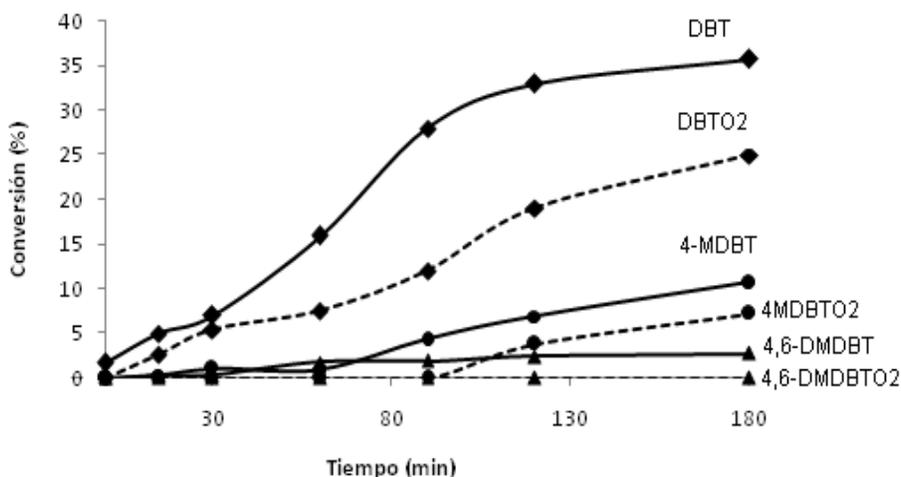


Figura 3.4.2.2 Perfiles de DBT y DBTO a 80°C con Au/TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 0.2, P<sub>total</sub> = 21 atm.

De la figura 3.4.2.1 y 3.4.2.2 presentadas anteriormente, se puede observar que la rapidez de reacción se ve favorecida a 80°C. La conversión y selectividad hacia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> incrementa con la temperatura. Podemos observar que la conversión de DBT alcanza el 40% a 80°C mientras a 60°C a penas se convirtió el 15% de DBT. Dichos resultados permiten asumir que al aumentar la temperatura, hay un incremento en la producción de peróxido de hidrógeno, el cual es capaz de oxidar a los demás compuestos tiofénicos, ya que a 80°C se empieza a ver un ligero incremento en la conversión del 4-MDBT y 4,6-DMDBT. La selectividad hacia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es mayor debido a que la rapidez de la reacción de síntesis aumenta con la temperatura más rápido que la rapidez de reducción, lo que implica que la energía de activación de la reacción de síntesis de peróxido de hidrógeno es más grande que la reducción. Por el contrario, la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> incrementa cuando la temperatura aumenta.

En ODS se ha estudiado el efecto de la temperatura en la reacción de oxidación-extracción de los compuestos tiofénicos en el diesel [Gómez y col., 2006], en el cual se comprobó que a temperaturas altas (60°C o mayores) la oxidación controla al sistema, por tanto, la rapidez de reacción de reacción aumenta, pero como



consecuencia de la temperatura alta se obtiene la alta descomposición térmica del peróxido.

Para conocer el efecto que sufre el peróxido con la temperatura, se realizaron dos pruebas; una a 60°C y otra a 80°C, para evaluar la descomposición térmica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin catalizador, a las mismas condiciones de reacción P<sub>total</sub> = 21 atmósferas y en presencia de oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La figura 3.4.2.5 muestra la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función al tiempo sin catalizador.

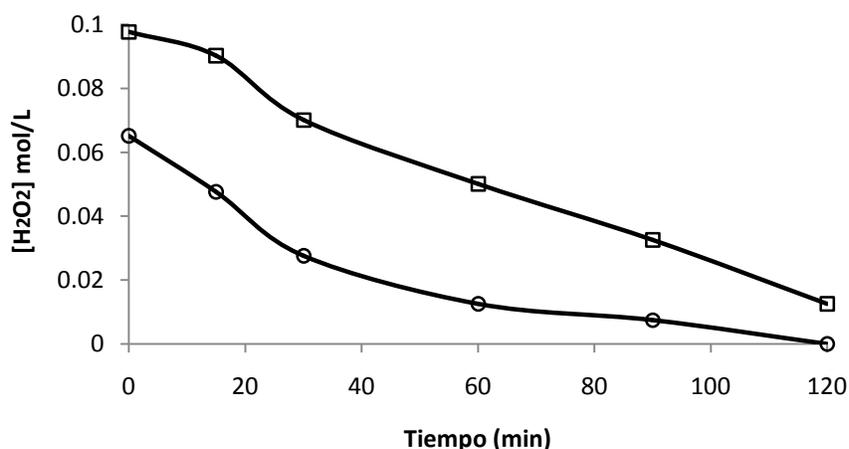
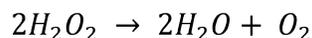


Figura 3.4.2.5 Descomposición térmica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin catalizador. A 60°C (□), 80 °C (○).

Los resultados muestran que a 80°C la descomposición de peróxido es casi total después de la primera hora, es decir, el descenso en la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no es producto del consumo del mismo en la reacción de oxidación, sino consecuencia de una descomposición térmica. La estabilidad del peróxido a altas temperaturas se desplaza hacia la derecha de la ecuación, favoreciendo la producción de agua y oxígeno molecular.





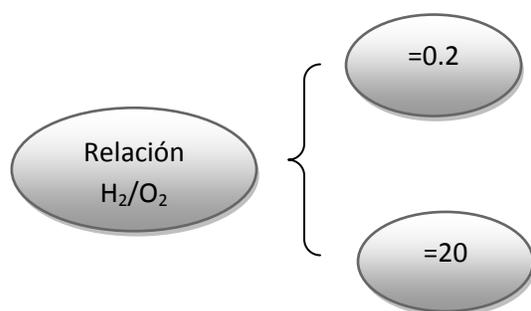
Finalmente, si observamos la producción en la tabla 3.4.2.1, se muestran los resultados obtenidos a 60°C y 80°C. Observamos que en presencia de agente oxidante (blancos), la conversión y producción son muy similares, pero al comparar ambas temperaturas sin agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se ve una mejora a 80°C en la producción y en la rapidez de reacción, dicho incremento en la conversión de los compuestos tiofénicos a sus correspondientes sulfonas se atribuye al aumento de la temperatura.

Tabla 3.4.2.1 Resultados de las pruebas realizadas con y sin agente oxidante.

<i>Sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>		<i>Conversión (%)</i>			<i>Producción (%)</i>		
Temperatura °C	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBTO <sub>2</sub>	4-MDBTO <sub>2</sub>	4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	
60	13	2.5	1	9	1	0	
80	36	11	3.5	25	7.5	0	
<i>Con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>		<i>Conversión (%)</i>			<i>Producción (%)</i>		
Temperatura °C	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBTO <sub>2</sub>	4-MDBTO <sub>2</sub>	4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	
60	93	38	5.5	89	34	2.65	
80	99	53	7	91	38	4	

### 3.4.3 Efecto de la relación H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en el sistema de reacción

Los límites de inflamabilidad del H<sub>2</sub>, en O<sub>2</sub> y en aire (a 25°C y atm de presión) son de 4-94% y 15-90%, respectivamente. El rango de explosión es amplio por lo que se debe trabajar debajo del límite inferior o arriba del límite superior. Basándonos en esa información, se determinaron las relaciones molares seguras para trabajar.





Se eligió relación molar  $H_2/O_2 = 0.2$

Composición de la mezcla { 1.4 atmósferas de  $H_2$   
12.6 atmósferas de  $O_2$   
7 atmósferas de Ar

Y una relación molar  $H_2/O_2 = 20$

Composición de la mezcla { 1 atm de  $O_2$   
20 atmósferas de  $H_2$

Las figuras 3.4.2.2 y 3.4.3.1 muestran los resultados obtenidos a las mismas condiciones, variando únicamente la relación mol, la figura 3.4.2.2 corresponde a  $H_2/O_2 = 0.2$  mientras que, en la figura 3.4.3.1 la relación mol es de  $H_2/O_2 = 20$ . En la tabla 3.4.3.1, se presentan los resultados de conversión y producción de los compuestos tiorfénicos y sus correspondientes sulfonas.

Tabla 3.4.3.1 Conversión de DBT y producción de DBTO para la reacción en la ODS con la formación *in situ* de  $H_2O_2$  como agente oxidante

No. de prueba	Relación $H_2/O_2$	Conversión (%)			Producción (%)		
		DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBTO <sub>2</sub>	4-MDBTO <sub>2</sub>	4,6-DMDBTO <sub>2</sub>
41	0.2	36	11	3.5	25	7.5	0
69	20	38	13	8	31	6	0

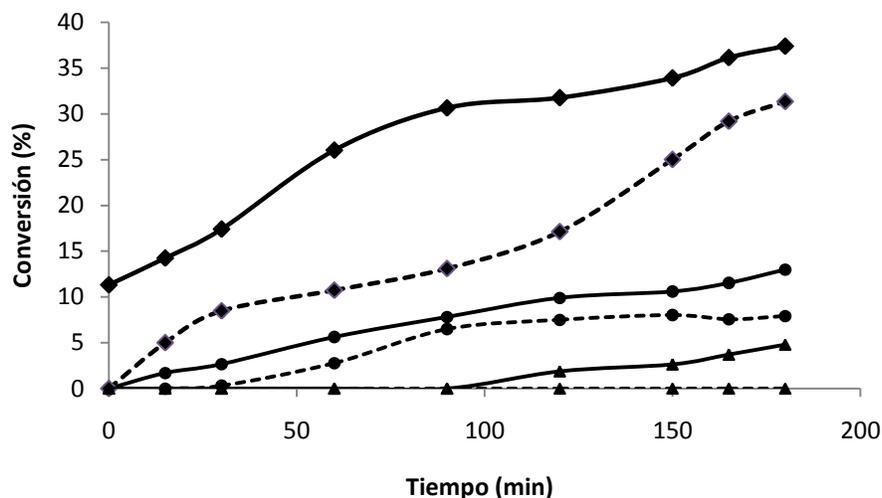


Figura 3.4.3.1 Perfiles de DBT y DBTO a 80°C con Au/TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 20, P<sub>total</sub> = 21 atm.

La figura 3.4.3.1 presenta incremento en la producción de DBT en comparación con la 3.4.2.2, ese fenómeno se podría explicar debido a que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es estable en presencia de oxígeno e inestable en presencia de hidrógeno [Chanchal, S. 2008], por lo tanto, si tenemos una relación mol H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mayor, aumentamos la rapidez de reacción, sin embargo, favoreceríamos su descomposición. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es intermediario en la reacción de síntesis directa y el agua, el producto final. Con una relación mol H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> alta, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podría descomponerse fácilmente y también ser reducido por un exceso de H<sub>2</sub> dando como resultado H<sub>2</sub>O.

Las reacciones secundarias puede ser controlada modificando la relación H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Si agregamos un exceso de oxígeno podríamos aumentar la producción y la selectividad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En la tabla 3.4.3.1, observamos que la producción y remoción de DBTS es muy parecida para las dos relaciones molares, por lo que es mejor utilizar una relación con una menor concentración de hidrógeno, para asegurar la estabilidad del peróxido formado y evitar la hidrogenación de peróxido a agua y oxígeno.



### 3.5 Selección de las condiciones finales de operación para la ODS con la formación *in situ* de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante

Con base en los resultados obtenidos, decidimos que las condiciones óptimas para síntesis *in situ* de peróxido de hidrógeno como agente oxidante en la ODS son las siguientes:

- ❖ Presión: 21 atmósferas
- ❖ Temperatura: 80 °C
- ❖ Relación H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=0.2

Claramente, estas condiciones fueron las que presentaron el mejor resultado durante la experimentación, sin embargo, existen otros factores que pueden ser empleados en próximas investigaciones para mejorar el rendimiento en la reacción de oxidación. El proceso es susceptible de muchas otras modificaciones, por ejemplo: 1) aumentar la actividad del catalizador; estudiar el método de preparación, la adición de otro metal a la fase activa y el empleo de otros soportes, 2) usar otros disolventes que favorezcan la síntesis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y a la ODS, entre otros.



## CONCLUSIONES

Este trabajo permite concluir que las nanopartículas de oro son catalíticamente activas para la reacción de desulfuración oxidativa y para la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , en un mismo sistema de reacción.

Los resultados permiten asumir que oro es el responsable de la actividad para las reacciones de síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de oxidación, adquiriendo un carácter bifuncional para catalizar ambas reacciones.

La reactividad de los compuestos organoazufrados, muestra que el fenómeno catalítico está asociado al tamaño o geometría de los mismos, en orden de reactividad de:  $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$ .

En la síntesis *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se evaluaron factores de los cuales depende el sistema de reacción como la temperatura, la presión, la relación mol  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , con los cuales encontró que:

- A mayor temperatura ( $80^\circ\text{C}$ ), la producción de sulfonas es mayor, por otra parte, el aumento de la presión favorece la solubilidad de los gases, aumenta la selectividad hacia la síntesis de peróxido de hidrógeno y disminuye la descomposición de éste, lo cual desfavorece a la ODS.
- Una relación mol  $\text{H}_2/\text{O}_2$  de 0.2, evita la reacción secundaria de descomposición del peróxido de hidrógeno a oxígeno molecular y agua. Además, ofrece condiciones seguras de operación, descartando la posibilidad de explosión al trabajar fuera de los límites de inflamabilidad.

La complejidad del sistema provoca que el rendimiento en la ODS sea muy bajo, sin embargo, éste proyecto surge como una alternativa para sustituir la adición del



agente oxidante en el proceso tradicional de desulfuración. La síntesis *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presenta importantes ventajas debido a que elimina el almacenaje, transportación, descomposición y adición del agente oxidante. El proceso aún es nuevo, por lo tanto es necesario desarrollar e implementar modificaciones que permitan mejorar el proceso de desulfuración convencional en condiciones seguras de operación. Por ejemplo: el disolvente desempeña también un papel muy importante en la reacción debido a que involucra problemas de transferencia de masa provocados por la baja solubilidad de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en acetonitrilo, por lo que se pueden estudiar otros disolventes como el etanol, dado que éste es adecuado para la ODS y es un mejor disolvente para la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Babich, I., Moulijn J., *Fuel* **82**, 607-631 (2003).
- Bond, G. C., Thompson, D. T., *Gold Bull* **33**, 41 (2000).
- Bond, G. C., Louis, C., Thompson, D. T., *Catalysis by gold* **6**, (2006).
- Buccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Andreeva, D., Tabakova, T., Ilieva, L., *Catalysis Today* **75**, 169-175 (2002).
- Cedeño, L., Hernández, E., Pedraza, F., Murrieta, F., *Catalysis Today* **107-108**, 564-569 (2005).
- Chanchal, S., *Applied Catalysis* **350**, 133-149 (2008).
- Chimentao, R.J., Kirm, I., Medina, F., Rodriguez, X., y Sueiras., J.E., *Chemestry Communications*, 846-847 (2004).
- Denkwitz, Y., Schumacher, B., Kucerova, G., Behm, R.J., *Journal of catalysis* **267**, 78-88 (2009).
- Edwards, J.K., Thomas, A., Solsona, B.E., Landon, P., Carley, Hutchings, G. J., *Catalysis Today* **122**, 397-402 (2007).
- Gang, L., Anderson, B.G., Grondelle, J., y Santen, R.A., *Applied Catalysis B.* **40**, 101 (2003).



- Gómez, H., Cedeño, L., *Internacional Journal of Chemical Engineering* **3**, A28 (2005).
- Gómez, H., Cedeño, L., *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **5**, 269-277 (2006).
- Henkel, H., Weber, W., (Henkel & Cie), US Patent No. 1,108,752 (1914).
- Haruta, M., *Cattech* **6**, 102-115 (2002).
- Haruta, M., Kalvachev, Y.A., Hayashi, T., Tsubota, S., *Journal of Catalysis*. **228**, 182-186 (1999).
- Ishihara, Y., Ohura, S., Yoshida, Y., Hata, H., Nishiguchi, Y., Takita, S., *Applied Catalysis A: Gen.* **291**, (2005) 215.
- Ismagilov, Z., Yashnik, S., Kerzhentsev, M., Parmon, V., Bourane, A., Al-Shahrani, F.M., Hajji, A.A., Koseoglu, O.R., Boreskov., *Catalysis Reviews* **53:3**, 199-255 (2011).
- Liu, Q., Lunsford, J.H., *Journal of catalysis* **239**, 237-243 (2006).
- Liu, X., Du Z., Yang, Z., *Applied Catalysis* **40**, 253 (2003).
- Lu, J., Zhang, X., Bravo, J., Tsubota, S., Gaudet, J., Oyama, Ted., *Catalysis Today* **123**, 189-197 (2007).
- Mohammad, F. A., Abdullah A., Bassam E.G., Mohammad N.S., *Energy & Fuel* **85**, 1354 (2006).



---

Moreno, T., García, J., Plucinski, P., Sánchez, M.J., Cocero, M.J. *Applied Catalysis* **386**, 28-33 (2010).

Nakatsuji, H., Hu, Z.M., Nakai, H., *Surface Science* **387**, 328 (1997).

Nijhuis, T.A., Weckhuysen, B.M., *Catalysis Today* **117**, 84-89 (2006).

Ntainjua, E.N., Piccinini, M., Pritchard, J.C., Edwards, J.K., Carley, A.F., Kiely, C.J., Hutchings, G., *Catalysis Today* (2011).

Oliveira, A.L., Wolf, A., Schüth, F., *Catalysis Letters* **73 (2-4)**, 157-160 (2001).

Park, S., Kim, T.J., Chung, Y.M., Oh, S.H., Song I.K., *Catalysis letters* **130**, 296-300 (2009).

Pratt, K., Sanders, J., y Tamp, N., *Journal of Catalysis* **66**, 82 (1980).

Pospelova, T.A., Kovozev, N.I., Eremin, E.N., *Journal Physics & Chemistry* **35**, 143 (1961).

Reidl, H.J., Pfeleiderer, G., (I.G. Farbenindustrie AG), US Patent 2,158-525 (1939).

Sandoval, A., Aguilar, A., Catherine, L., Traverse, A., Zanella, R., *Journal of catalysis* **281**, 40-49 (2011).

Sano, T., Negishi, N., Mas, D., Takeuchi, K., *Journal of Catalysis* **194**, 71-79 (2000).



Schubert, M., Venugopal, A., Kanlich, M.J., Plzak, V., Behm, R.J., *Journal of Catalysis* **222**, 32-40 (2004).

Shakirullah, M., Ahmad, W., Ishaq, M., *Fuel Processing Technology* **91**, 1736-1741 (2010).

Shi, C., Zhu, B., Lin, M., Long, J., *Catalysis Today* **120**, (2009).

Song, C., *Catalysis Today* **86**, 211-263 (2003).

Song, H.Y., Li, G., Wang, X.S., Xu, Y., *Catalysis Today* **149**, 127-131 (2010).

Song, H.Y., Li, G., Wang, X.S., Xu, Y., *Microporous and Mesoporous Materials* **120**, 346-350. (2009).

Song, I.K., Park, S., Baeck, S.H., Kim T.J., Chung, Y.M., Oh, S.H., *Journal of molecular catalysis* **319**, 98-107 (2010).

Toteva, V., Georgiev, A., Topalova, L., *Fuel Processing Technology* **90**, 965-970 (2009).

Tsubota, S., Haruta, M., Kobayashi, T., y Nakahara Y., *Studies in Surface Science and Catalysis* **72**, 695-704 (1991).

Voloshin, Y., Halder, R., Lawal, A., *Catalysis Today* **125**, 40-47 (2007).

Yuhua, J., Li, G., Ning, G., Jin, C., *Catalysis Today* **140**, 192-196 (2009).

Zanella, R., Catherine, L., Giorgio, S., Henry, C.R., Shin, C., *Journal of catalysis* **222**, 357-367 (2004).



---

Zanella, R., Catherine, L., *Catalysis Today* **107**, 768-777 (2005).

Zanella, R., Cedeño, L., Viveros, O., y Mireles, E., *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **6**, 147-156 (2007).

Zhang, L., Yu, J.C., Yip, H.Y., Li, Q., Kwong, K.W., Xu, A.W., y Wong, P.K., *Langmuir* **19**, 10372-10380 (2003).

Zhou, X.G., Yuan, W.K., *Chemical Engineering Science* **59**, 1723-1731 (2004).



## ANEXOS

### A. Cálculos para la preparación de catalizadores.

a) La cantidad de oro fue determinada por el porcentaje en peso deseado en el catalizador, se utilizaron las siguientes ecuaciones para preparar un catalizador de 4% peso de oro para 1 g de óxido de titanio.

$$x = \frac{m_{Au^{+3}}}{m_{Au^{+3}} + m_{soporte}}$$

Donde  $x = 0.04$

$$m_{Au^{+3}} = \frac{x * m_{soporte}}{1 - x}$$

$$m_{Au^{+3}} = \frac{0.4 * 1}{1 - 0.04}$$

$$m_{Au^{+3}} = \frac{0.04}{0.96} = 0.0417$$

$$\begin{aligned} 0.0417g Au^{3+} & \left( \frac{1 mol Au^{3+}}{196.96 g Au^{3+}} \right) \left( \frac{1 mol HAuCl_4}{1 mol Au^{3+}} \right) \left( \frac{393.86 g HAuCl_4}{1 mol HAuCl_4} \right) \\ & = 0.0833 g HAuCl_4 \end{aligned}$$



La cantidad de oro pesada será disuelta en 50 ml de agua destilada para formar la solución precursora.

$$0.0833 \text{ g HAuCl}_4 \left( \frac{1 \text{ mol HAuCl}_4}{393.86 \text{ g HAuCl}_4} \right) \left( \frac{1}{0.05 \text{ L}} \right) = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$0.0833 \text{ g HAuCl}_4 \left( \frac{1 \text{ mol HAuCl}_4}{393.86 \text{ g HAuCl}_4} \right) = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol HAuCl}_4$$

La relación molar entre el  $\text{Au}^{3+}$ : urea es 1:100

$$2.1 \times 10^{-2} \text{ mol CO(NH}_2)_2 \left( \frac{60.6 \text{ g CO(NH}_2)_2}{1 \text{ mol CO(NH}_2)_2} \right) = 1.2722 \text{ g CO(NH}_2)_2$$

Concentraciones finales para las especies presentes en la solución precursora del catalizador de oro.

$$[\text{CO(NH}_2)_2] = 0.419$$

$$[\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = 4.2 \times 10^{-3}$$

**b)** Cálculos para el catalizador de 4 % peso de plata en 1 g de óxido de titanio.

$$x = \frac{m_{\text{Ag}^+}}{m_{\text{Ag}^+} + m_{\text{soporte}}}$$

Donde  $x = 0.04$

$$m_{\text{Au}^{+3}} = \frac{x * m_{\text{soporte}}}{1 - x}$$



$$m_{Ag^+} = \frac{0.4 * 1}{1 - 0.04}$$

$$m_{Au^{+3}} = \frac{0.04}{0.96} = 0.0417$$

$$0.0417g Ag^+ \left( \frac{1 mol Ag^+}{107.8 g Ag^+} \right) \left( \frac{1 mol AgNO_3}{1 mol Ag^+} \right) \left( \frac{169.8 g AgNO_3}{1 mol AgNO_3} \right) = 0.065 g AgNO_3$$

La cantidad de plata pesada fue disuelta en 50 mL de agua destilada para formar la solución precursora.

$$0.065 g AgNO_3 \left( \frac{1 mol AgNO_3}{169.8 g AgNO_3} \right) \left( \frac{1}{0.05 L} \right) = 7.73 \times 10^{-3} M$$

$$0.065 g AgNO_3 \left( \frac{1 mol AgNO_3}{169.8 g AgNO_3} \right) = 3.82 \times 10^{-4} mol AgNO_3$$

La relación molar entre el  $Ag^+$ : urea es 1: 100

$$3.8 \times 10^{-2} mol CO(NH_2)_2 \left( \frac{60.6 g CO(NH_2)_2}{1 mol CO(NH_2)_2} \right) = 2.32 g CO(NH_2)_2$$

Concentraciones finales para las especies presentes en la solución precursora del catalizador de plata.

$$[CO(NH_2)_2] = 0.0765$$

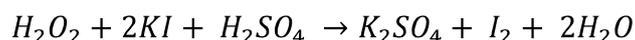
$$[AgNO_3] = 7.73 \times 10^{-3}$$



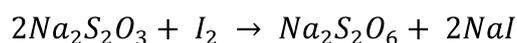
## B. Yodometría

La yodometría es un método analítico para evaluar de manera indirecta la cantidad de peróxido de hidrógeno (agente oxidante) que se tiene en el sistema de reacción.

El método es indirecto debido a que se hace reaccionar el agente oxidante con yoduro de potasio en una solución de ácido sulfúrico, como se muestra en la siguiente ecuación:



Posteriormente el yodo molecular que se forma se hace reaccionar con tiosulfato de sodio (titulante) de la siguiente manera:



Las soluciones utilizadas durante el procedimiento fueron las siguientes:

- Solución acuosa de  $H_2SO_4$  al 5% volumen. Se diluyen 50 mL de  $H_2SO_4$  en 1 L de agua destilada.
- Solución de KI 0.24 M. Se disuelven 4 g de KI en 100 mL de agua destilada.
- Solución acuosa de molibdato de amonio al 20% masa. Se disuelven 20 g de molibdato de amonio en 100 mL de agua destilada.
- Solución acuosa de almidón. Se disuelven 0.1 g de almidón en 50 mL de agua destilada hirviendo, posteriormente se deja enfriar.
- Solución acuosa de  $Na_2S_2O_3$  0.02505 M.

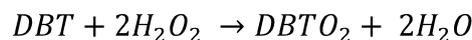
Las etapas del éste método analítico se describen a continuación:

- En un matraz Erlenmeyer se agregan 15 mL de solución acuosa de  $H_2SO_4$  al 5% volumen.



- Se agregan 2.5 mL de la solución de KI.
- Se agregan 3 gotas de la solución acuosa de molibdato de amonio.
- Se agregan 0.5 mL de la mezcla reactiva proveniente del reactor.
- Se titula con la solución de tiosulfato de sodio hasta coseguir un color amarillo pálido, en ese momento se agregan 2 mL de solución de almidón, la solución adquirirá un color azul marino.
- Se continúa titulando hasta que la solución se torne en color transparente.
- Con el volumen titulado se calcula la concentración de  $H_2O_2$  en el reactor.

El cálculo que se realiza para evaluar la cantidad de  $H_2O_2$  a un tiempo  $t$  es la siguiente:



$H_2O_2 = 0.5 \text{ mL}$  en el sistema reaccionante.

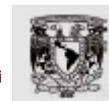
$$0.05 \text{ mL } H_2O_2 \left( \frac{1.11 \text{ g } H_2O_2}{\text{mL}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } H_2O_2}{34 \text{ g } H_2O_2} \right) \left( \frac{30}{100} \right) = 4.89 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2O_2$$

Muestreo:

$$V_t \left( \frac{4.89 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2O_2}{0.0505 \text{ L}} \right) = x \text{ mol } H_2O_2$$

Para calcular el volumen máximo de  $H_2O_2$  en el sistema de reacción, se consideró:

$$5 \times 10^{-4} \text{ L} \left( \frac{4.89 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2O_2}{0.0505 \text{ L}} \right) = 4.89 \times 10^{-5} \text{ mol } H_2O_2$$

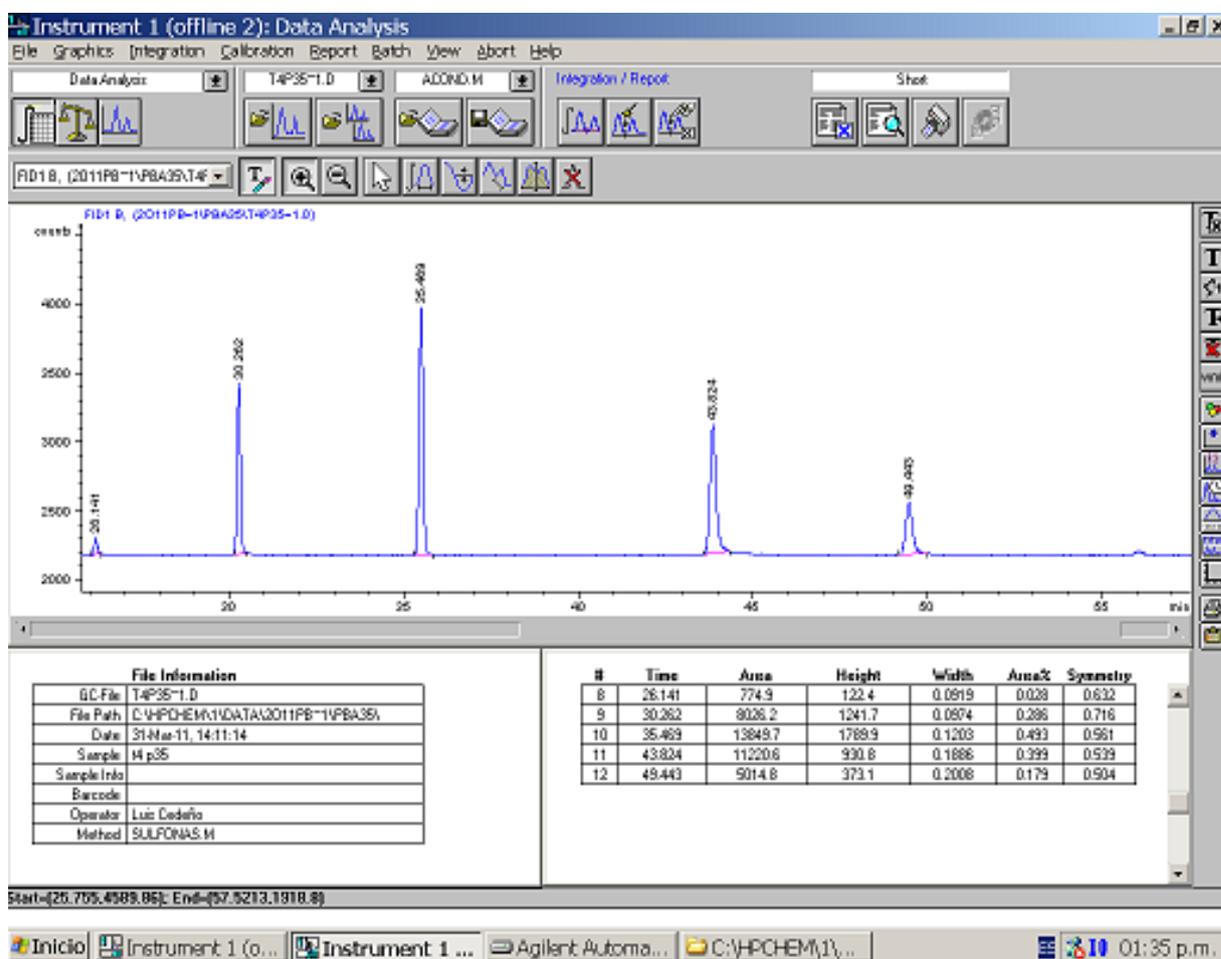


$$4.89 \times 10^{-5} \text{ mol } H_2O_2 \left( \frac{1 \text{ mol } I_2}{1 \text{ mol } H_2O_2} \right) \left( \frac{2 \text{ mol } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mol } I_2} \right) \left( \frac{L}{0.02505 \text{ mol } Na_2S_2O_3} \right) \left( \frac{1000 \text{ mL}}{L} \right)$$

$$= 3.9 \text{ mL de } Na_2S_2O_3$$

La máxima cantidad que se requiere para titular 0.05 mL de  $H_2O_2$  cuando  $t=0$  es 3.9 mL de  $Na_2S_2O_3$  con una concentración de 0.02505 M.

### C. Cromatograma de las especies presentes en el disolvente



Los resultados de la cromatografía fueron dados en áreas. Los tiempos de retención para cada compuesto organoazufrado se muestran en la tabla siguiente.



Compuestos tiofénicos	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBTO <sub>2</sub>	4-MDBTO <sub>2</sub>	4,6-DMDBTO <sub>2</sub>
Tiempo de retención	26	30	35	44	49	56

#### **APÉNDICE D. Característica de los reactivos**

#### **ACETONITRILLO**



**Marca:** J.T. Baker

**Pureza:** 99.9%

**Fórmula:** CH<sub>3</sub>CN.

**Peso Molecular:** 41.05 g/mol

**Aspecto:** Líquido incoloro

**Olor:** Característico

**Punto de ebullición:** 81°C

**Punto de fusión:** -45°C.

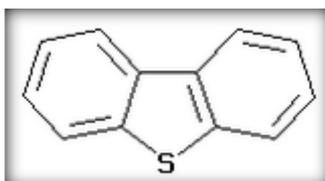
**Presión de vapor:** 9.6 kPa (20°C)

**Densidad:** 0.79 g/cm<sup>3</sup>.



**Miscibilidad:** Agua, metanol, metil-acetato, etil.acetato, acetona, éter, soluciones de acetamida, cloroformo, tetracloruro de carbono cloruro de etileno, así como hidrocarburos insaturados y saturados.

### DIBENZOTIOFENO (DBT)



**Marca:** Aldrich

**Pureza:** 98%

**Fórmula química:** C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S

**Masa molecular:** 184.25 g/mol

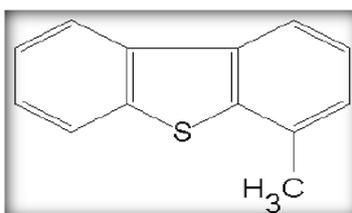
**Punto de ebullición:** 332°C

**Punto de fusión:** 97°C

**Polaridad:** Esta molécula es ligeramente polar pues existen electrones libres del átomo de azufre que genera un momento bipolar.

**Estado físico:** Polvo blanco, de olor característico.

### 4- METILDIBENZOTIOFENO (4-MDBT)



**Marca:** Sigma – Aldrich

**Fórmula química:** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>S



**Pureza:** 96%

**Peso molecular:** 198.28 g/mol

**Punto de ebullición:** 298°C

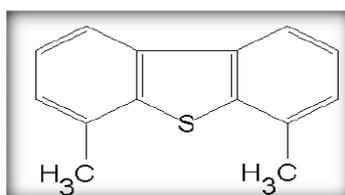
**Punto de fusión:** 64-68°C

**Densidad relativa (agua=1):** 0.84

**Polaridad:** Esta molécula genera un momento bipolar por los electrones libres del azufre, además de la descentralización del grupo metilo respecto a los anillos.

**Estado físico:** Polvo blanco de olor característico

#### 4,6- DIMETILDIBENZOTIOFENO (4,6- DMDBT)



**Marca:** Sigma – Aldrich

**Pureza:** 97%

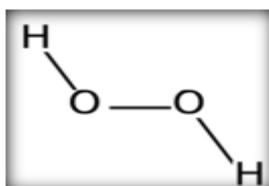
**Peso molecular:** 212.31 g/mol

**Punto de fusión:** 153 – 157 °C

**Polaridad:** es una molécula que genera un momento bipolar por los electrones libres del azufre, además de la descentralización de sus dos grupos metilo respecto a los anillos.



## PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



**Marca:** Petroquifin

**Pureza:** 30%

**Fórmula:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Peso Molecular:** 34.01g/mol

**Aspecto:** Líquido incoloro

**Olor:** Característico.

**Punto de ebullición:** 107°C

**Punto de fusión:** -26°C

**Presión de vapor:** 18 HPa (20°C)

**Densidad:** 1.11 g/cm<sup>3</sup>

## ACIDO TETRACLOROAUROICO TRHIDRATADO

**Marca:** Sigma – Aldrich

**Pureza:** 99.9%

**Fórmula:** H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O

**Peso Molecular:** 393.86 g/mol

**Aspecto:** cristalino color amarillo



---

## NITRATO DE PLATA

**Marca:** Sigma – Aldrich

**Pureza:** 99%

**Fórmula:** AgNO<sub>3</sub>

**Peso Molecular:** 169.8 g/mol

**Aspecto:** cristalino

## UREA

**Marca:** Sigma – Aldrich

**Pureza:** 99%

**Fórmula:** CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

**Peso Molecular:** 60.06 g/mol

**Aspecto:** cristalino incoloro