



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
BIMETÁLICOS DE $WO_3-V_2O_5/Al_2O_3$ PARA EL PROCESO DE
DESULFURACIÓN OXIDATIVA (ODS)”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

SANTIAGO DE JESÚS ANA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CEDEÑO CAERO LUIS



México D.F.

2014



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno(a) Santiago de Jesús Ana con número de cuenta 408005269 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 9 del mes de mayo de 2014 a las 10:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	DRA. ELOISA ANLEU AVILA
VOCAL	DR. LUIS CEDEÑO CAERO*
SECRETARIO	DR. ESTEBAN MINOR PÉREZ
SUPLENTE	I.Q. ALEJANDRO JUVENAL GUZMÁN GÓMEZ
SUPLENTE	M. en C. MARINA CABALLERO DÍAZ

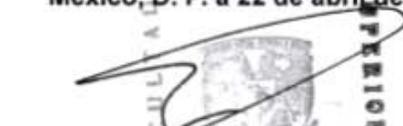


Caballero Diaz Marina

El título de la tesis que se presenta es: **Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos de $WO_3-V_2O_5/Al_2O_3$ para el proceso de desulfuración oxidativa (ODS).**

Opción de Titulación: Tesis profesional

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México, D. F. a 22 de abril de 2014.



DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ
DIRECTOR
ZARAGOZA
DIRECCIÓN

RECIBÍ
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO

Va. Bo.



DR. ROBERTO MENDOZA SERNA
JEFE DE LA CARRERA DE I.Q.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, ya que dentro de esta institución me brindaron los mejores conocimientos para mi formación.

A mis padres:

Martín y Rita por el gran esfuerzo que han hecho a lo largo de todos estos años, por el apoyo incondicional que me han brindado, además de los innumerables consejos que me han sido de gran ayuda y sobre todo por ser las personas más maravillosas de mi vida.

A mis hermanos:

Felipe y Cecilia que siempre me han demostrado su cariño, apoyo y comprensión en los buenos y malos momentos.

A mis abuelitos:

Felipe y Ana por apoyarme cuando más lo necesite y por estar ahí siempre.

A mis tías:

Lupita y Francisca por las porras y los mejores consejos que me motivaron a seguir adelante.

A Marquitos por su compañía, comprensión y paciencia, por sus consejos y ayuda, por su cariño y su gran amor, por los mejores momentos que hemos pasado, por todo el apoyo que me brindo durante la elaboración de este proyecto y sobre todo por estar conmigo.

A mis amigos:

Alicia, Antonio, Diana Yael, Edmundo, Erika, Gaby, Jazmín A., Jazmín S., Sergio, Víctor, Yadira y a todos aquellos que hicieron que los días dentro y fuera de las aulas fueran los mejores momentos y vivencias para recordar toda la vida.

Al Dr. Luis Cedeño Caero, por la dirección de este trabajo y por la gran oportunidad que me brindo para aprender algo nuevo.

A la Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón por las clases de catálisis que fueron de mucha ayuda para comprender lo que este proyecto involucraba.

A mis asesores:

Dra. Anleu Avila Eloisa, M.en C. Caballero Díaz Marina, I.Q. Guzmán Gómez Alejandro Juvenal y Dr. Minor Pérez Esteban por la dedicación y observaciones que le brindaron a este trabajo.

Al proyecto DGAPA IN116611 por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

ÍNDICE	Pág.
CAPÍTULO I Introducción	1
Objetivos	4
Hipótesis	4
 CAPÍTULO II Generalidades	 5
2.1 Catálisis	5
2.2 Catálisis heterogénea	5
2.3 Definición de catalizador	6
2.4 Componente de un catalizador	7
2.4.1 Agente activo	7
2.4.2 Soporte	7
2.4.3 Promotor	8
2.5 Características del catalizador	9
2.5.1 Actividad catalítica	9
2.5.2 Selectividad de un catalizador	9
2.5.3 Estabilidad	9
2.6 Métodos de preparación de catalizadores sólidos	11
2.7 Impregnación de catalizadores.....	11
2.7.1 Impregnación seca o incipiente	12
2.7.2 Impregnación húmeda.....	12
2.7.3 Impregnación simultánea	12
2.7.4 Impregnación sucesiva	12
2.8 Caracterización de catalizadores.....	14
2.8.1 Reducción a temperatura programada (TPR).....	15
2.8.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	16
2.9 Desulfuración Oxidativa.....	17
2.9.2 Oxidación de compuestos órganoazufrados.....	18

CAPÍTULO III Desarrollo Experimental	20
3.1 Preparación de catalizadores	20
3.1.1 Preparación de catalizadores por impregnación sucesiva	20
3.1.2 Preparación de Catalizadores por impregnación simultánea	21
3.2 Caracterización de catalizadores	22
3.3 Pruebas de actividad	22
3.3.1 Pruebas de actividad catalítica a dos fases	23
3.3.2 Pruebas de actividad catalítica a tres fases	23
3.4 Pruebas de actividad realizadas	24
3.4.1 Pruebas de actividad con catalizadores bimetálicos oxidados y reducidos	24
3.4.2 Pruebas de actividad con catalizadores oxidados a dos fases y diferente agente oxidante	24
3.4.3 Pruebas de actividad con catalizadores oxidados a dos fases a menor temperatura	24
3.4.4 Pruebas de actividad a dos fases con menor cantidad de catalizador oxidado y diferente temperatura para la reacción de oxidación	24
3.4.5 Pruebas de actividad a tres fases con catalizadores oxidados	24
3.5 Pruebas de referencia	25
3.6 Pruebas de actividad por posible envejecimiento	25
3.7 Evaluación del consumo de agente oxidante	26
CAPÍTULO IV Resultados y discusión	27
4.1 Caracterización de catalizadores	27
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	27
4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	29
4.2 Evaluación de la actividad catalítica	31
4.2.1 Pruebas de actividad con catalizadores bimetálicos oxidados y reducidos a dos fases	31

4.2.2 Pruebas de actividad con catalizadores oxidados con diferente agente oxidante a dos fases	35
4.2.3 Pruebas de actividad con catalizadores oxidados a dos fases a menor temperatura	37
4.2.4 Pruebas de actividad a dos fases con menor cantidad de catalizador oxidado a menor temperatura	39
4.2.5 Pruebas de actividad realizadas a tres fases con catalizadores oxidados	41
4.3 Pruebas de referencia	46
4.4 Pruebas de actividad por posible envejecimiento	51
4.5 Evaluación del agente oxidante	55
 CONCLUSIONES	 57
 REFERENCIAS	 59
 Anexo A. Yodometría.....	 63
Anexo B. Permanganometría.....	65
Anexo C. Descripción de los equipos.....	67
Anexo D. Cálculo para obtener la cantidad de muestra que se ha reducido a temperatura programada (TPR).....	69
Anexo E. Antecedentes sobre la desulfuración oxidativa.....	71
Anexo F. Curvas de Calibración.....	74

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El crudo contiene algunos compuestos orgánicos en forma de sulfuros, bisulfuros, tiofenos y derivados del benzotiofeno y cantidades considerables de azufre que lo acompaña desde su extracción, de tal manera que al refinar el crudo se emite ácido sulfhídrico y al quemarse los combustibles fósiles se emiten óxidos de azufre (SO_x). Estos últimos contribuyen a la formación de lluvia ácida, generan contaminación ambiental y también son corrosivos para los equipos de refinación.

En la actualidad el proceso industrial más utilizado para eliminar el azufre de los combustibles es la hidrodesulfuración (HDS), tratándolos con altos contenidos de hidrógeno, elevadas condiciones de temperatura ($T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$) y altas presiones (20 a 56 kg/cm^2). Sin embargo, es un proceso que no es del todo efectivo ya que no logra la desulfuración profunda, a menos que se optimice, ya sea incrementando la actividad de los catalizadores, alimentando hidrógeno de recirculación más puro, operando a una mayor temperatura y presión, las cuales implican costos elevados de operación y de inversión [1].

Por lo anterior surge la necesidad de producir combustibles con bajas cantidades de azufre, en los cuales su concentración se encuentra regulada por la SEMARNAT (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales), la cual expide algunas normas que establecen la calidad ambiental en base a los valores de concentración máxima permisible de contaminantes en el ambiente. En México está vigente la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 [2], en la cual se propone un contenido máximo de azufre de 15 ppm en el diesel y de 30 ppm en gasolinas a partir del 2007.

Para alcanzar estas propuestas, se ha estudiado otras maneras de desulfuración de combustibles, como el proceso de oxidación y extracción o de desulfuración oxidativa (ODS). Este proceso se considera una alternativa para la desulfuración profunda si se realiza posteriormente al hidrotratamiento [3], en conjunto los dos procesos pueden conseguir los niveles de azufre requeridos por la norma mencionada.

La desulfuración oxidativa (ODS) comprende la extracción de los compuestos azufrados presentes en el combustible a una fase disolvente, en donde son oxidados en presencia de catalizadores.

Los compuestos azufrados que se pueden remover por este proceso son el dibenzotiofeno (DBT), el 4- metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6- DMDBT), ya que estos compuestos son muy reactivos en la ODS [4]. Estos son oxidados a su correspondiente sulfóxido y luego a su sulfona con agentes oxidantes como se muestra en la figura 1.1, siendo el oxidante más común el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) [5].



Figura 1.1 Reacción de oxidación del DBT con agente oxidante (H_2O_2).

La ODS puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como el W, Mo y V [6] y con estos se ha tratado de mejorar la actividad depositando los catalizadores en diferentes soportes, ya que este influye en dicha actividad debido a cambios en la dispersión de la fase activa y a la interacción del metal con el soporte.

En estudios anteriores se seleccionó el acetonitrilo como el mejor disolvente para el proceso ODS [7], ya que la reacción de oxidación se lleva a cabo en la fase disolvente porque el agente oxidante solo es miscible en la misma, es decir la oxidación depende de la naturaleza del disolvente [8].

Para efectos del presente trabajo y mediante varios desarrollos experimentales, se ha fijado la temperatura [9], el oxidante y porque agregarlo en adiciones sucesivas [10], el solvente de extracción [7], y la relación oxígeno/ azufre (O/S).

En este trabajo se analizan las variables que influyen en la oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofenos. Dichas variables se detallaran para cada sistema.

Se sintetizaron catalizadores bimetálicos soportados en γ -Al₂O₃ con fases activas de WO₃ y V₂O₅ utilizando la técnica de impregnación simultánea e impregnación sucesiva midiendo el volumen de poro del soporte para hacer una impregnación seca.

Los catalizadores fueron caracterizados con técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y análisis térmico de reducción a temperatura programada (TPR).

La actividad catalítica fue evaluada al hacer reaccionar dos mezclas que contiene los compuestos organoazufrados (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT): una de ellas fue preparada con acetonitrilo puro suponiendo que ya fueron extraídos los compuestos organoazufrados a la fase disolvente para poder evaluar la actividad de los catalizadores a dos fases y la segunda mezcla fue preparada con decano siendo nuestra mezcla modelo diesel y utilizando acetonitrilo puro para extraer los compuestos organoazufrados para llevar a cabo la evaluación catalítica a tres fases. Se utilizó como agente oxidante peróxido de hidrógeno y terbutil hidroperóxido (H₂O₂ y TBHP), la reacción de oxidación se llevó a cabo variando la temperatura (30°C y 60° C) con diferente cantidad de catalizador (0.1 g y 0.05 g) y a presión atmosférica en un reactor Batch.

El avance de reacción fue evaluado a los 15, 30, 60 y 90 minutos de la reacción mediante un análisis cromatográfico que nos indica la extracción, remoción, conversión de los DBTs y la producción de sulfonas.

El consumo de agente oxidante fue evaluado con las técnicas de yodometría y permanganometría.

En el capítulo II se presentan la teoría que respalda este trabajo y que permite un mejor entendimiento del mismo.

En el desarrollo experimental (Capítulo III) se presenta la descripción de los experimentos realizados según las condiciones que se estudiaron, el análisis de estos se presentan en el capítulo IV en la parte de resultados y discusión de resultados y finalmente se resume lo que se obtuvo con este trabajo (Conclusiones).

Se incluye además algunos anexos en los cuales se detalla la técnica utilizada para el análisis de datos como la yodometría, permanganometría.

OBJETIVOS

General

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad de catalizadores bimetálicos de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y trióxido de tungsteno (WO_3) soportados en γ -alúmina.

Particulares

Sintetizar catalizadores bimetálicos con diferente concentración de V_2O_5 y WO_3 soportados en γ -alúmina por la técnica de impregnación incipiente: simultánea y sucesiva.

Caracterizar los catalizadores con las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y análisis térmico de reducción a temperatura programada (TPR).

Evaluar y comparar los resultados de la actividad catalítica de los catalizadores oxidados y reducidos en un sistema reactivo a dos y tres fases.

Evaluar el efecto de: la temperatura, la cantidad de catalizador y del agente oxidante presente en la reacción de oxidación.

Evaluar la actividad de catalizadores monometálicos soportados en alúmina (8% $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ y 6% $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$) para determinar si el tungsteno (W) ó el vanadio (V) promueve la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos preparados.

Comparar la actividad de los catalizadores recién preparados y viejos, para evaluar si se presenta desactivación en las condiciones de almacenamiento.

HIPOTESIS

La síntesis de catalizadores bimetálicos de $V_2O_5-WO_3/\gamma-Al_2O_3$ favorecerán la eliminación de azufre presente en los combustibles mediante la reacción de desulfuración oxidativa, esperando que la actividad catalítica sea mayor a 60°C que a 30°C en presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), siendo este mejor agente oxidante que el terbutil hidroperóxido (TBHP).

CAPÍTULO II GENERALIDADES

En este capítulo se presentan algunos términos que ayudará hacer más fácil el entendimiento de este trabajo, además de presentar algunas consideraciones que favorecen al proceso de desulfuración oxidativa (ODS) como la reactividad de los compuestos órganoazufrados y el método de desulfuración.

2.1 Catálisis [11]

Es el proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador. Según el número de fases participantes en la reacción se clasifica como: Catálisis homogénea que comprende sistemas catalíticos formados por una sola fase gas o líquida y la catálisis heterogénea que incluye aquellos formados por dos o más fases como, gas-sólido, líquido-sólido, gas-liquido, etc.

2.2 Catálisis heterogénea [12]

Trata del estudio de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un material extraño (catalizador) actúa sobre sustancias reactantes que se le aproximan a su campo de fuerzas superficiales externas, afectando en ellas su velocidad y dirección (selectividad) de transformación en los diferentes productos viables termodinámicamente.

Donde reactantes y catalizador están en fases diferentes, la situación más frecuente es la catálisis por sólidos con los reactantes en fase líquida o gaseosa y otras veces se tienen dos fases líquidas inmiscibles. Una implicación de la catálisis heterogénea es que la velocidad de reacción a la que transcurre el proceso puede incluir el efecto de la velocidad de los fenómenos de transferencia entre fases sobre la velocidad de la reacción.

“Los procesos catalíticos heterogéneos cumplen un papel muy importante en la mayoría de las industrias químicas como; en los múltiples procesos de refinación del petróleo, en la industria petroquímica, en la industria de productos inorgánicos como la síntesis de amoníaco y la producción de ácido sulfúrico y nítrico, en la industria de los alimentos como en la hidrogenación de aceites con catalizadores de níquel, en el control de la contaminación, etc.” [12]

Aproximadamente un 80% de los procesos catalíticos comerciales se basan en la catálisis heterogénea, ya que la producción de todos los procesos catalíticos está basada en reacciones catalizadas por catalizadores heterogéneos que son los que hacen que la transformación química funcione de manera adecuada y rentable.

La catálisis heterogénea abarca un campo bastante amplio, pero dentro de la ingeniería química enlaza varios temas importantes como lo son:

- Balances de materia y energía
- Transferencia de calor
- Transferencia de masa
- Termodinámica química
- Cinética química
- Diseño de reactores
- Procesos químicos

El uso de la catálisis heterogénea en la química industrial y específicamente al tratamiento de emisiones contaminantes es una opción para dar frente a los problemas de la contaminación ambiental ya que se muestra como un medio eficiente para la descontaminación, remediación y reducción de productos contaminantes y desechos peligrosos además de la reducción de emisiones contaminantes generadas por vehículos automotores.

2.3 Definición de catalizador [13]

Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.

Se considera también como una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

2.4 Componentes de un catalizador [12]

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

2.4.1 Agente activo ó fase activa. Es la sustancia catalítica que produce la aceleración en la reacción química, como su nombre lo indica, es la responsable de la actividad. Puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, se caracteriza porque puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (como es el caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

Los agentes catalíticos pueden ser: conductores metálicos, aislantes y semiconductores.

- Los catalizadores metálicos son principalmente aquellos que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir y funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación.
- Los aislantes (óxidos metálicos no conductores) debido a su falta de conductividad se caracterizan por su acidez y son efectivos para catalizar reacciones de craqueo, polimerización, alquilación, isomerización y deshidratación-hidratación.
- Los semiconductores presentan variación proporcional en su conductividad eléctrica de acuerdo con la temperatura; catalizan efectivamente reacciones similares a las catalizadas por metales nobles o de transición.

2.4.2 Soporte. Es una sustancia muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el agente activo y aumentar la superficie activa del catalizador; es decir es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas.

Los catalizadores deben estar soportados sobre sólidos porosos de alta área específica para cumplir con los requerimientos de alta reactividad y selectividad, para poder hacer un tratamiento profundo de los contaminantes presentes a condiciones menos severas de presión y temperatura.

Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo a altas temperaturas.

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción puede ser: en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panel.

Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas cavidades que reciben el nombre de poros clasificándose de acuerdo a su tamaño en:

- Macroporos de diámetro superior a 50 nm (500 Å)
- Microporos de diámetro inferior a 2 nm (20 Å)
- Mesoporosos de diámetro intermedio.

Los soportes pueden ser amorfos (óxido de silicio, carbón), o cristalinos como las zeolitas o la alúmina.

En la tabla 2.1 se presentan las propiedades físicas de los soportes más comunes [14]

Soporte	Superficie específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poros nm
γ-Alúmina	100-300	0.4-0.5	2200
Sílice	200-600	0.4	6-40
Zeolitas	500-1000	0.5-0.8	3-20
Carbón activado	500-1500	0.6-0.8	0.6-2

2.4.3 Promotor. Es una sustancia química que se agrega a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas de un catalizador, aumentando su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación [15].

Existen dos tipos de promotores:

- Texturales que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa.
- Electrónicos que aumentan la actividad.

Para cada reacción específica debe diseñarse un tipo de catalizador especial, con funcionalidades que promuevan preferencialmente reacciones deseadas.

2.5 Características del catalizador [12].

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

2.5.1 Actividad catalítica. Se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico, siendo esta la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la que presenta sin catalizador en las mismas condiciones de temperatura, presión y concentración.

2.5.2 Selectividad de un catalizador. Es el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados es decir, acelera una reacción específica para formar uno o más de los productos deseados. Varía con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador.

Es decir un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad del producto deseado por lo tanto la selectividad se puede definir como la cantidad de producto constituido en función de la velocidad total de formación de productos.

2.5.3 Estabilidad. Es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona con la vida útil del catalizador. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso.

Generalmente los catalizadores no mantienen su actividad catalítica constantemente durante periodos indefinidos, por el contrario su actividad disminuye con el tiempo, fenómeno denominado como desactivación.

Existen diferentes causas para que un catalizador experimente la desactivación. Elnashaie [16] menciona los siguientes tipos de desactivación: sinterización, envenenamiento, ensuciamiento, sublimación, retardación y envejecimiento. John B. Butt [17] menciona el envenenamiento, la desactivación por formación de coque y la sinterización. Carberry [18] habla de tres causas de

desactivación: envenenamiento, ensuciamiento y sinterización. Fogler [15] menciona tres motivos por los que se pueda presentar la desactivación, como lo es el envenenamiento, envejecimiento y la contaminación o coquificación y Luis Carballo [12] clasifica las causas de desactivación en tres grupos, causas físicas, impurezas en la alimentación del reactor y productos de reacción que se depositan sobre la superficie del catalizador además de cuatro mecanismos de desactivación como el envenenamiento, ensuciamiento, degradación térmica y pérdida de material catalítico.

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

- Envenenamiento. Es una quimisorción fuerte de reactivos, productos o impurezas encontradas en la alimentación del reactor que ocupan sitios activos disponibles. La quimisorción de agentes venenosos puede ser reversible o irreversible. Cuando es por impurezas en la corriente de alimentación se deben eliminar inmediatamente. Cuando un veneno es un reactivo no hay mayor problema pero si es un producto se podrían manejar conversiones bajas con el fin de remover los productos en cada ciclo [12, 18].
- Sinterización. Ocurre usualmente cuando se opera a altas temperaturas en el reactor, debido a que las partículas de la fase activa se aglomeran reduciéndose el área activa.
- Ensuciamiento: Se da por la formación de depósitos de carbono o de otro material sobre la superficie bloqueando los sitios activos.
- Sublimación. Cuando los agentes catalíticos dispersos en el soporte subliman a causa de los puntos calientes a lo largo del catalizador.
- Retardación. Es debido a la cobertura de sitios activos del catalizador bien sea por reactivos o por productos.
- Envejecimiento. Es debido a los largos periodos de uso del catalizador ya sea por cambios graduales en la estructura cristalina o por pérdidas del material catalítico.

Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos sobrepasan este mínimo de vida útil y se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente.

2.6 Métodos de preparación de catalizadores sólidos

El método de preparación utilizado depende de las características fisicoquímicas que se esperan obtener en el catalizador.

Los catalizadores sólidos pueden prepararse en polvos, gránulos, cilindros, anillos y esferas. Basada en las técnicas de preparación son:

- Catalizadores máxicos donde el catalizador está formado por la fase activa misma
- Catalizadores impregnados que utilizan el soporte para dispersar a la fase activa.
- Catalizadores con aglomerados mixtos que se obtienen con la mezcla mecánica de las sustancias activas y el soporte seguida de la aglomeración.

La deposición sobre el soporte puede efectuarse por varios métodos [19], como lo son:

1. Impregnación por inmersión del portador en una disolución de una sal del catalizador, seguida del secado y conversión en la forma activa.
2. Precipitación, realizada también por inmersión del portador, empleando un agente químico para depositar el catalizador por precipitación sobre la superficie.
3. Co-precipitación del portador y del catalizador a partir de una disolución, seguida del conformado y secado.
4. Mezcla en húmedo de los componentes para formar un lodo, seguido de la conformación y secado.
5. Pulverización o rociado de la superficie externa cuando el sólido no es poroso.
6. Otros métodos son: electro-deposición, adsorción del líquido o vapor y deposición sobre la superficie del portador por descomposición química.

2.7 Impregnación de catalizadores [12]

La impregnación es el método de preparación más simple, consiste en una solución que contiene el precursor, el cual es adsorbido en los poros del soporte.

2.7.1 Impregnación seca o incipiente

La impregnación seca o incipiente se define como el método de impregnación más cuidadoso con el que el soporte se pone en contacto con una disolución de concentración definida, utilizando un volumen equivalente al volumen de poro del soporte es decir, la solución se adsorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar obteniendo así catalizadores altamente dispersos.

El volumen de poro se define como el volumen máximo que puede retener una cierta cantidad del soporte.

2.7.2 Impregnación húmeda

En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión.

2.7.3 Impregnación simultánea

En la adición de sales catalíticas se pueden agregar otros solutos a la solución impregnante para controlar la distribución del catalizador. La sal catalítica y el soluto compiten por ser adsorbidos sobre los sitios libres presentes en la superficie del soporte. Este soluto recibe el nombre de competidor y cuando son usados varios competidores en la solución impregnante el método se conoce como impregnación simultánea.

2.7.4 Impregnación sucesiva

Si la impregnación multicomponente se realiza en etapas se denomina impregnación sucesiva o secuencial, si el impregnante adsorbido más débilmente se emplea primero este sería llevado hacia el interior del soporte por el segundo impregnante; si el caso contrario ocurre, es decir, si el componente que se adsorbe fuertemente se emplea primero se observa una disminución en la carga del segundo componente.

El tipo de distribución se determina en gran medida por el uso de competidores, cuando 2 componentes compiten por el mismo tipo de sitio activo sobre la superficie del soporte, las especies más fuertemente adsorbidas empujan hacia delante las más débilmente adsorbidas. Cuando las fuerzas de adsorción de los dos componentes son equivalentes, tienen la misma

probabilidad de ocupar los sitios de adsorción y la acción del co-impregnante es reducir el número de sitios de adsorción disponibles para el precursor produciendo que la impregnación sea más uniforme.

El proceso de impregnación se realiza en tres etapas; una etapa de impregnación en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir.

Secado

En la etapa de secado, se necesitan temperaturas que superen los 97 °C para secar el catalizador hasta un contenido de humedad de menos 1%, que es el deseado para garantizar la estabilidad en su almacenamiento y transporte.

El proceso de secado se lleva en el siguiente orden:

1. Primero evapora el líquido superficial y luego el líquido en los poros.
2. El vapor que se genera en los poros incide en la evaporación del líquido hacia afuera.
3. El líquido libre en los poros vaporiza y solamente el agua adsorbida permanecerá en los poros.
4. Esta agua se removerá por secado hasta el nivel humedad final.

La humedad remanente se arrastrará potencialmente hacia los poros más pequeños por fuerzas capilares. Así, el secado de los poros procederá en etapas con los poros más pequeños siendo los últimos en secar.

Calcinación

En esta etapa se afectan las propiedades físicas y químicas del catalizador cambiando el tamaño de poro y la distribución.

Esto puede afectar en la transición del equipo del nivel de laboratorio al nivel industrial ya que la transformación que ocurre afecta la selectividad, actividad, durabilidad y la resistencia mecánica.

Operacionalmente el secado y la calcinación se diferencian por la temperatura mientras que el primero ocurre alrededor de los 100 °C, la segunda se da a temperaturas partiendo de 200 °C hasta llegar a 1200°C

Los beneficios que la calcinación puede ofrecer a la catálisis son:

- Remover lubricantes secos, aglomerantes, sales y otros materiales no deseados en el catalizador terminado.
- Hacer que la sinterización sea mínima con la cual incrementa la resistencia del catalizador.
- Oxidar metales en óxidos deseados.
- Amalgamar y cristalizar mezclas de sólidos.
- Promover la reacción del material catalítico con el soporte.

2.8 Caracterización de catalizadores

Las técnicas de caracterización de sólidos son de mucha importancia en actividades industriales, tales como la manufactura de los catalizadores, el desarrollo de catalizadores más resistentes a la desactivación, a la activación, reactivación y regeneración de catalizadores.

En el caso de los catalizadores bimetálicos o multimetálicos, es especialmente importante el estudio de caracterización ya que es posible establecer si entre los metales ha ocurrido algún tipo de aleación o si se encuentran en forma de racimos o aglomerados, al igual se conoce el grado de dispersión del sistema. Además, es posible el mejoramiento de un catalizador ya evaluado que muestra una buena actividad y selectividad.

Es decir la caracterización de un catalizador nos proporciona:

Composición y estructura química que se refiere al estudio de la composición elemental, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición superficial, la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie.

Textura y propiedades mecánicas, en cuanto a la textura se cubre el estudio de la morfología y la estructura geométrica del catalizador desde macro a micro escalas. Además de la forma y tamaño de las unidades del catalizador, estructura de poro, área superficial total, la disposición de las

fases individuales entre sí. Para las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza y resistencia al choque térmico.

La actividad catalítica en estos términos es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción bajo condiciones específicas.

Las técnicas de caracterización de superficies de catalizadores sirven para examinar que sucede en la superficie o a la superficie del catalizador sólido para hacerle seguimiento a los cambios de un catalizador desde su estado fresco a su estado activo ó de equilibrio bajo las condiciones de proceso, y después en su estado desactivado.

Dar seguimiento a tales transformaciones a nivel atómico/molecular es importante para:

- La búsqueda de solución a problemas que se presenten durante su operación
- La mejor utilización de catalizadores actuales
- El diseño de mejores catalizadores para cumplir con las legislaciones ambientales.

2.8.1 Reducción a temperatura programada (TPR) [20]

En esta técnica el catalizador es sometido a un aumento de la temperatura, mientras que una mezcla de gas reductor fluye por ella; por lo general, hidrógeno diluido en un gas inerte como el argón. El porcentaje de reducción se obtiene a partir de la medición continua y mediante el seguimiento del cambio en la composición de la mezcla de gas.

Esta técnica presenta alta sensibilidad, no depende de las propiedades físicas del material si no de las especies presentes en el catalizador que experimentan cambios en su estado de oxidación, es decir, de la reducibilidad de las especies a medida que aumenta linealmente la temperatura.

Una consideración termodinámica es que la reducción es un proceso indispensable en la preparación de catalizadores metálicos debido a que el catalizador pudiera no alcanzar su estado óptimo de reducibilidad o sinterizar durante el proceso.

2.8.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) [21]

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy) agrupa un conjunto de técnicas que permite la caracterización morfológica, estructural y de composición de superficies sólidas mediante imágenes con diferente grado de resolución.

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio se encuentra equipado con diversos detectores uno de ellos es el detector de energía dispersa de rayos X (EDX) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra, proporciona el análisis composicional cualitativo, semicuantitativo, cuantitativo, mapeo de rayos X y perfil de líneas.

Se puede realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Sus principales utilidades son la alta resolución, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Se aplica en: ciencia de materiales, geología, paleontología, arqueología, botánica, biomédica, medicina, medio ambiente y control de calidad.

En esta investigación la SEM-EDX es utilizada para conocer la dispersión elemental y la textura en la superficie del catalizador.

La SEM-EDX es una técnica no destructiva que permite el estudio de superficies a alta resolución, así como determinar paralelamente mediante microanálisis de rayos X, los elementos químicos presentes en la muestra, cuantificarlos y plasmar en imágenes la distribución de los mismos en la superficie de la muestra.

Este trabajo se enfoca en la desulfuración oxidativa donde se estudian algunos factores que influyen en ésta, para entender los experimentos realizados en este trabajo es necesario definir a la desulfuración oxidativa y la manera en la que la oxidación y extracción toman parte de este proceso.

2.9 Desulfuración oxidativa (ODS)

La desulfuración oxidativa consiste en convertir los compuestos órganoazufrados presentes en los combustibles líquidos mediante el uso de diversos agentes oxidantes.

En el proceso ODS se tienen dos fases líquidas: la del combustible y del disolvente de extracción. Esta última se encarga de remover del combustible los compuestos órganoazufrados y es en el cual el agente oxidante produce las sulfonas con ayuda de un catalizador.

Es importante el tipo de disolvente a utilizar, ya que mientras se consiga extraer una mayor cantidad de compuestos órganoazufrados se aumentará la probabilidad de que todos estos compuestos se oxiden a sus correspondientes sulfonas y así se consiga una mayor eficiencia del proceso de ODS.

La selección del agente oxidante y el catalizador es importante, ya que son factores fundamentales para la oxidación; del oxidante se forman las especies que reaccionan con los compuestos órganoazufrados en la fase disolvente para formar los productos deseados (sulfonas). Los agentes oxidantes utilizados son el alquil hidroperóxido (Terbutil hidroperóxido TBHP) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), siendo este último el más común.

El peróxido de hidrógeno sufre una descomposición térmica que da lugar a la presencia de agua en la reacción, la cual inhibe la extracción de los compuestos de azufre por su insolubilidad en está, para evitar esta condición se hacen adiciones sucesivas del peróxido de hidrógeno [22].

El terbutil hidroperóxido (TBHP) es otro agente oxidante que puede utilizarse, y aunque su reactividad es más lenta que la del peróxido de hidrógeno presenta, una menor descomposición térmica y no genera subproductos indeseables como es el caso del agua.

La función del catalizador es mejorar la cinética de la reacción ofreciendo sitios activos en los cuales la oxidación de los compuestos azufrados ocurra eficientemente.

Los productos de la reacción (sulfonas) se encuentran predominantemente en la fase disolvente, mientras que los compuestos órganozufrados en ambas fases: en la del combustible los que no son removidos y en la del disolvente los que han sido extraídos pero que no reaccionaron.

La ODS presenta grandes ventajas sobre la HDS, dado que opera a condiciones suaves de temperatura (menor a 100 °C) y presión (atmosférica), y no requiere del consumo de hidrógeno. Sin embargo, lo que pretende la ODS no es remplazar a la HDS, sino más bien ser un proceso posterior, ya que los compuestos refractarios de la HDS son los más reactivos en la ODS [3], de tal manera que en conjunto, ambos procesos lograrían una disminución importante de compuestos órganozufrados de los combustibles.

2.9.1 Oxidación de compuestos órganozufrados

En este trabajo se analizaron tres compuestos órganozufrados; el dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En la oxidación de los compuestos, el azufre divalente del dibenzotiofeno se oxida por medio de una adición electrofílica de los átomos de oxígeno provenientes en este caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) dando lugar al azufre hexavalente de las sulfonas como se muestra en la figura 2.1 la reacción de oxidación.

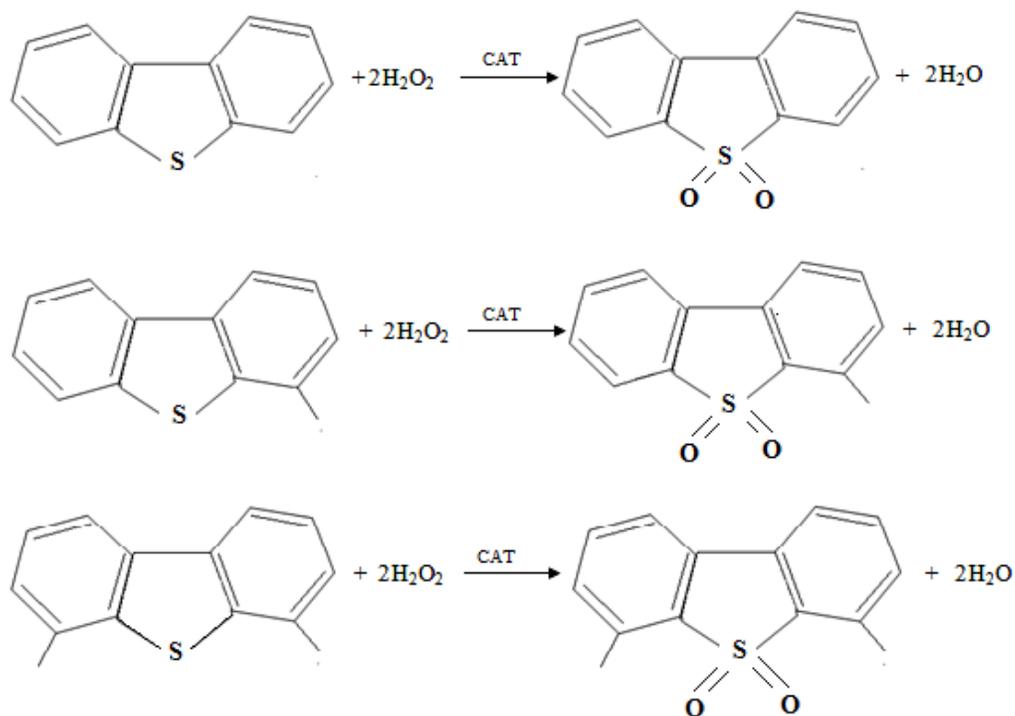


Figura 2.1 Oxidación de compuestos órganoazufrados con presencia de H_2O_2 a su correspondiente sulfona

Considerando que un mol del agente oxidante utilizado al descomponerse libera solamente un átomo de oxígeno reactivo y que el DBT requiere de 2 átomos de oxígeno para formar la sulfona, la relación estequiométrica entre el oxígeno y el azufre (relación O/S), es de 2:1.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental de la preparación de catalizadores por el método de impregnación sucesiva e impregnación simultánea, las técnicas de caracterización de los mismos, así como las respectivas pruebas de actividad catalítica a diferentes condiciones de reacción variando la temperatura, la cantidad de catalizador y el agente oxidante.

3.1 Preparación de catalizadores

La preparación de los catalizadores bimetálicos se llevó a cabo por el método de impregnación incipiente: simultánea y sucesiva con fases activas de WO_3 y V_2O_5 soportados en γ -alúmina en polvo, midiendo al soporte el volumen de poro, para determinar la cantidad de fase activa en solución a impregnar.

3.1.1 Preparación de catalizadores por impregnación sucesiva

La impregnación se realizó a partir 0.3236 g de la sal precursora de metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ disueltos en 2.1 ml de agua destilada, formando una disolución que fue agregada al soporte (γ -alúmina) realizando así la impregnación incipiente. Después una etapa de maduración de 6 horas se lleva a un proceso de secado durante 24 horas a 120°C y finalmente se lleva a calcinación a 500°C durante 6 horas. Terminada la última etapa del proceso se deja enfriar y se prosigue con la impregnación sucesiva que consiste en pesar 0.4176 g de metavanadato de amonio (NH_4VO_3), que al igual que el procedimiento anterior se disolvió en 2.1 ml de agua destilada. El metavanadato de amonio es poco soluble en agua por lo que se le fue adicionando ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) para aumentar su solubilidad. Esta nueva disolución se le adicionó a la superficie de WO_3 (8%) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para impregnar la cantidad de V_2O_5 a las mismas condiciones de maduración, secado y calcinación, para obtener finalmente el catalizador [(8% WO_3 + 6% V_2O_5) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$].

La misma metodología se llevó a cabo para preparar el catalizador [(8% WO_3 + 9% V_2O_5) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$].

3.1.2 Preparación de Catalizadores por impregnación simultánea

En este caso el procedimiento de preparación se llevó a cabo pesando la misma cantidad de sales precursoras utilizadas en la impregnación sucesiva, de igual manera se disuelve el metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 2.1 ml de agua destilada, una vez que esta disuelto completamente se le agrega el metavanadato de amonio (NH_4VO_3) con una cierta cantidad de ácido oxálico $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$ para mejorar su solubilidad, esta solución se adiciona al soporte y nuevamente se dejan en una etapa de maduración, secado y calcinación a las mismas condiciones de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva.

Los catalizadores sintetizados que se obtienen después de la impregnación se nombran con la siguiente nomenclatura que se presenta en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Catalizadores sintetizados

Nomenclatura del catalizador	Observaciones
6VSU	Catalizador bimetálico con 6% V_2O_5 soportado por impregnación sucesiva.
9VSU	Catalizador bimetálico con 9% V_2O_5 soportado por impregnación sucesiva.
6VSI	Catalizador bimetálico con 6% V_2O_5 soportado por impregnación simultánea.
9VSI	Catalizador bimetálico con 9% V_2O_5 soportado por impregnación simultánea.

Nota: Todos los catalizadores contienen la misma cantidad de WO_3 , la variación se presenta en el contenido de vanadio y en el método con el que fueron preparados.

3.2 Caracterización de catalizadores

Estas técnicas son utilizadas para conocer la estructura superficial de los catalizadores preparados. Con SEM-EDX se observó la distribución de la fase activa sobre el soporte y del análisis elemental se cuantificó el vanadio y tungsteno. En cuanto a la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) se evaluó la reducibilidad de las especies presentes en el catalizador y se utilizó para preparar los catalizadores reducidos. (La descripción de los equipos se encuentra en el Anexo C).

3.3 Pruebas de actividad

En esta etapa es donde se lleva a cabo la reacción de oxidación, donde se usó un reactor Batch (ver Anexo C) encaquetado que es calentado por medio de un recirculador de agua a temperatura constante de 60 °C, cuenta con un sistema de reflujo que tiene como función condensar vapores y mantener la presión constante y una sección para toma de muestra.

Se trabajó con una mezcla reactiva que consiste en la disolución de 1 gramo de DBT, 1 gramo de 4-MDBT y 1 gramo de 4,6-DMDBT, en 1 litro de acetonitrilo (CH_3CN); esta mezcla es preparada para simular que ya se ha llevado a cabo el proceso de extracción de la fase diesel a la fase disolvente, para evaluar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores a dos fases.

En el caso de las pruebas de actividad de los catalizadores a tres fases, se trabajó con una mezcla modelo que consiste en la disolución de 0.5 gramos de DBT, 0.5 gramos de 4-MDBT y 0.5 gramos de 4,6-DMDBT, en medio litro de decano.

Se experimentó con dos agentes oxidantes durante la reacción: peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y terbutil-hidroperóxido TBHP ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$), ambos oxidantes se trabajaron en las cantidades adecuadas para mantener la relación O/S de 6, adicionando las cantidades de oxidante en tiempos sucesivos.

3.3.1 Pruebas de actividad catalítica a dos fases.

Para las pruebas de actividad en dos fases se agregaron 50 ml de la mezcla reactiva (acetonitrilo con los compuestos órganoazufrados disueltos) junto con 0.1 g de catalizador en el reactor batch, las adiciones sucesivas del agente oxidante comienzan cuando se tienen las condiciones óptimas de operación que se detallan más adelante para cada prueba, se adicionan 0.5 ml de oxidante a los tiempos 0, 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción.

Se toma una alícuota de 0.5 ml de muestra del reactor para hacer un análisis mediante la cromatografía de gases que es útil para obtener un análisis cualitativo y cuantitativo para identificar los componentes de la muestra y la cantidad de cada especie. El muestreo se realiza a los 15, 30, 60 y 90 minutos de la reacción. De la misma forma se toma una alícuota de 0.5 ml para poder determinar la concentración del agente oxidante a lo largo de la reacción, esto se determina mediante una titulación indirecta conocida como yodometría (Anexo A) cuando el agente oxidante es H_2O_2 y permanganometría cuando el oxidante es TBHP (Anexo B).

3.3.2 Pruebas de actividad catalítica a tres fases

Para las pruebas de actividad en tres fases se colocaron en el reactor batch 25 ml de la mezcla modelo (decano con los compuestos órganoazufrados disueltos) y 25 ml de acetonitrilo puro junto con 0.1 g de catalizador. La adición de agente oxidante comienza cuando se tiene las condiciones óptimas de operación con adiciones sucesivas de 0.5 ml a los tiempos 0, 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción.

En los tiempos 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción, se toma una muestra aproximadamente de 2 ml del reactor, la cual se deposita en una probeta para que se separen las fases de acetonitrilo y la mezcla modelo (fase acetonitrilo abajo mientras que la fase de arriba es decano).

De las fases separadas en la probeta se toma una alícuota de 0.4 ml de la fase acetonitrilo y de la fase de la mezcla modelo en los correspondientes viales para realizar un análisis cromatográfico, tanto en la fase disolvente como en la fase diesel.

De la fase de acetonitrilo se toma nuevamente una alícuota de 0.5 ml para determinar la concentración del agente oxidante a lo largo de la reacción por yodometría.

3.4 Pruebas de actividad realizadas

En las pruebas realizadas experimentalmente se especifica por cada evaluación de la actividad catalítica las condiciones óptimas de operación.

3.4.1 Pruebas de actividad con catalizadores bimetálicos oxidados y reducidos a dos fases.

- Temperatura constante a 60°C
- 0.1 g de catalizador
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante

3.4.2 Pruebas de actividad con catalizadores oxidados a dos fases y diferente agente oxidante

- Temperatura constante 60°C
- 0.1 g de catalizador
- Terbutil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante

3.4.3 Pruebas de actividad con catalizadores oxidados a dos fases a menor temperatura

- Temperatura constante 30°C
- 0.1 g de catalizador
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante

3.4.4 Pruebas de actividad a dos fases con menor cantidad de catalizador oxidado y diferente temperatura para la reacción de oxidación

- Temperatura 30 y 60°C
- 0.05 g de catalizador
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante

3.4.5 Pruebas de actividad a tres fases con los catalizadores oxidados

- Temperatura constante 60°C
- 0.1 g de catalizador
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante

3.5 Pruebas de referencia

Estas pruebas se hicieron para evaluar el comportamiento de los catalizadores preparados, midiendo la actividad catalítica de los siguientes catalizadores.

1. Catalizadores con la misma cantidad de vanadio (5%) soportado en titania con diferente pH (2, 7 y 11). La reacción de oxidación se llevó a cabo a 60°C, 0.1 g de catalizador y H₂O₂ como agente oxidante.
2. Catalizadores monometálicos de WO₃ (4 y 8%) y V₂O₅ (6%) soportados en alúmina recién preparados para verificar quien de estos metales promueve una mayor actividad catalítica. Las condiciones de operación para la reacción de oxidación con estos catalizadores fueron a 30°C, 0.1 g de catalizador y H₂O₂ como agente oxidante.

3.6 Pruebas de actividad por posible envejecimiento

Estas pruebas de actividad se hicieron para dar seguimiento al posible envejecimiento de los catalizadores evaluando la actividad catalítica de los catalizadores:

- 6VSI recién preparado
- 6VSI con 11 meses después de su preparación
- 9VSI con 7 meses después de su preparación

Las condiciones para llevar a cabo la reacción de oxidación son a 30°C, 0.1 g de catalizador 6VSI y como agente oxidante se adiciona H₂O₂. Para el catalizador 9VSI la temperatura de la reacción fue a 60° C, el agente oxidante y la cantidad de catalizador son las mismas que el anterior.

Para determinar la eficiencia del proceso de desulfuración oxidativa se hace referencia a los términos de:

- Conversión o Remoción: Es la cantidad de compuestos órganoazufrados (COA) que son removidos de la fase diesel respecto a la cantidad inicial de órganoazufrados.

$$R = \frac{COA_{0DIESEL} - COA_{tDIESEL}}{COA_{0DIESEL}}$$

- Extracción: Es la cantidad de COA que son extraídos de la fase diesel a la fase disolvente y que no han reaccionado

$$E = \frac{COA_{t_{DISOLVENTE}}}{COA_{0_{DIESEL}}}$$

Donde:

$COA_{0_{DIESEL}}$: Cantidad de compuestos órganoazufrados en la fase diesel al inicio de la reacción.

$COA_{t_{DIESEL}}$: Cantidad de compuestos órganoazufrados al tiempo t , en la fase diesel.

$COA_{t_{DISOLVENTE}}$: Cantidad de compuestos órganoazufrados al tiempo t , en la fase disolvente.

$CS_{t_{DISOLVENTE}}$: Cantidad de sulfonas al tiempo t , en la fase disolvente.

- Producción: Es la cantidad de sulfonas (CS) producidas en la fase disolvente al tiempo (t).

$$P = \frac{CS_{t_{DISOLVENTE}}}{COA_{0_{DIESEL}}}$$

3.7 Evaluación del consumo de agente oxidante

Se trabajó con dos oxidantes:

- H_2O_2
- TBHP

Ambos oxidantes se usaron en las cantidades adecuadas para mantener la relación O/S= 6 para todas las pruebas realizadas.

Las técnicas empleadas para determinar la cantidad de agente oxidante presente en el medio de reacción así como el consumo total de este son la yodometría y permanganometría, según sea el agente oxidante (H_2O_2 o TBHP) utilizado (Ver Anexos A y B).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de catalizadores, así como la evaluación de la actividad catalítica de todas las pruebas realizadas experimentalmente para determinar cómo es que influye el método de síntesis, la composición del catalizador, la cantidad de catalizador y el agente oxidante presente en la reacción de oxidación sobre la actividad de los catalizadores.

4.1 Caracterización de catalizadores

Los catalizadores bimetálicos preparados fueron sometidos a técnicas de caracterización (SEM-EDX y TPR) para conocer las especies presentes, su dispersión superficial y los cambios en la reactividad de los catalizadores, como resultado de las variaciones en la composición y el método de preparación.

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La composición elemental de los catalizadores obtenida por microscopía electrónica de barrido indica la presencia de oxígeno, vanadio, tungsteno y aluminio. La micrografía del análisis para el catalizador 9VSI en la figura 4.1 muestra los mapeos elementales donde se puede observar una buena distribución de las especies de vanadio y tungsteno sobre la superficie del catalizador.

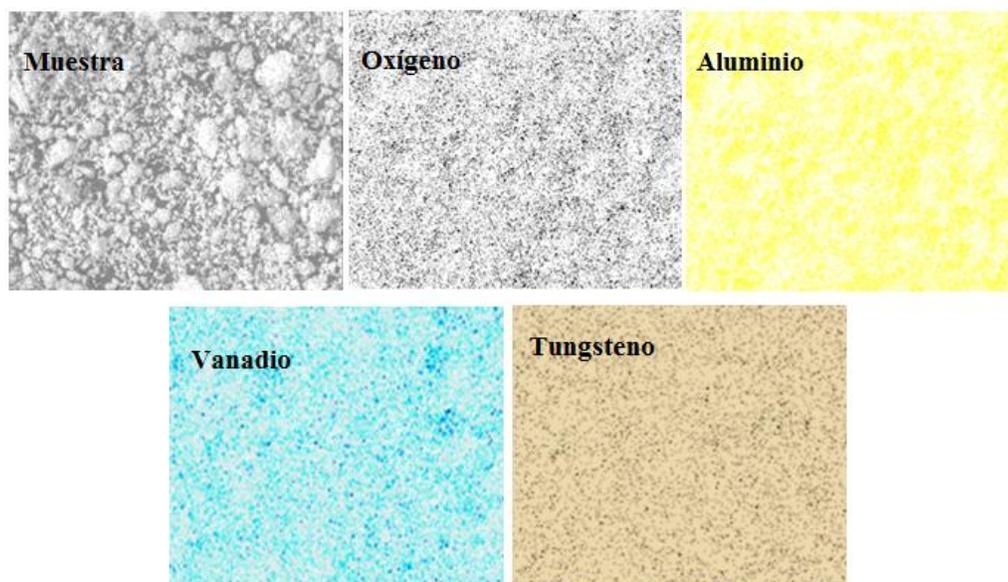


Figura 4.1 Mapeo elemental de O, Al, V y W del catalizador 9VSI

Con el mapeo elemental se puede comprobar que la impregnación fue correcta en cada catalizador. Las micrografías de los demás catalizadores no se muestran ya que estos presentan distribuciones elementales similares, indicando que la distribución de especies es adecuada, independientemente del método de preparación. Esto se puede atribuir a la temperatura de calcinación (500°C) ya que provoca que las especies de vanadio sean muy móviles, lo cual lleva a una alta dispersión de vanadio sobre la superficie del soporte.

En la figura 4.2 se muestra el espectrograma de dispersión del catalizador, donde se puede observar con estos patrones de energía de dispersión a los elementos presentes en cada catalizador. Estas figuras nos ayudan a corroborar que los elementos que deben constituir al catalizador estén presentes, además de confirmar si no existe algo más que lo contamine. Se aprecia un pico demasiado grande que corresponde al aluminio (Al) que representa al soporte, también se observa que la cantidad de vanadio presente es mucho mayor que la de W.

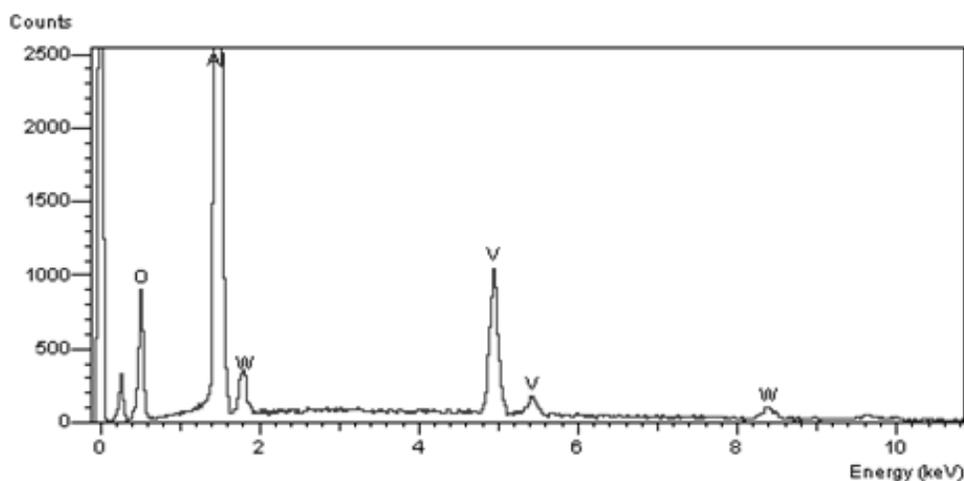


Figura 4.2 Espectrograma de Dispersión del catalizador (8W, 9V SI)

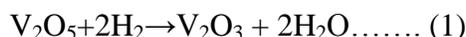
En el análisis elemental el contenido de vanadio soportado aumenta respecto al contenido nominal mientras que la cantidad de tungsteno presente aumenta ligeramente. Esto puede ser causa del análisis, ya que a la muestra del catalizador se le toman puntos aleatorios y en estos puede tener una mayor cantidad segregada de los metales que forman al catalizador.

4.1.2 Reducción a Temperatura Programada

Los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de reducción a temperatura programada (TPR). El equipo (ver Anexo C) nos proporciona un termograma, con el cual se determinó la cantidad de vanadio y tungsteno que contienen utilizando la relación estequiométrica existente entre el reductor consumido.

Es decir el área bajo la curva de dichos termogramas equivale a la reducción de una especie debida a la acción del gas correspondiente al tratar la muestra con componentes conocidos, con esta información es posible mediante la relación estequiométrica correspondiente a la reacción conocer la cantidad de muestra que ha reaccionado.

La relación estequiométrica para conocer la carga de los metales en los catalizadores es la siguiente:



En los gráficos 4.1 y 4.2 se muestran los termogramas de los catalizadores preparados por impregnación simultánea e impregnación sucesiva respectivamente.

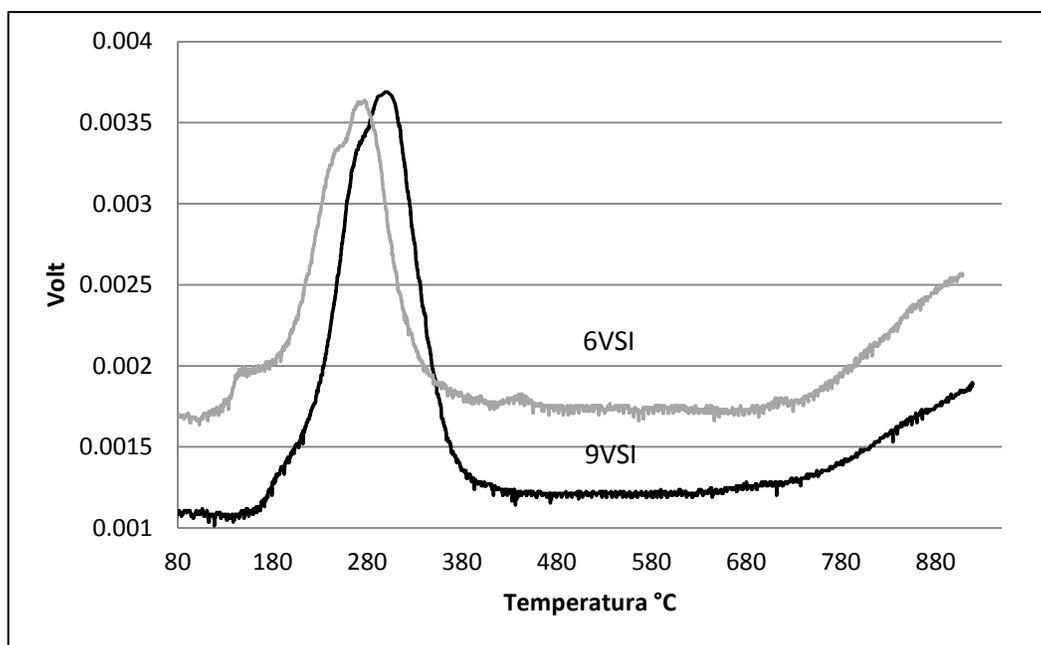


Gráfico 4.1 Termograma de catalizadores por impregnación simultánea

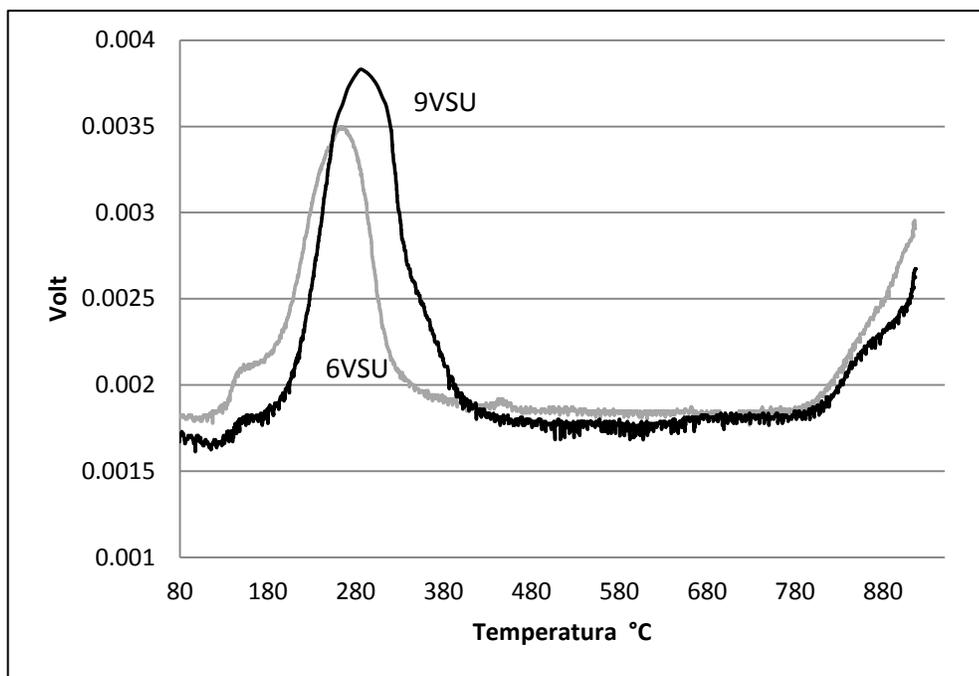


Gráfico 4.2 Termograma de catalizadores por impregnación sucesiva

Los cuales muestran un pico de reducción que inicia entre 140 y 180°C, con una temperatura máxima de reducción alrededor de 290°C. Se observa que conforme aumentamos la carga de vanadio se incrementa el área del pico de reducción, debido a una mayor cantidad de especies reducibles de vanadio, también se aprecia la presencia de pequeños hombros alrededor de 140 y 220°C que podemos atribuir a especies de V altamente dispersas, mientras que la reducción de especies alrededor de la $T_{\text{máx}}$ son atribuidas a especies de vanadio que tienen poca interacción con el soporte. También se presenta la reducción de WO_3 a una $T > 800^\circ\text{C}$

En cuanto a la reducibilidad de los catalizadores se midió el área bajo la curva de los termogramas, las unidades de esta son V°C , por lo que para obtener la cantidad de muestra que se ha reducido es necesario utilizar un factor de reducción. Dicho factor se obtuvo a partir de la reducción de una muestra patrón de pentóxido de vanadio (V_2O_5) reactivo analítico, al multiplicar el área bajo la curva por el factor de reducción se obtienen los moles de H_2 utilizados para reducir la muestra y por la relación estequiométrica (1 y 2) la cantidad del compuesto reducido. En el Anexo D se encuentran los cálculos para la obtención de la cantidad de W y V a partir de las curvas obtenidas en los termogramas del TPR.

En la tabla 4.1 se presentan la cantidad de Tungsteno y Vanadio reducido que contienen los catalizadores.

Tabla 4.1 cantidad reducida de tungsteno y vanadio por TPR

Catalizador	Vanadio (%)		Tungsteno (%)	
	Teórico	Por reducción (TPR)	Teórico	Por reducción (TPR)
6VSI	6	6	8	7
9VSI	9	9	8	7
6VSU	6	6	8	7
9VSU	9	9	8	7

4.2 Evaluación de la actividad catalítica

El objetivo de realizar estas pruebas de actividad catalítica es analizar la preparación de los catalizadores, el agente oxidante, la cantidad de catalizador y la variación de la temperatura.

4.2.1 Pruebas de actividad con catalizadores bimetálicos oxidados y reducidos a dos fases

En el gráfico 4.3 se observa que al utilizar el catalizador 6VSI en la reacción de oxidación se obtiene el 80% de conversión de DBT, mientras que para el catalizador 9VSI se alcanza el 88% de conversión en una hora de reacción.

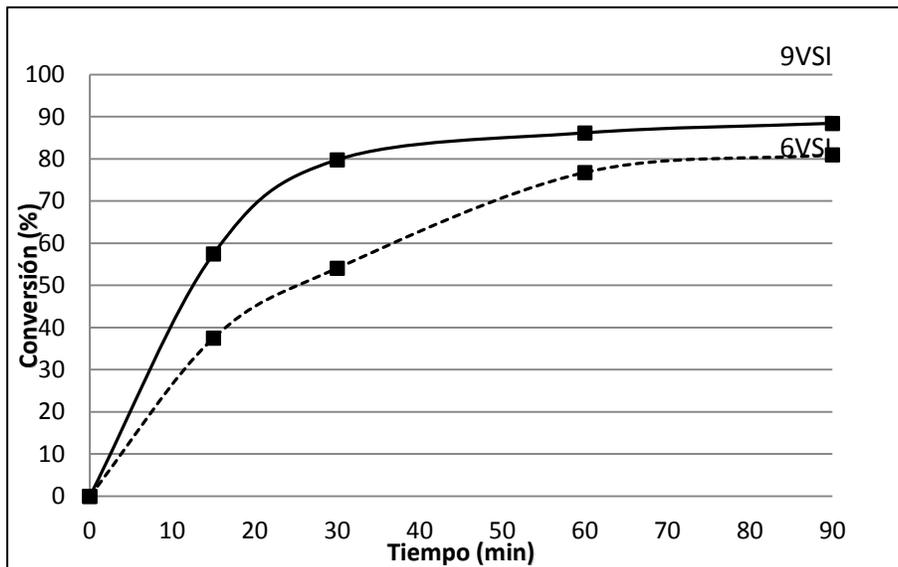


Gráfico 4.3 Conversión de DBT de los catalizadores preparados por impregnación simultánea

Para los catalizadores preparados por impregnación sucesiva se observa en el gráfico 4.4 que en el catalizador 6VSU se obtiene el 89% de conversión de DBT, en cuanto al catalizador 9VSU se logra convertir un 81% después de 60 minutos de reacción.

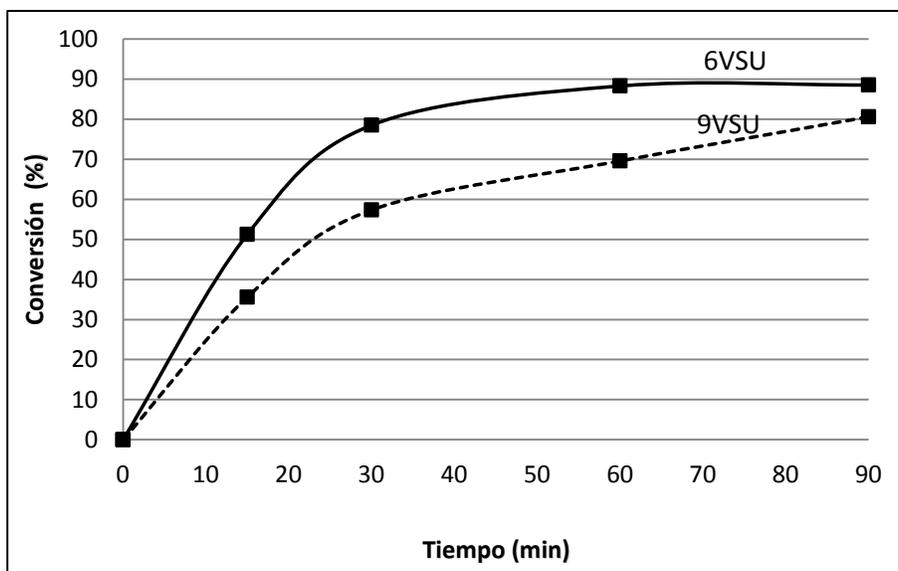


Gráfico 4.4 Conversión de DBT de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva

La producción de sulfonas se presenta en el gráfico 4.5, donde se muestra que la producción máxima es de 92% con el catalizador 6VSI y de 94% con el catalizador 9VSI, mientras que con los catalizadores 6VSI y 9VSI se obtienen un 79% de producción.

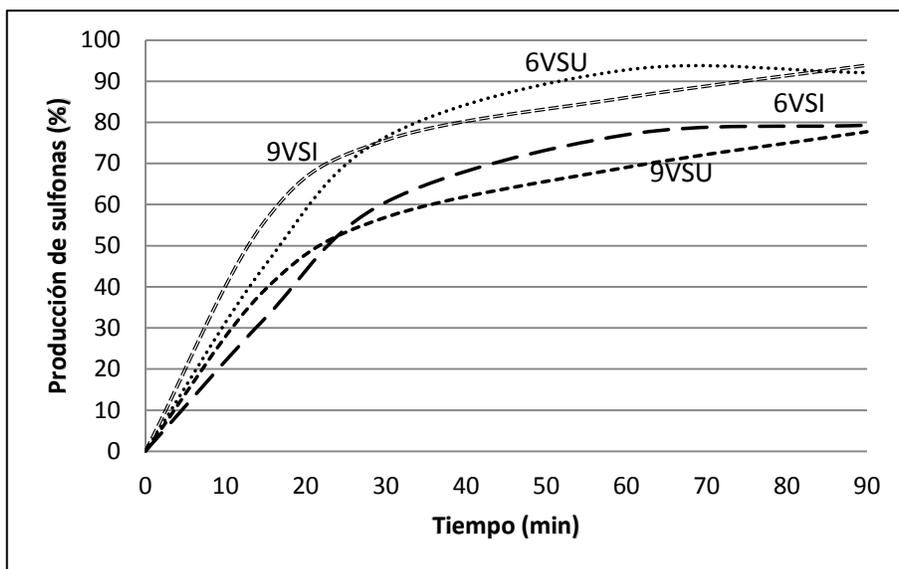


Gráfico 4.5 Producción de sulfonas de los catalizadores oxidados.

En la tabla 4.2 se presenta la cantidad máxima de conversión y producción de los compuestos órganoazufrados que se obtuvieron de las pruebas de actividad realizadas con todos los catalizadores después de 90 minutos de reacción.

Tabla 4.2 Conversión y producción de compuestos órganoazufrados con los catalizadores oxidados.

Catalizadores	Conversión (%)			Producción (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
6VSI	81	69	42	79	64	47
9VSI	88	90	85	94	91	79
6VSI	89	87	77	92	89	72
9VSI	81	75	56	78	73	62

El gráfico 4.6 corresponde a la comparación de la conversión de los compuestos órganoazufrados del catalizador 6VSU oxidado y reducido. En éste se muestra que el catalizador reducido aumenta ligeramente a un 89% de conversión de DBT que, en comparación con el oxidado se obtiene el 80%.

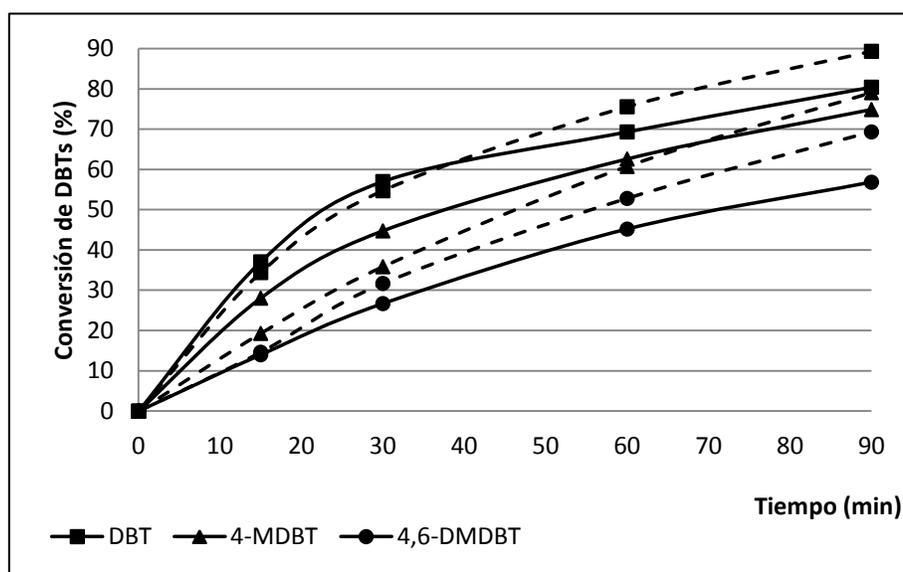


Gráfico 4.6 Conversión de compuestos órganoazufrados del catalizador 6VSU oxidado (—) y reducido (----).

En el gráfico 4.7 se hace referencia a la comparación de la producción de sulfonas del catalizador 9VSU, la producción máxima con el catalizador oxidado es del 78% mientras que con el catalizador reducido obtenemos el 89%. Lo cual hace evidente que al reducir los catalizadores se obtiene una mayor conversión de DBTs y producción de sulfona de los DBTs.

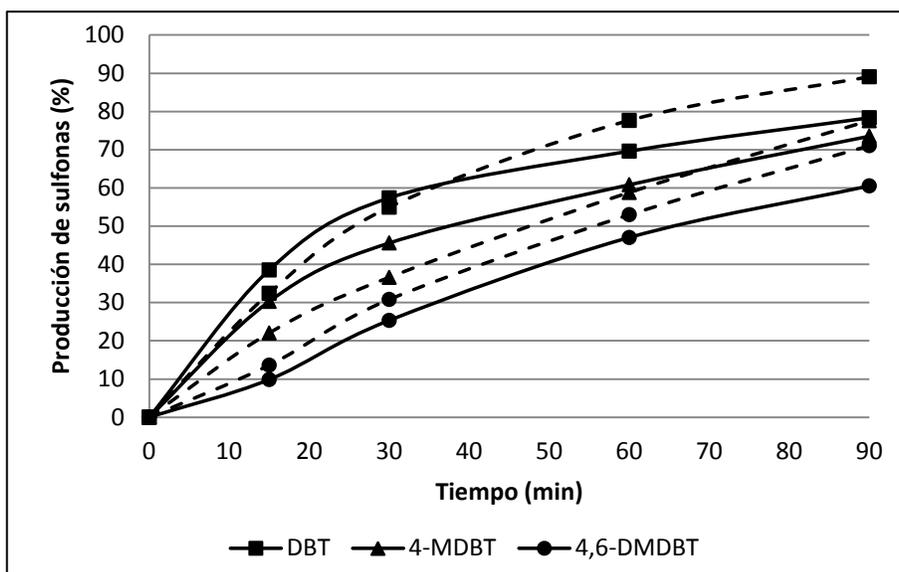


Gráfico 4.7 Producción de sulfonas del catalizador 9VSU oxidado (—) y reducido (----)

En la tabla 4.3 se presentan la cantidad máxima de conversión y producción de los compuestos órganoazufrados que se obtuvieron de las pruebas de actividad realizadas con los catalizadores reducidos a los 90 minutos de reacción.

Tabla 4.3 Conversión y producción de compuestos órganoazufrados de catalizadores reducidos

Catalizadores	Conversión (%)			Producción (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
6VSI	81	77	82	82	82	75
9VSI	94	82	72	95	87	66
6VSU	86	84	74	89	82	73
9VSU	90	79	69	89	78	71

4.2.2 Pruebas de actividad con catalizadores oxidados con diferente agente oxidante a dos fases.

En cuanto a la evaluación del agente oxidante sobre la actividad catalítica en la tabla 4.4 se presenta la comparación de la conversión y producción de los compuestos órganoazufrados. Las cuales se ven influenciadas al utilizar terbutil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante, ya que este inhibe la reacción disminuyendo considerablemente la actividad.

Tabla 4.4 Comparación de la conversión de compuestos órganozufrados y producción de sulfonas de las pruebas de actividad realizadas con TBHP y H₂O₂ como agente oxidante a 60°C.

Catalizador	Agente oxidante	Conversión (%)			Producción (%)		
		DBT	4-MDBT	4,6 DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6 DMDBT
6VSI	H ₂ O ₂	81	69	42	79	64	47
	TBHP	10	7	2	9	7	4
9VSI	H ₂ O ₂	93	89	84	94	89	84
	TBHP	23	12	3	24	11	4
6VSU	H ₂ O ₂	89	87	77	92	89	72
	TBHP	6	3	2	6	4	0
9VSU	H ₂ O ₂	81	75	56	78	73	62
	TBHP	4	3	0	4	3	0

Se puede ver que la conversión va desde un 4% a una máxima de 23% en cuanto al DBT, mientras que utilizando peróxido de hidrógeno se alcanzan conversiones de casi el 80% en todos los catalizadores. Para poder observar cómo es que influye el agente oxidante presente en la reacción de oxidación, en el gráfico 4.8 se presenta el perfil de la producción de sulfonas en presencia de peróxido de hidrógeno y terbutil hidroperóxido.

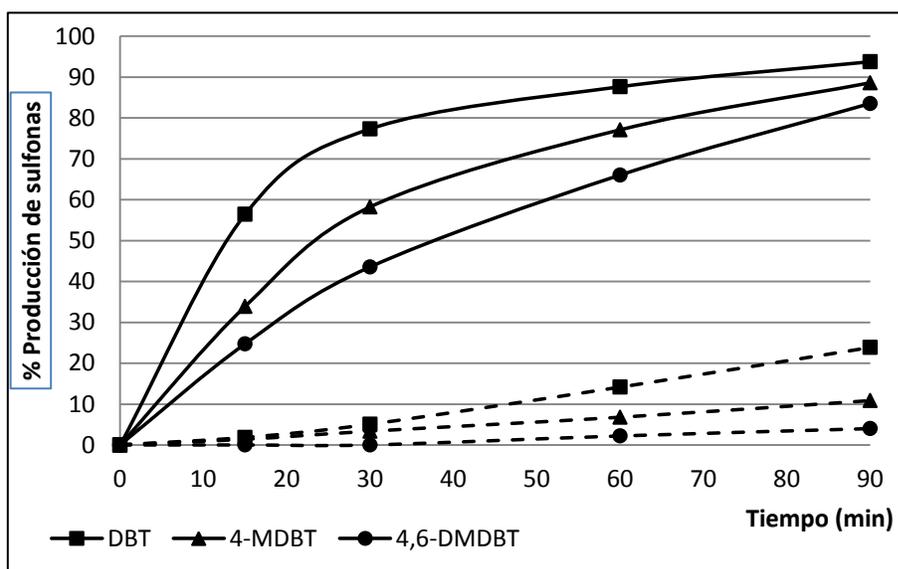


Gráfico 4.8 Perfil de la producción de sulfonas del catalizador 9VSI en presencia de H₂O₂ (—) y con TBHP (---) en la reacción de oxidación.

4.2.3 Pruebas de actividad con catalizadores oxidados a dos fases a menor temperatura.

La temperatura se disminuyó para poder diferenciar mejor la actividad de los catalizadores. Estas pruebas fueron hechas a 30°C con 0.1 g de catalizador y H₂O₂ como agente oxidante.

En el gráfico 4.9 se presenta la comparación de la conversión de DBT a 30° y 60°C con el catalizador 9VSI obteniendo como máxima conversión el 85% y 88% respectivamente, lo que demuestra que al variar la temperatura de reacción se obtienen resultados similares. Dado que el catalizador es muy activo a tiempos largos de reacción, pero a menos de 30 minutos se puede observar la diferencia en actividad.

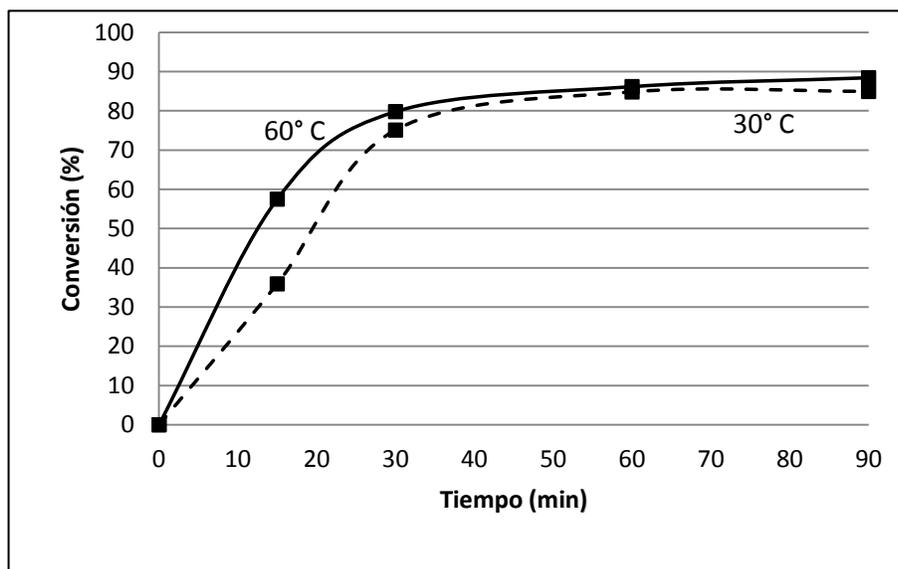


Gráfico 4.9 Comparación de la conversión de DBT a 30 y 60 °C, con el catalizador 9VSI.

Al hacer las pruebas con catalizador 6VSI la conversión que se alcanza a 30 y 60°C es del 68% y 81% respectivamente. El gráfico 4.10 muestra que al variar la temperatura en la reacción de oxidación la actividad catalítica disminuye para este catalizador.

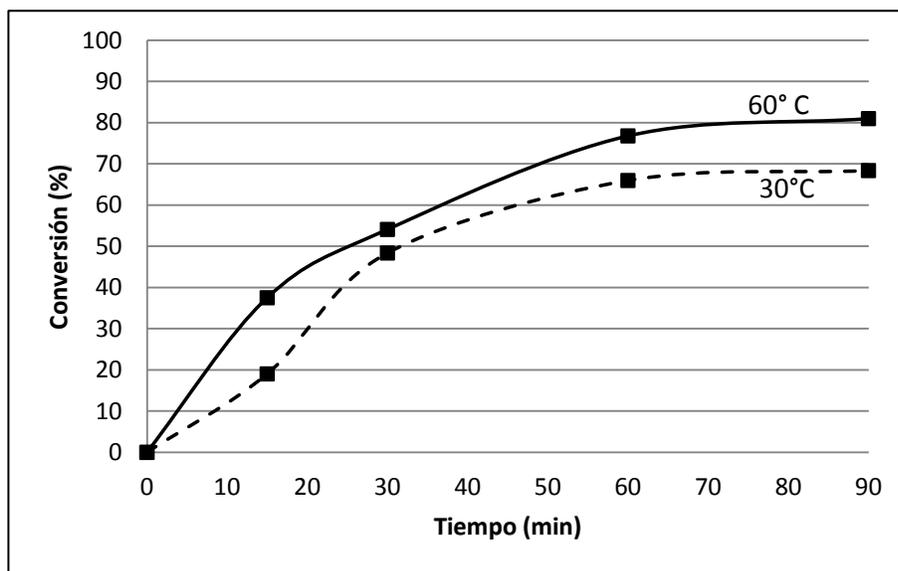


Gráfico 4.10 Comparación de la conversión de DBT a 30 y 60 °C, con el catalizador 6VSI.

En la tabla 4.5 se presentan la cantidad máxima de conversión y producción de los compuestos órganoazufrados que se obtuvieron de las pruebas de actividad realizadas al minuto 90 de reacción a 30 °C con H₂O₂ como agente oxidante.

Tabla 4.5 Conversión y producción de compuestos órganoazufrados de catalizadores a 30 °C.

Catalizadores	Conversión (%)			Producción (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
6VSI	68	63	54	64	66	57
9VSI	85	85	77	84	86	77
6VSU	90	71	65	89	71	65
9VSU	49	41	36	41	42	44

Se muestra en la tabla 4.6 la comparación de la conversión y producción de sulfonas a 30 °C y 60 °C de todos los catalizadores preparados.

Tabla 4.6 Comparación de la conversión de compuestos órganoazufrados y producción de sulfonas de las pruebas de actividad realizadas a 30 y 60° C.

Catalizador	T (°C)	Conversión (%)			Producción (%)		
		DBT	4-MDBT	4,6 DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6 DMDBT
6VSI	30	68	63	54	64	66	57
	60	81	69	42	79	64	47
9VSI	30	85	85	77	84	86	77
	60	88	90	85	94	91	79
6VSU	30	90	71	65	89	71	65
	60	89	87	77	92	89	72
9VSU	30	49	41	36	41	42	44
	60	81	75	56	78	73	62

El efecto de la temperatura en la reacción de oxidación afecta dependiendo el contenido de fase activa utilizado. A baja carga se observa que la disminución de la actividad catalítica es más apreciable. Mientras que a alta carga el efecto se observa solo sobre la temperatura de reacción inicial.

4.2.4 Pruebas de actividad en dos fases con menor cantidad de catalizador oxidado a menor temperatura.

Estas pruebas se realizaron para observar si existe una variación en la actividad catalítica al disminuir la cantidad de catalizador. Se realizaron con 0.05 g de catalizador a 30 °C y 60° C.

En el gráfico 4.11 se observa que la conversión de DBT a 30° C apenas alcanza un 34% mientras que al aumentar la temperatura se obtiene el 89% de conversión.

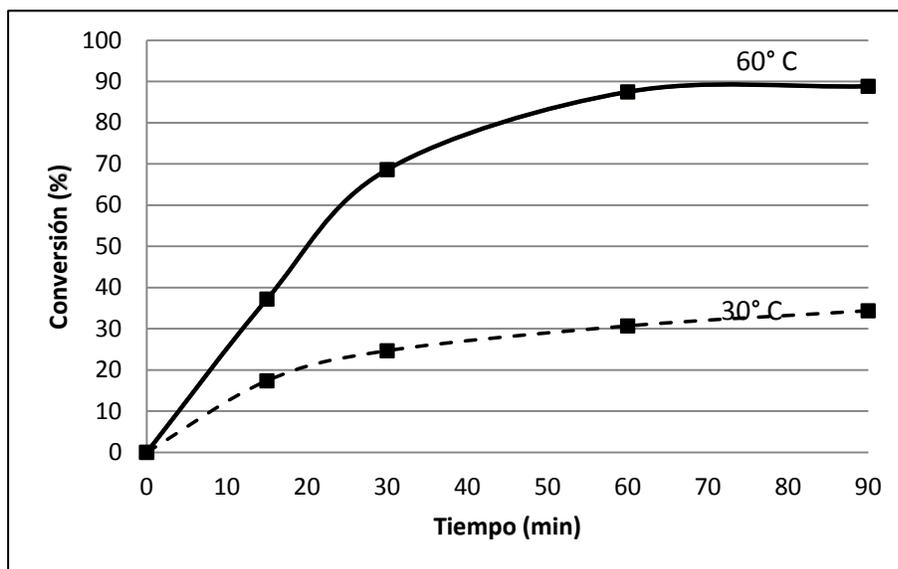


Gráfico 4.11 Comparación de la conversión de DBT a 30 y 60 °C con el catalizador 9VSI.

Se observa en el gráfico 4.12 que la reacción de oxidación se ve favorecida a una temperatura más alta, ya que con 30°C se logra apenas el 14% de conversión de DBT a diferencia de que a 60°C obtenemos el 81%.

Esta variación en la conversión de DBT se puede ver favorecida por el método de preparación de los catalizadores además de la carga de vanadio y claro está por la temperatura a la que es llevada la evaluación de la actividad catalítica.

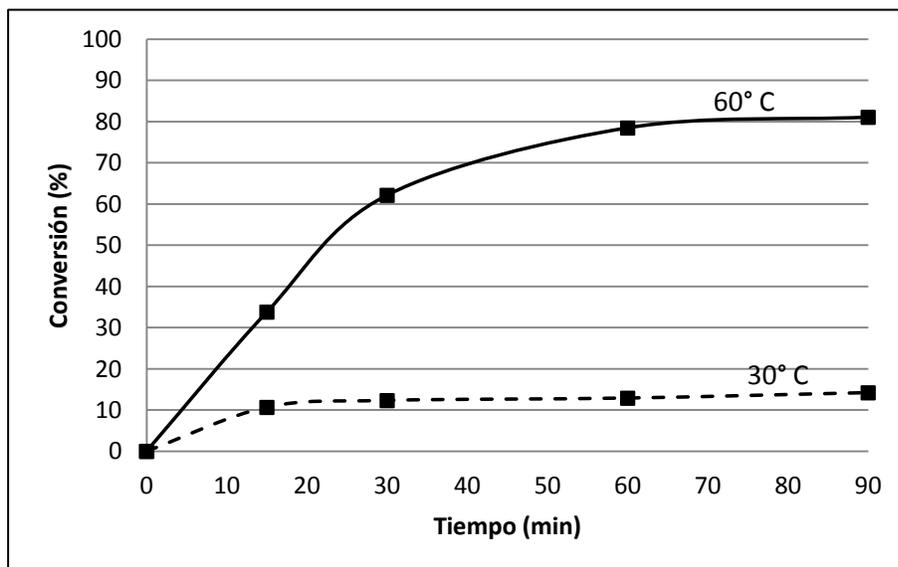


Gráfico 4.12 Comparación de la conversión de DBT a 30 y 60 °C, con el catalizador 6VSU.

En la tabla 4.7 se muestra la conversión de DBTs y producción de sulfonas que es lograda a los 90 minutos de reacción con 30 °C y 60 °C.

Tabla 4.7 Conversión de DBTs y producción de sulfonas a 30 y 60°C

Catalizador (g)	T (°C)	% Conversión			% Producción		
		DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
0.05g 6VSU	30	14	6	6	16	7	4
	60	81	65	54	91	65	46
0.05g 9VSI	30	34	16	15	37	18	12
	60	89	81	78	91	81	75

4.2.5 Pruebas de actividad realizadas a tres fases (mezcla modelo, acetonitrilo y catalizador) con catalizadores oxidados.

En el gráfico 4.13 es posible apreciar que la mayor extracción a 60°C se logra a los 15 minutos de reacción, en dicho tiempo la extracción es de aproximadamente el 18% de DBT con el catalizador 9VSU, mientras que en el de 9VSI se logra una extracción del 8 % en el mismo tiempo de reacción.

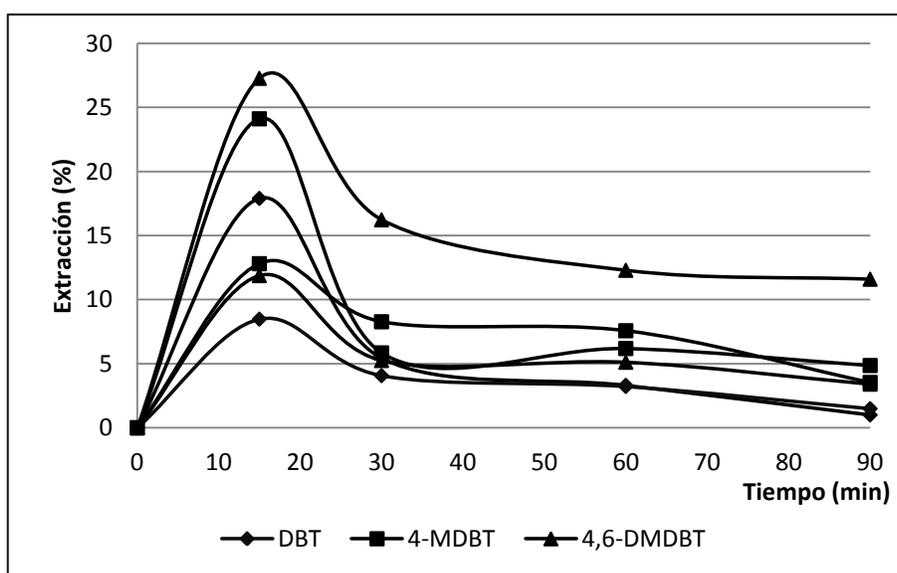


Gráfico 4.13. Extracción de compuestos órganoazufrados de los catalizadores 9VSU (···) y 9VSI (—)

En cuanto a los catalizadores 6VSU y 6VSI la extracción máxima en el mismo tiempo es de 14% y 13% respectivamente como se muestra en el grafico 4.14

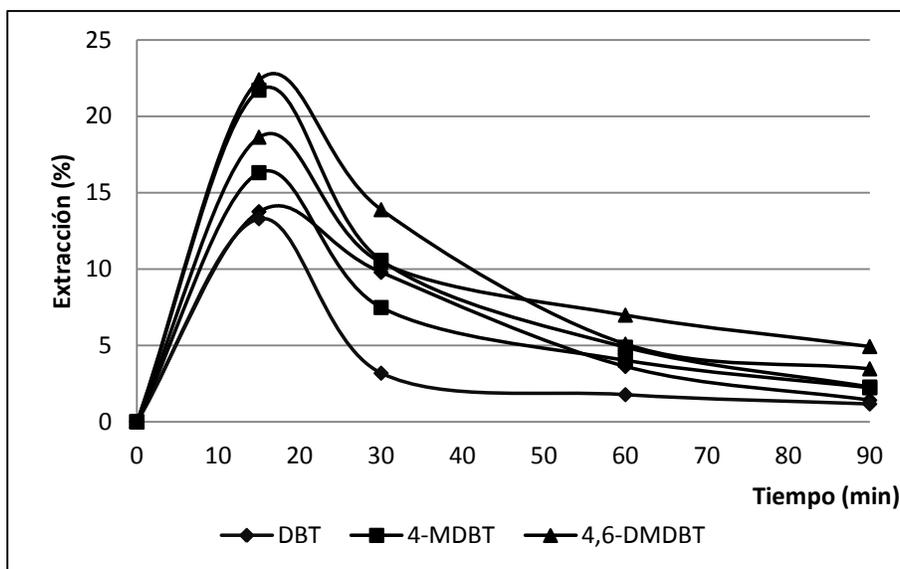


Gráfico 4.14. Extracción de compuestos órganoazufrados de los catalizadores 6VSU (···) y 6VSI (—).

El gráfico 4.15 muestra la remoción de compuestos órganoazufrados de la fase diesel a la fase disolvente.

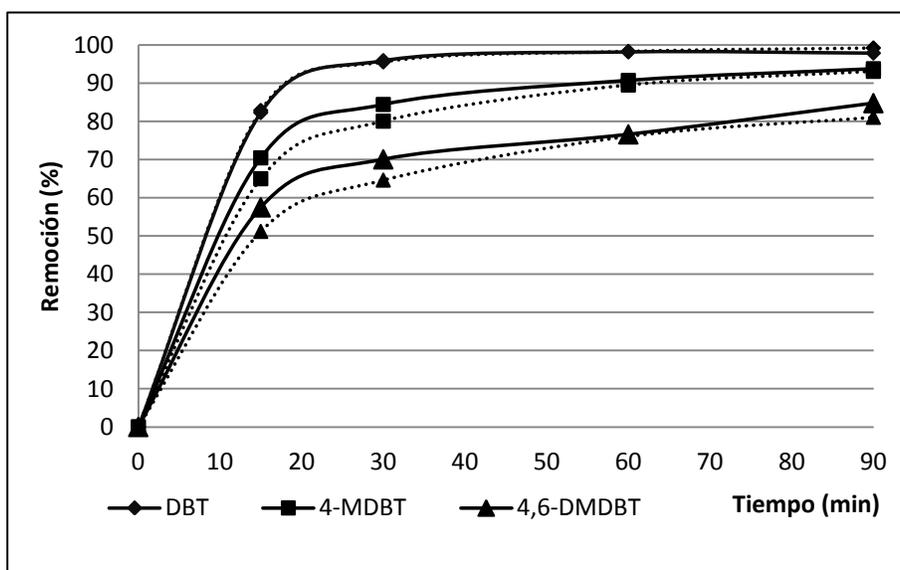


Gráfico 4.15. Remoción de compuestos órganoazufrados de los catalizadores 9VSU (···) y 9VSI (—).

Es posible apreciar la remoción del 83% de DBT a los 15 minutos de reacción cuando se emplea el catalizador 9VSU, para el caso del 9VSI se tiene un 82% aproximadamente de remoción en el mismo tiempo de reacción.

La remoción total de DBT al minuto 90 alcanzada es del 99% y 98% respectivamente, mientras que en los catalizadores 6VSU y 6VSI es muy parecida ya que se logra una remoción del 98% como se aprecia en el gráfico 4.16.

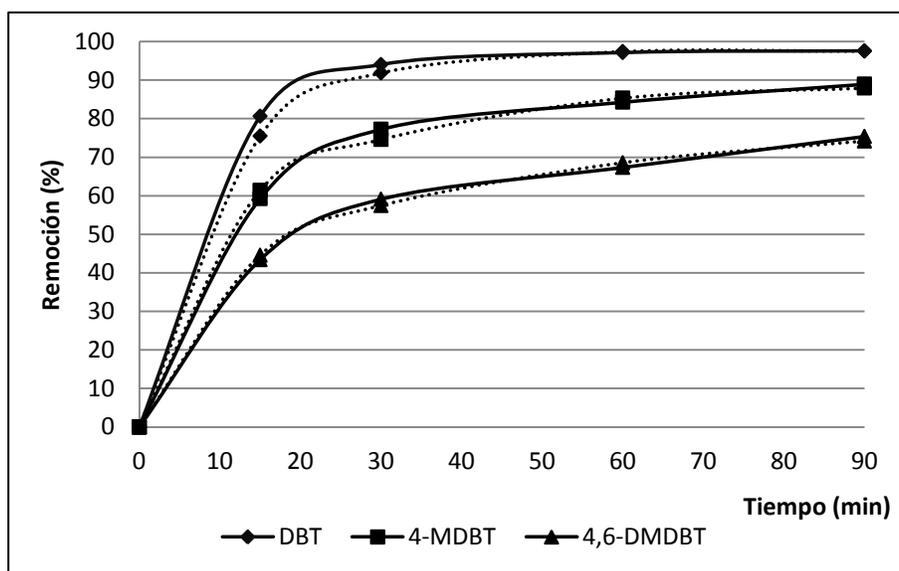


Gráfico 4.16. Remoción de compuestos órganoazufrados de los catalizadores 6VSU (···) y 6VSI (—).

La producción está referida a la cantidad de compuestos órganoazufrados presente en la fase diesel que es extraído y convertido a su sulfona correspondiente.

El gráfico 4.17 presenta las producciones de sulfona, teniendo como máxima producción de DBT 98% utilizando el catalizador 9VSU y del 97% con el de 9VSI.

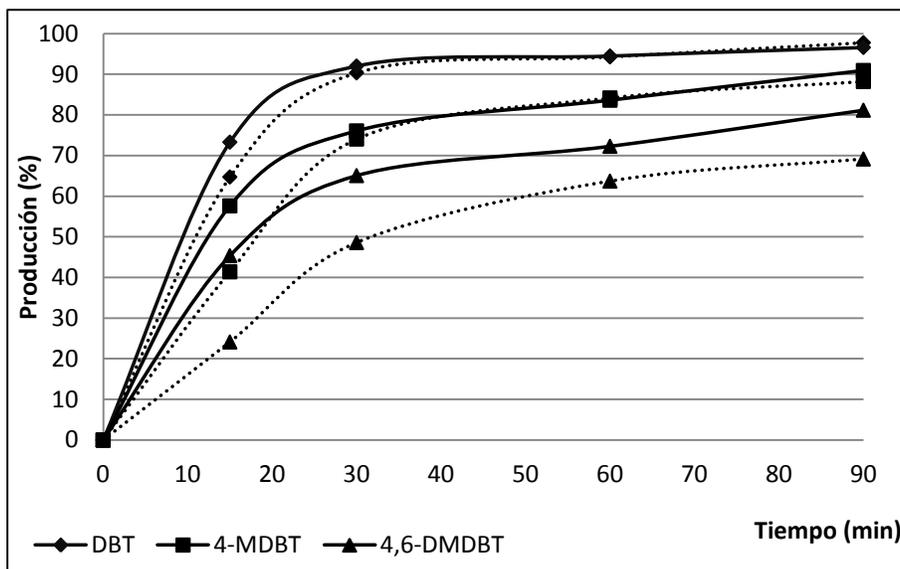


Gráfico 4.17. Producción de sulfonas de los catalizadores 9VSU (···) y 9VSI (—)

La producción de sulfonas lograda en los catalizadores 6VSU y 6VSI son del 97% para ambos casos como se muestra en el gráfico 4.18.

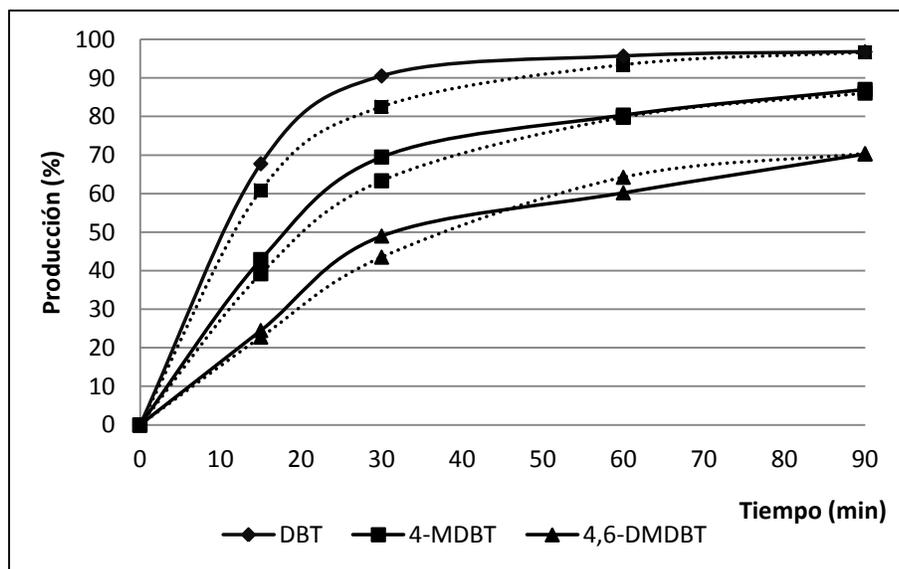


Gráfico 4.18. Producción de sulfonas de los catalizadores 6VSU (···) y 6VSI (—).

En el gráfico 4.19 los catalizadores preparados por impregnación sucesiva se observa que a mayor carga de vanadio la producción de sulfonas aumenta.

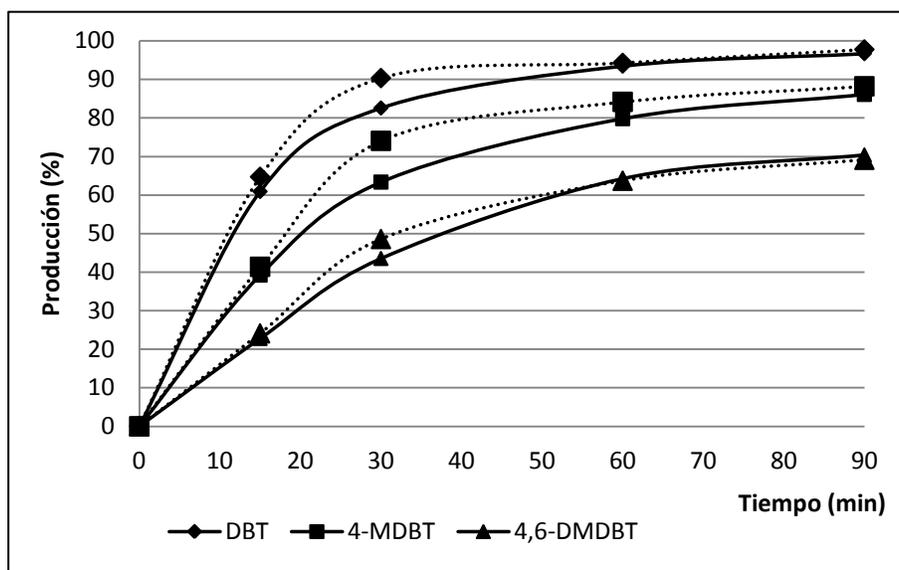


Gráfico 4.19. Producción de sulfonas de los catalizadores 9VSU (···) y 6VSU (—).

En cuanto a los catalizadores preparados por impregnación simultánea nuevamente el catalizador con mayor carga de vanadio muestra una mayor producción de sulfonas como se observa en el gráfico 4.20.

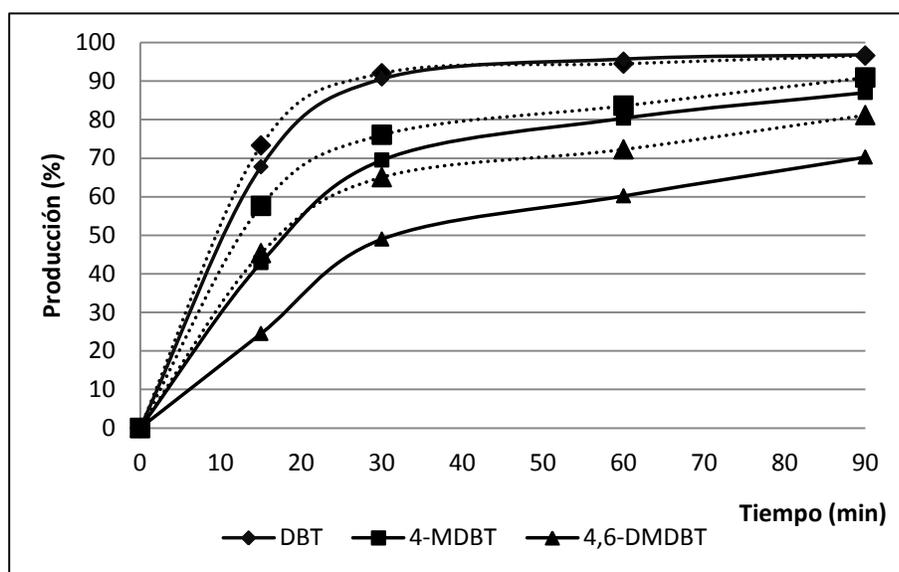


Gráfico 4.20. Producción de sulfonas de los catalizadores 9VSI (···) y 6VSI (—).

4.3 Pruebas de referencia

Estas pruebas fueron realizadas para tener una referencia del comportamiento de los metales que conforman el catalizador utilizando catalizadores que fueron preparados en el Instituto Mexicano del Petróleo.

Se hicieron inicialmente pruebas con catalizadores con la misma carga de vanadio y diferente pH de la solución de preparación. Las condiciones para la reacción de oxidación fueron a 60°C, 0.1 g de catalizador y peróxido de hidrógeno como agente oxidante a dos fases. En el gráfico 4.21 se presenta la conversión de DBT de los tres catalizadores estudiados, de los cuales el catalizador VpH7 presenta una conversión total seguido por VpH2 con un 97% mientras que el catalizador VpH1 alcanza el 87% de conversión.

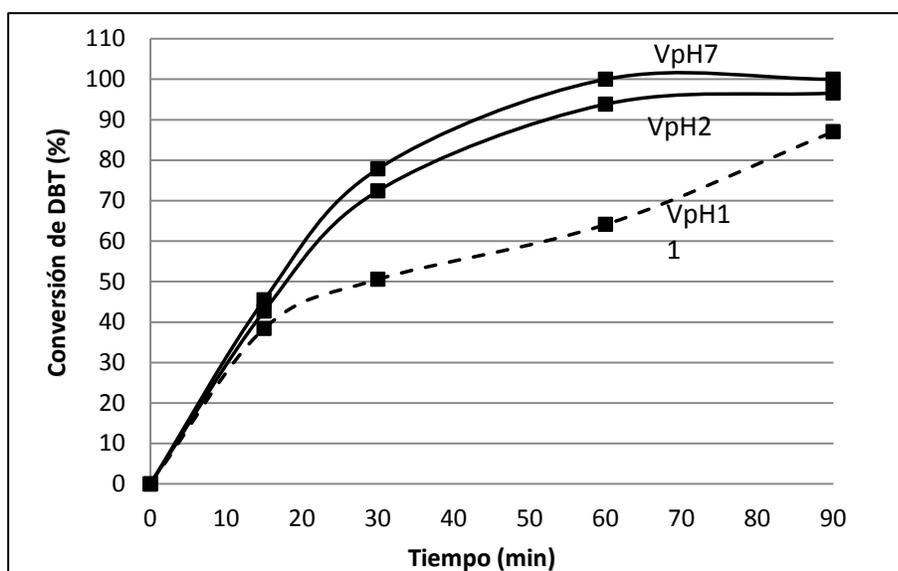


Gráfico 4.21 Conversión de DBT de los catalizadores VpH2, VpH7 y VpH11

En cuanto a la producción en el gráfico 4.22 se muestra que la máxima producción de sulfona se obtiene con el catalizador VpH7.

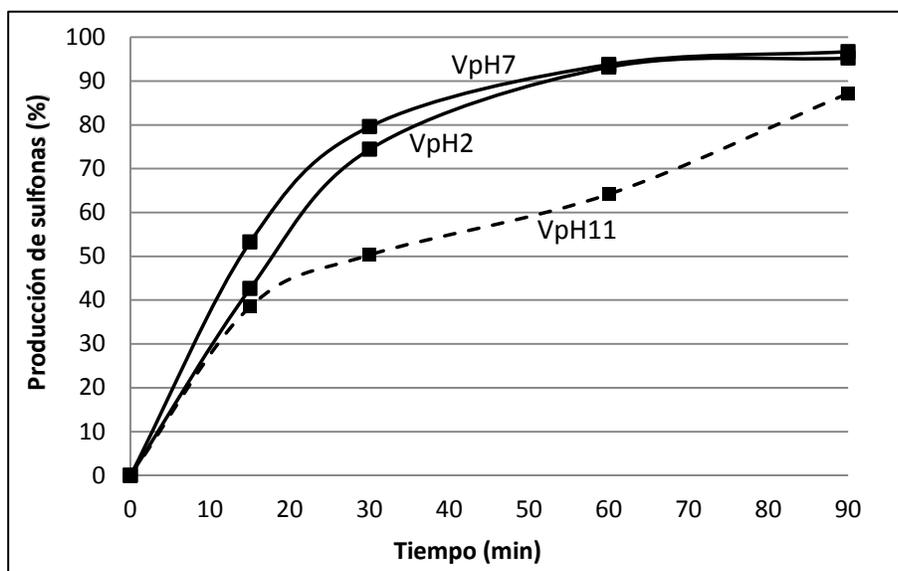


Gráfico 4.22 Producción de sulfonas de los catalizadores VpH2, VpH7 y VpH11.

En la tabla 4.8 se muestra la comparación de la actividad catalítica de cada compuesto órganoazufrado. Al comparar las tres pruebas se observa que el compuesto más reactivo es el DBT mientras que para el 4, 6- DMDBT es el menos reactivo.

Tabla 4.8 Comparación de actividad catalítica de los compuestos órganoazufrados.

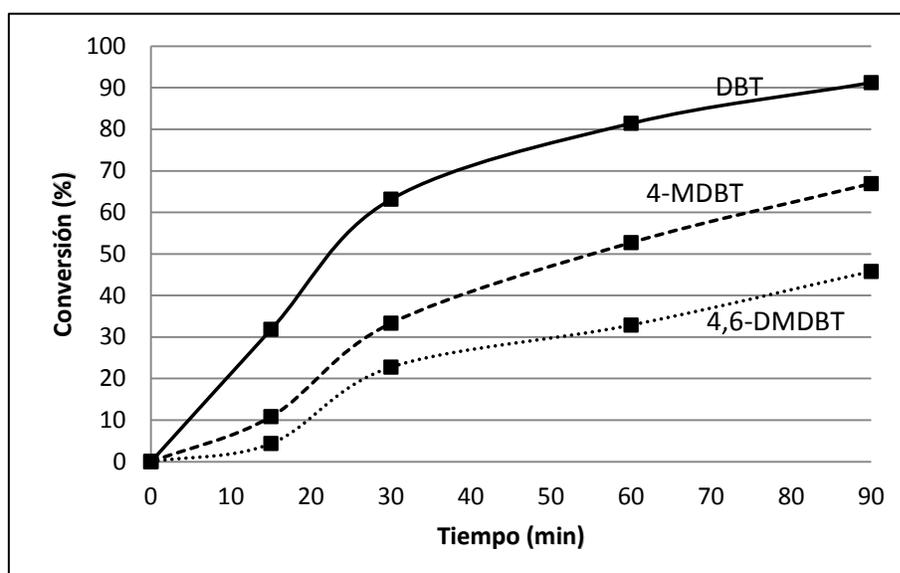
Catalizador	% Producción		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
VpH2	95	40	6
VpH7	97	38	0
VpH11	87	0	0

Para poder determinar cuál de los metales presentes en los catalizadores promueve una mayor actividad catalítica se realizaron pruebas de actividad a 30°C con 0.1 g de catalizador y peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

La experimentación se realizó con los catalizadores monometálicos:

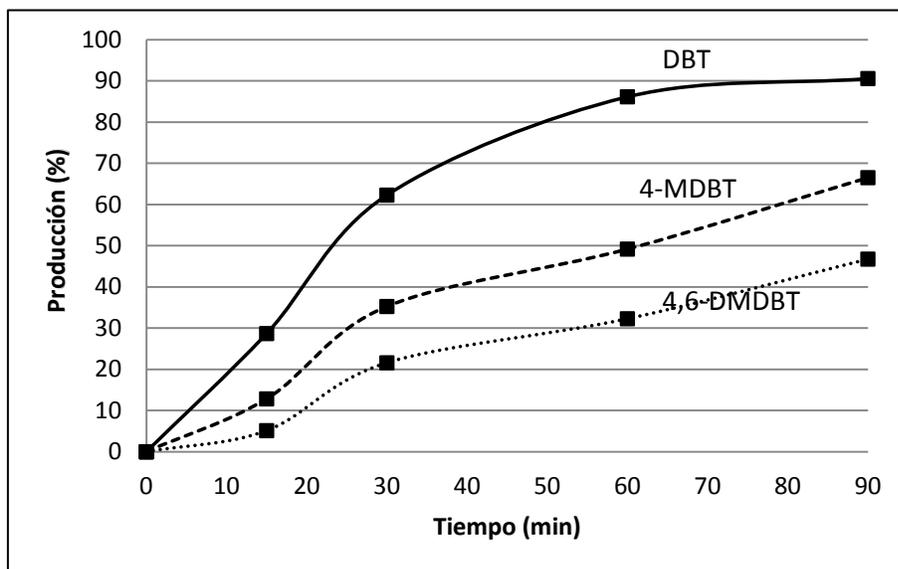
- 6%V₂O₅ / γ -Al₂O₃
- 8%WO₃ / γ -Al₂O₃
- 4%WO₃ / γ -Al₂O₃

En el gráfico 4.23 se muestra una conversión del 91% de DBT, mientras que para los otros compuestos organoazufrados se alcanza una conversión de 67 y 47%, que se obtiene con el catalizador que contiene 6% V.



- Gráfico 4.23 Conversión de DBTs del catalizador 6%V₂O₅ / γ -Al₂O₃.

En cuanto a la producción de sulfonas que se muestra en el gráfico 4.24 la producción que se logra con este catalizador es del 91% para el DBT mientras que para el 4-MDBT y 4,6-DMDBT se obtiene el mismo porcentaje que se logró convertir.



• Gráfico 4.24 Producción de sulfonas del catalizador 6% $V_2O_5 / \gamma-Al_2O_3$.

Para los catalizadores con diferente carga de tungsteno, en el gráfico 4.25 se observa que la producción de sulfonas es del 58% para el catalizador con mayor carga de tungsteno mientras que para el catalizador de 4W se obtiene el 55% al minuto 90 de reacción de oxidación.

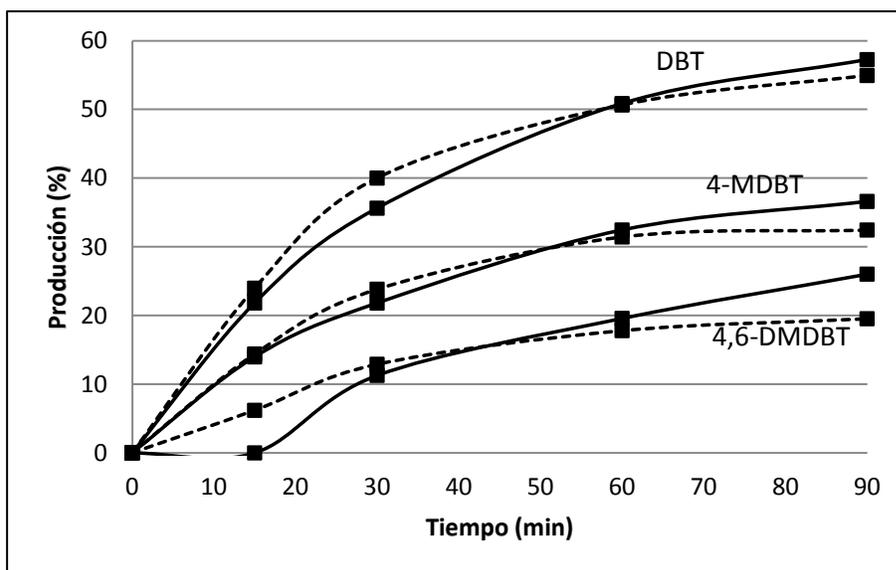


Gráfico 4.25 Producción de sulfonas de los catalizadores 4 (···) y 8 (—) % $WO_3/\gamma-Al_2O_3$

En la tabla 4.9 se presenta la máxima conversión y producción de los compuestos órganoazufrados que se obtuvieron de la reacción de oxidación.

Tabla 4.9 Conversión y producción de compuestos órganoazufrados del catalizador 4WO_3 a 30°C

t(min)	Conversión (%)			Producción (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
0	0	0	0	0	0	0
15	23	14	7	24	14	6
30	40	25	12	40	24	13
60	52	31	17	51	31	18
90	55	32	20	55	32	20

Respecto a las pruebas de actividad realizadas con el catalizador 8WO_3 se presenta en la tabla 4.10 donde se aprecia que se obtiene un poco más de producción en cuanto al catalizador de menor carga de tungsteno.

Tabla 4.10 Conversión y producción de compuestos órganoazufrados del catalizador 8WO_3 a 30°C

t(min)	Conversión (%)			Producción (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
0	0	0	0	0	0	0
15	18	11	6	22	14	0
30	36	22	11	36	22	11
60	53	33	17	51	32	20
90	58	39	24	57	37	26

4.4 Pruebas de actividad por posible envejecimiento

Estas pruebas de actividad se hicieron para dar seguimiento al posible envejecimiento de los catalizadores evaluando la actividad catalítica de los catalizadores recién preparados, con 7 y 11 meses después de su preparación.

Para el catalizador bimetálico 6VSI recién preparado la producción máxima de sulfona de DBT es del 97% mientras que para el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT se obtiene el 89 y el 74% respectivamente a 30°C como se observa en el gráfico 4.26

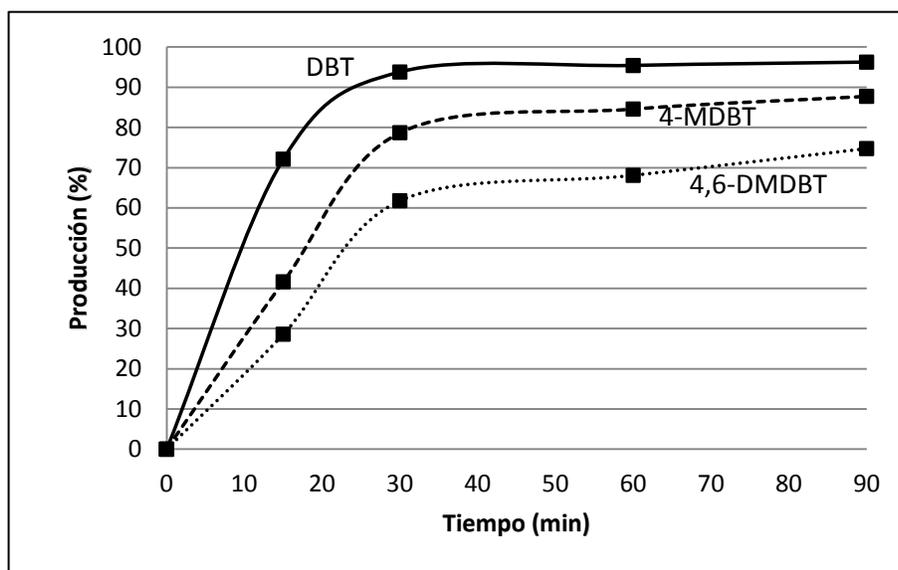


Gráfico 4.26 Producción de sulfonas del catalizador bimetálico 6VSI a 30 °C

En cuanto a la conversión de los compuestos órganoazufrados de este catalizador se presenta en el gráfico 4.27

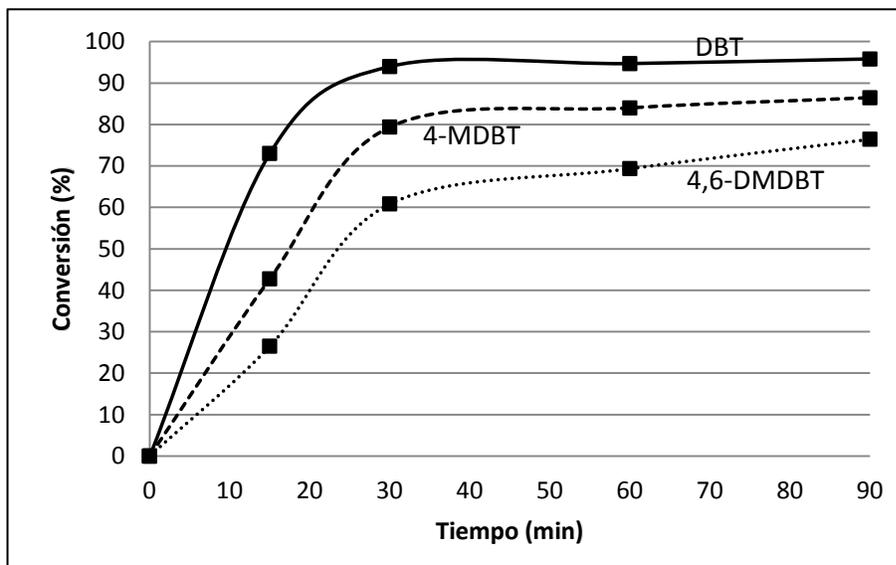


Gráfico 4.27 Conversión de compuestos órganoazufrados del catalizador 6VSI a 30 °C

Dado que esta prueba presenta un aumento en la actividad catalítica comparada con el mismo catalizador hace un año se realizó una segunda evaluación del mismo para dar seguimiento a su posible envejecimiento a las mismas condiciones de temperatura (30°C).

Los resultados obtenidos se presentan en el gráfico 4.28 donde se observa que la actividad catalítica ha disminuido hasta un 40% de sulfona de DBT.

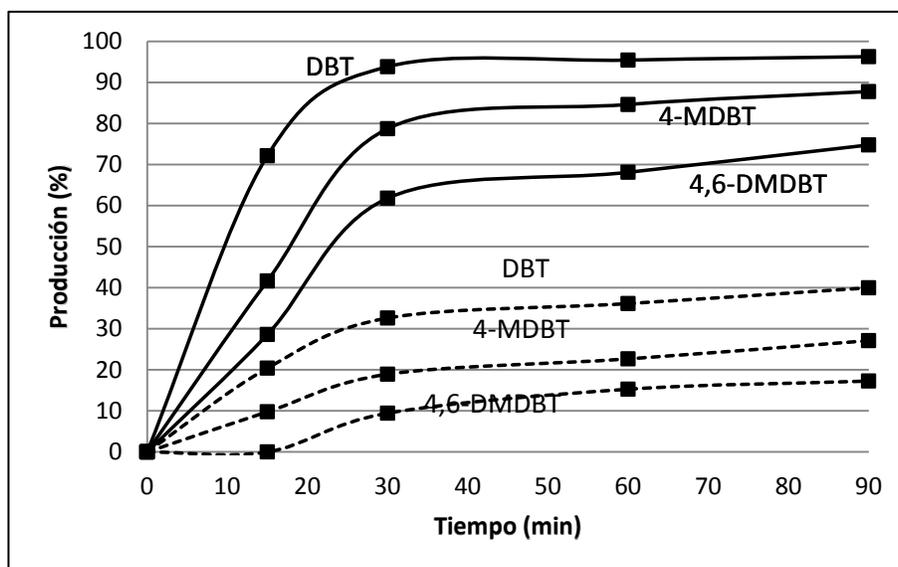


Gráfico 4.28 Comparación de producción de sulfonas de DBTs del catalizador 6VSI recién preparado (—) y con 6VSI con 11 meses de edad (---)

Una segunda comparación se hace después de 2 meses de preparación del catalizador 6VSI contra el mismo catalizador después de once meses.

En el gráfico 4.29 se muestra la producción de sulfonas del catalizador 6VSI con diferente edad, el de dos meses después de su preparación corresponde al de la línea continua, mientras que el de la línea segmentada corresponde al catalizador después de un año de preparación.

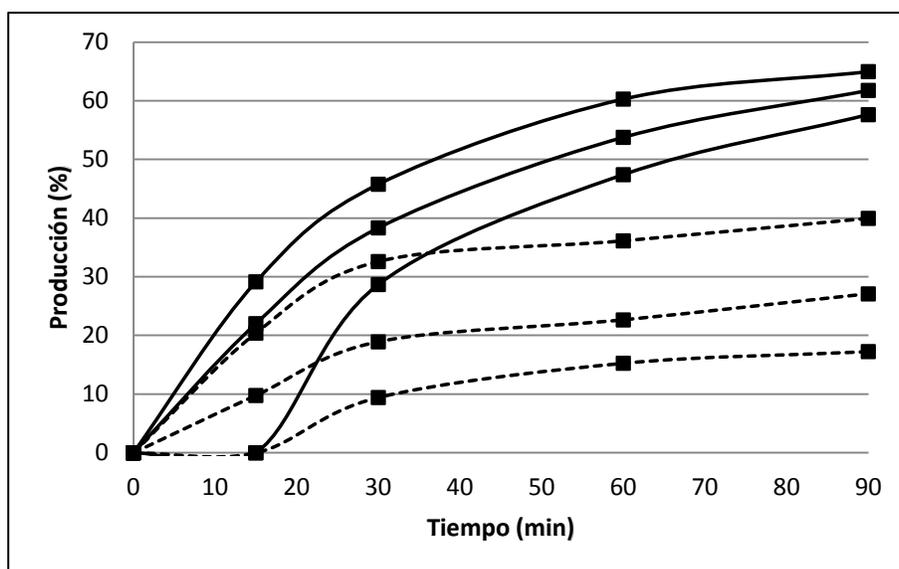


Gráfico 4.29 Producción de sulfonas del catalizador 6VSI después de 2 meses de preparación (—) y 11 meses de edad (---)

La evaluación catalítica de este catalizador disminuye con respecto al tiempo ya que después de 2 meses de su preparación se obtiene una producción del 65% de sulfona del DBT mientras que para el 4-MDBT alcanza el 62% y del 58% para el 4,6-DMDBT.

Respecto a la actividad evaluada después de un año se obtiene la producción máxima del 40% para la sulfona de DBT, 27% para 4-MDBT y del 17% de 4,6-DMDBT.

En cuanto a la actividad del catalizador 9VSU de igual manera se hicieron pruebas por posible envejecimiento del catalizador, lo que demostró que siendo que contiene una mayor carga de vanadio no se ve afectado por el tiempo ya que su actividad catalítica no disminuye considerablemente, esto se puede apreciar en el gráfico 4.30.

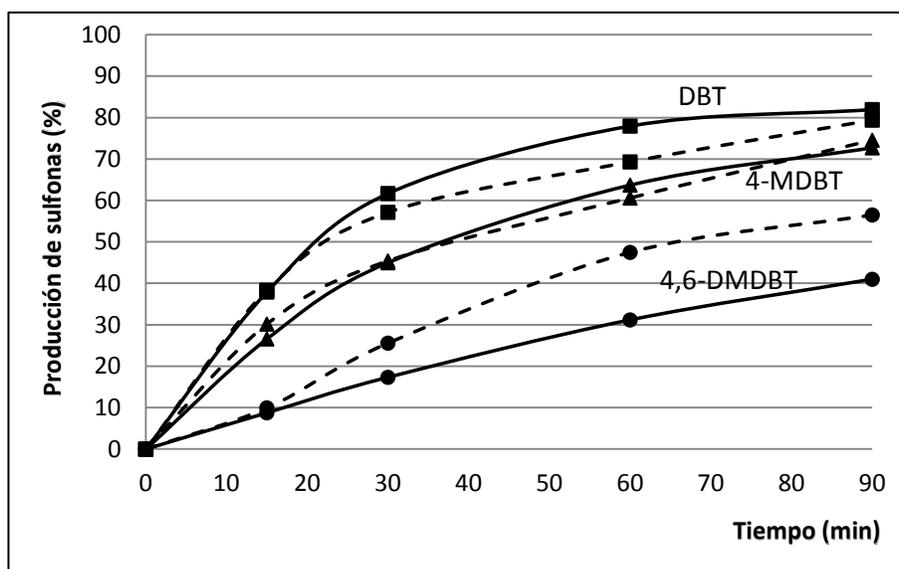


Gráfico 4.30 Producción de sulfonas del catalizador 9VSU después de 7 meses de preparación (—) y recién preparado (---).

Se observa que en cuanto a cada compuesto órganoazufrado hay un ligero desplazamiento se considera un poco más en la sulfona del 4,6-DMDBT ya que la actividad disminuye a un 40% como máxima producción, respecto a la sulfona del DBT y 4-MDBT existe un ligero incremento en la producción. Esto se puede corroborar en la tabla 4.11 donde se hace la comparación de la máxima producción de sulfonas de los compuestos órganoazufrados al minuto 90 de la reacción de oxidación.

Tabla 4.11 Comparación de la producción de sulfonas del catalizador oxidado 9VSU nuevo y después de 7 meses de su preparación al minuto 90 de la reacción de oxidación.

Edad	% Conversión			% Producción		
	80	78	56	79	75	57
Nuevo	80	78	56	79	75	57
7 meses	82	73	40	82	73	40

4.5 Evaluación del agente oxidante

Como se mencionó en el desarrollo experimental, al realizar la reacción de oxidación se hacen cuatro adiciones sucesivas de peróxido de hidrógeno, la primera que da inicio a la reacción, la segunda a los 15 min, la tercera a los 30 min y la cuarta a los 60 min de la reacción. Previo a la adición del oxidante, en cada tiempo se muestreó el reactor para determinar el contenido de agente oxidante presente en la reacción mediante titulaciones yodométricas y permanganométricas para poder garantizar que hubiera oxidante durante toda la reacción.

En general, para todas las pruebas realizadas el seguimiento del oxidante es como se muestra en el gráfico 4.31 donde se observa que el consumo de H_2O_2 en la primera adición es total antes de realizar la siguiente adición del mismo, esto puede ser una medida de la actividad del catalizador 9VSI, ya que el catalizador actúa sobre el oxidante produciendo oxígeno reactivo, que es responsable de la oxidación de los compuestos organoazufrados.

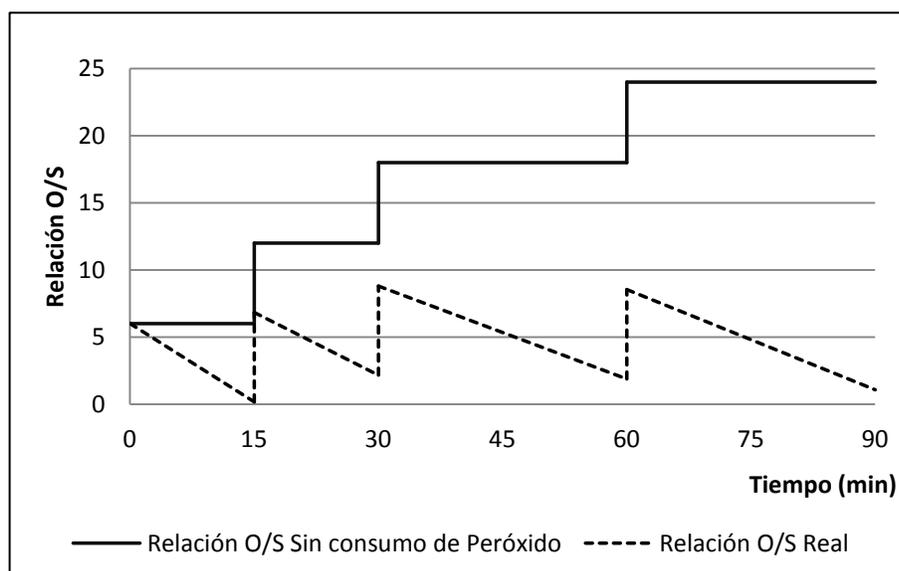


Gráfico 4.31. Valoración de la descomposición de H_2O_2 con el catalizador 9VSI en la reacción de oxidación por yodometría.

La valoración del TBHP se muestra en el gráfico 4.32, en el cual se observa que a diferencia del peróxido de hidrógeno sufre una menor descomposición ya que se libera una menor cantidad de oxígeno reactivo y por consiguiente genera una menor producción de sulfonas.

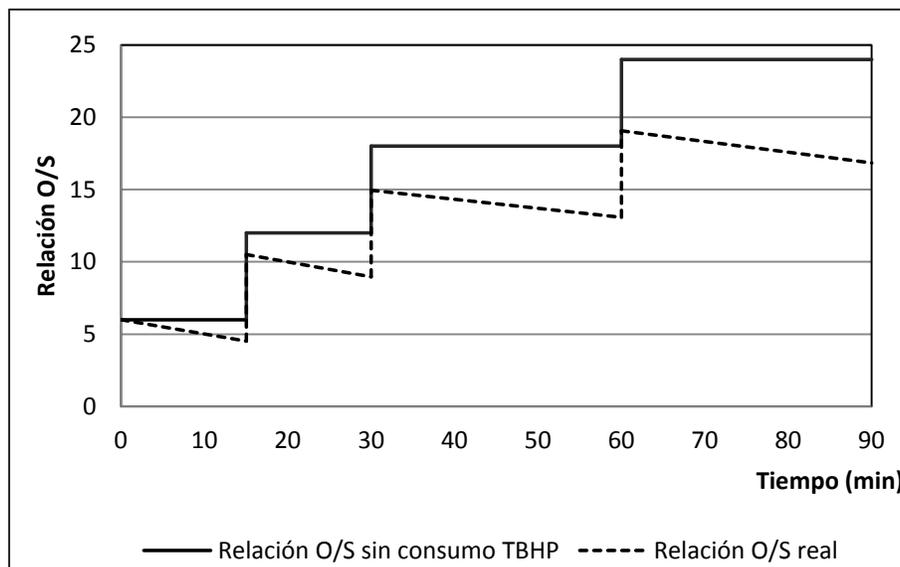


Gráfico 4.32 Valoración de la descomposición de TBHP con el catalizador 9VSI en la reacción de oxidación por permanganometría.

CONCLUSIONES

A partir del análisis de las pruebas presentadas en este estudio se llegó a las siguientes conclusiones

- Respecto al método de preparación de los catalizadores

En base a los resultados de SEM-EDX, la preparación de catalizadores por el método de impregnación simultánea y sucesiva muestra que la distribución de las fases activas en la superficie del catalizador es adecuada, debido a la buena actividad que presentaron. Mientras que los resultados obtenidos por reducibilidad del catalizador (TPR) muestran que la carga de los metales es ligeramente baja al valor nominal del catalizador.

- Respecto al agente oxidante

Al utilizar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) durante la reacción de oxidación se logra una mayor producción de sulfonas en los cuatro catalizadores, mientras que al utilizar TBHP solamente se alcanzan producciones del 23%, por lo que el H_2O_2 resultó mejor agente oxidante presente en la reacción de oxidación. Este resultado puede ser atribuido a que las condiciones en que se llevó a cabo la reacción de oxidación favorecen la descomposición del H_2O_2 en oxígeno reactivo y en consecuencia una mayor producción de sulfonas.

- Respecto a la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores

Todos los catalizadores presentan alta actividad catalítica, aunque los catalizadores reducidos presentan una mayor actividad respecto a los catalizadores oxidados. Por lo que las especies de V y W con un estado de oxidación menor a seis resultaron más activas.

Al variar la temperatura en la reacción de oxidación se ve afectada la producción de sulfonas ya que al disminuir la temperatura la descomposición del agente oxidante es baja, mientras que a altas temperaturas favorece su descomposición. Lo que se ve reflejada en los catalizadores 6VSI y 9VSU que a 30°C disminuye su actividad y en cuanto a los catalizadores 9VSI y 6VSU a la

misma temperatura es similar la producción de sulfonas que a 60 °C. Entonces se puede decir que este efecto también depende de la capacidad del catalizador para descomponer el agente oxidante.

Otro factor que influye en la reacción de oxidación es la cantidad de catalizador presente en la evaluación de la actividad catalítica, ya que se puede ver favorecida por el método de preparación de los catalizadores, la carga de la fase activa y sobre todo por la temperatura de la reacción.

Al hacer el análisis de los catalizadores monometálicos para determinar quién es el que promueve la actividad, se obtuvo que el vanadio es el más activo a diferencia del tungsteno ya que a diferente temperatura la evaluación de la actividad catalítica no se ve afectada. Mientras que el tungsteno presenta una actividad máxima del 50% a las mismas condiciones, además de que se puede corroborar con las pruebas del posible envejecimiento ya que los catalizadores con menor carga de vanadio presentan una disminución en la actividad después de algunos meses de su preparación a diferencia de los que tienen una mayor carga de vanadio no lo presentan. Esto puede atribuirse al tungsteno ya que la carga puede no ser del todo favorable en el catalizador ya que no puede formarse la monocapa.

REFERENCIAS

- [1] Babich, I.V. y Moulijn, J.A. Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* (2003), 82, 607-631.
- [2] Diario Oficial de la Federación, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Recuperado de: http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=2107972&fecha=30/01/2006
- [3] Otsuki S., Nonaka, T., Takashima, N., Weihua, Q., Ishihara, A., Imai, T. y Kabe, T. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & Fuels*, Vol.14, No.6 (2000), 1232-1239.
- [4] Cedeño, L., Gómez, H., Fraustro, A., Guerra, H., Cuevas, R. Oxidative desulfuration of synthetic diesel using supported catalysts. Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catalysis Today* (2008), 133-135, 244-254.
- [5] T Aida., D Yamamoto., M Iwata and K. Sakata “Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel” *Rev. Heteroatom Chem* (2000), 22, 241-256.
- [6] Wang D., Weihua Q., Amano H., Okata K., Ishihara A. and Kabe T. “Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tertbutyl hydroperoxide”. *Ap. Catal. A: Gral.* (2003), 253, 91-99.
- [7] Gomez B.H. and Cedeño C.L. “Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels”. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 3, A28, (2005). www.bepress.com/ijcre/vol3/A28.
- [8] Hulea V., Moreau P., “The Solvent effect in the sulfoxidation Ti-Containing zeolites as Catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (1996), 113, 499-505.

-
- [9] Gómez B.H., Cedeño C.L., Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofenicos del diesel. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol.5, No.3, (2006), 269-277.
- [10] Navarro A, J. F., Gómez B.H., Cedeño C.L., Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diesel y turbosina, con catalizadores de V₂O₅ soportados. Revista Mexicana de Ingeniería Química (2006), 5, 293-300.
- [11] Definición De Catálisis. Recuperado de: web.usal.es/~jmcsil/biblioteca/fisicoquímica/capítulo24/parte1.pdf
- [12] Carballo S. Luis M. Introducción a la catálisis heterogénea. Bogotá 2002. Págs 3-7, 313-322
- [13] Definición de Catalizador. Recuperado de <http://www.calidoscopio.com/calidoscopio/ecologia/quimica/catalizadores.pdf>
- [14] Preparación y caracterización de catalizadores soportados. Carrillo Fernando, Junio 2003.
- [15] H. Scott Fogler. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 4ta Ed. Pearson (2008). Págs 646-650.
- [16] S.S.E.H. Elnashaie and S.S. Elshishini. Modelling, simulation and optimization of industrial fixed bed catalytic reactors. Topics in chemical engineering Volume 7. Gordon and Breach Science Publishers S.A. (1993). Págs 398-400.
- [17] Butt B, John. Petersen E, Eugene. Activation, deactivation, and poisoning of catalysts. Academic press, Inc. (1988). Págs 3-18.
- [18] James J. Carberry. Chemical and catalytic reaction engineering. McGraw-Hill chemical engineering series (1976). Págs 394-396.
- [19] Walas. S.M., Cinética de Reacciones Químicas. Ed. Pueblo y Educación. La Habana Cuba 1979.

[20] Ciencia Libre. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA. Recuperado de:<http://cienciacatalisislibre.blogspot.mx/2010/12/reduccion-temperatura-programada.html>

[21] Microscopía electrónica de barrido. Recuperado de: http://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668321277/1242666559037/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Microscopia_de_Barrido_y_Analisis_por_Energia_Dispersiva_de_Rayos_X.htm

[22] Kellner R, J.M. Mermet, M. Otto, M. Valcarcel, H.M. Widmer, “Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science”, Wiley-VCH, Second Edition, Germany (2004).

[23] Harris Daniel C., Análisis Químico Cuantitativo, ESPAÑA. Editorial Reverté (2007).

[24] Skoog, D.A., West, D.M. Análisis Instrumental. Madrid: Mc Graw Hill (2001).

[25] Babich, I.V.; Mouling, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. Fuel. (2003), 82, 607-631.

[26] Gutiérrez, J. Pérez, I. Desulfuración de diesel mediante un proceso de oxidación- extracción usando catalizadores heterogéneos de tungsteno y peróxido de hidrógeno. XIX Simposio de Catálisis. (2004), 3916-3931.

[27] Ramírez V, L. F. Torres G, E. Gómez Q, R. y col. Desulfurization of diesel by oxidation-extraction scheme: Influence of the extraction solvent. Catalysis Today 98. (2004), 289-294.

[28] Hydrocarbon Engineering, reimpresión mayo (2007), www.e2env.com/HE.pdf

[29] Qian, E. W. Development of novel nonhydrogenation desulfurization process oxidative desulfurization of distillate. J.Jpn. Petrol. Inst. (2008), 51.14-31.

[30] Campos, M., J. M., Sanchez C, M.C., Perez P, P., Fierro, J.L.G.; Oxidative process of desulfurization of liquid fuels. J. Chem. Technol. Biotechnology. (2010), 85, 879-890.

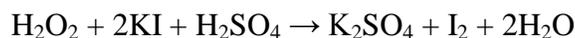
[31] Sundararaman, R., Ma, x., Song, C. Oxidative desulfurization of jet and diesel fuels using hydroperoxide generated in situ by catalytic air oxidation, *Ind, Eng. Chem. Res.* (2010),49, 5561-5568.

ANEXO A YODOMETRÍA

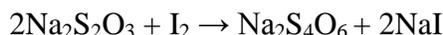
La yodometría se utiliza comúnmente para analizar la concentración de agente oxidante para un volumen conocido de la muestra, añadiendo una cantidad en exceso de yoduro que los agentes oxidan de yoduro a yodo.

Cuando se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante se requiere determinar la cantidad que está presente durante la reacción utilizando el método indirecto de yodometría.

Este método se llama indirecto debido a que primero se hace reaccionar el peróxido de hidrógeno con yoduro de potasio, en ácido sulfúrico.



El yodo formado reacciona con tiosulfato de sodio como lo indica la siguiente reacción



Al conocer la cantidad de tiosulfato de sodio gastada así como su concentración y tomando en consideración la relación estequiométrica (2:1), podemos conocer la cantidad de I_2 producido y ya que la relación estequiométrica de H_2O_2 a I_2 es (1:1) la cantidad generada de yodo corresponde a la cantidad de agente oxidante presente en la reacción.

El color de una solución de yodo antes de su punto de equivalencia no es suficientemente intenso para permitir una autoindicación por lo que se emplea un indicador siendo este el almidón porque forma un complejo de color azul intenso con el yodo. El almidón no es un indicador redox, porque responde específicamente a la presencia del yodo, no a un cambio de potencial.

La formación del complejo yodo-almidón depende de la temperatura, el color tiene una intensidad 10 veces menor que a 25°C. El almidón no debe añadirse antes si no inmediatamente del punto de equivalencia, de lo contrario algo del yodo tiende a seguir unido a las partículas de almidón después de alcanzar el punto de equivalencia.

Una disolución estable de tiosulfato de sodio se prepara disolviendo el reactivo en agua destilada recientemente hervida ya que el CO_2 disuelto acidifica la disolución. Estas se deben guardar en la

oscuridad, añadiendo 0.1 g de carbonato sódico por litro para mantener el pH en un valor óptimo para estabilizar la disolución.

Las soluciones para llevar a cabo la técnica de yodometría son las siguientes.

- Solución ácida (H_2SO_4) 1:20
- Yoduro de potasio (KI) 0.24 M
- Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.013 M
- Molibdato de amonio al 20%
- Almidón

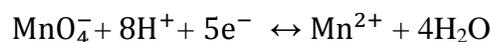
El procedimiento que se sigue para la determinación del consumo del agente oxidante (H_2O_2) es el siguiente:

1. Agregar 20 ml de H_2SO_4 (1:20) en un matraz Erlenmeyer junto con 2.5 ml de KI.
2. Tomar una muestra de 0.5 ml del disolvente presente en el reactor batch y adicinarla al matraz que contiene la solución ácida.
3. Adicionar al mismo matraz 3 gotas de molibdato de amonio al 20%
4. Titular el yodo formado en el matraz con una solución de tiosulfato de sodio hasta obtener un color amarillo pálido.
5. Adicionar almidón como indicador para determinar si se prosigue con la titulación es decir, si existe una coloración azul indica que se debe seguir adicionando tiosulfato de sodio hasta obtener su punto de equivalencia (solución clara libre de color alguno) para terminar así con la valoración del peróxido de hidrógeno.
6. Determinar la cantidad de agente oxidante que ha reaccionado para cada muestra tomada en el tiempo 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción de oxidación mediante la relación estequiométrica.

ANEXO B

PERMANGANOMETRÍA

El permanganato de potasio KMnO_4 es un oxidante fuerte de intenso color violeta. En soluciones fuertemente ácidas $\text{pH} \leq 1$ se reduce a Mn^{2+} incoloro.

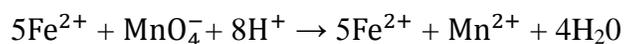
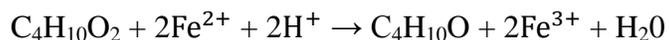


En las valoraciones en medio fuertemente ácido el KMnO_4 actúa de autoindicador, ya que el producto de la reacción Mn^{2+} es incoloro. Como punto final se toma la aparición de un tenue color rosa del exceso de MnO_4^-

El permanganato de potasio no es un patrón primario, porque siempre contiene trazas de MnO_2 . Además, el agua destilada contiene bastantes impurezas orgánicas para reducir algo de MnO_4^- recién disuelto a MnO_2 .

El sulfato ferroso amónico $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conocido también como sal de Mohr y el sulfato de etilendiamonio $\text{Fe}(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, son suficientemente puros para usarse como patrones en la mayoría de las aplicaciones.

Cuando se usa TBHP como agente oxidante y se requiere saber el consumo de éste para cada muestra tomada se realiza una valoración indirecta, partiendo de:



Lo cual significa que hay que tener una cantidad de Fe^{2+} en exceso estequiométrico, para realizar el seguimiento del TBHP durante la reacción de oxidación en el reactor batch, se necesita hacer una valoración indirecta ya que se hace reaccionar al TBHP con un exceso conocido de sal de Mohr (sulfato ferroso amoniacal) y el excedente de la sal de Mohr se valora con permanganato de potasio.

Los iones de Fe^{2+} provenientes de la sal de Mohr reaccionan de acuerdo a la relación estequiométrica 2:1 con el TBHP, esta reacción oxida al Fe^{2+} a Fe^{3+} . Debido a que existe un exceso de iones Fe^{2+} , este exceso es titulado con los iones permanganato oxidando el exceso de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Al conocer la concentración de la solución de KMnO_4 así como el volumen gastado y la concentración de la sal de Mohr, podemos conocer la cantidad de TBHP presente.

Soluciones necesarias para llevar a cabo la valoración

- Solución ácida 1:20
- Solución de sal de Mohr ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.0788 M*
- Permanganato de potasio (KMnO_4) 0.01009 M*

***Nota: las soluciones se preparan con solución ácida y los valores de las concentraciones de cada reactivo están calculados para obtener un gasto determinado de valorante de 10 ml aproximadamente.**

Titulación del TBHP

El procedimiento que se sigue para obtener el consumo del agente oxidante es:

1. Colocar en un matraz Erlenmeyer 10 ml de la solución de sal de Mohr
2. Tomar una alícuota de 0.5 ml del disolvente presente en el reactor batch y adicionarla al matraz
3. Determinar el exceso de hierro con la solución de permanganato de potasio hasta que la coloración cambie de incolora a rosada.
4. Determinar la cantidad de TBHP presente en la muestra por medio de la relación estequiométrica.

Esto se realiza para cada muestra tomada en el tiempo, 15, 30, 60 y 90 minutos de la reacción de oxidación.

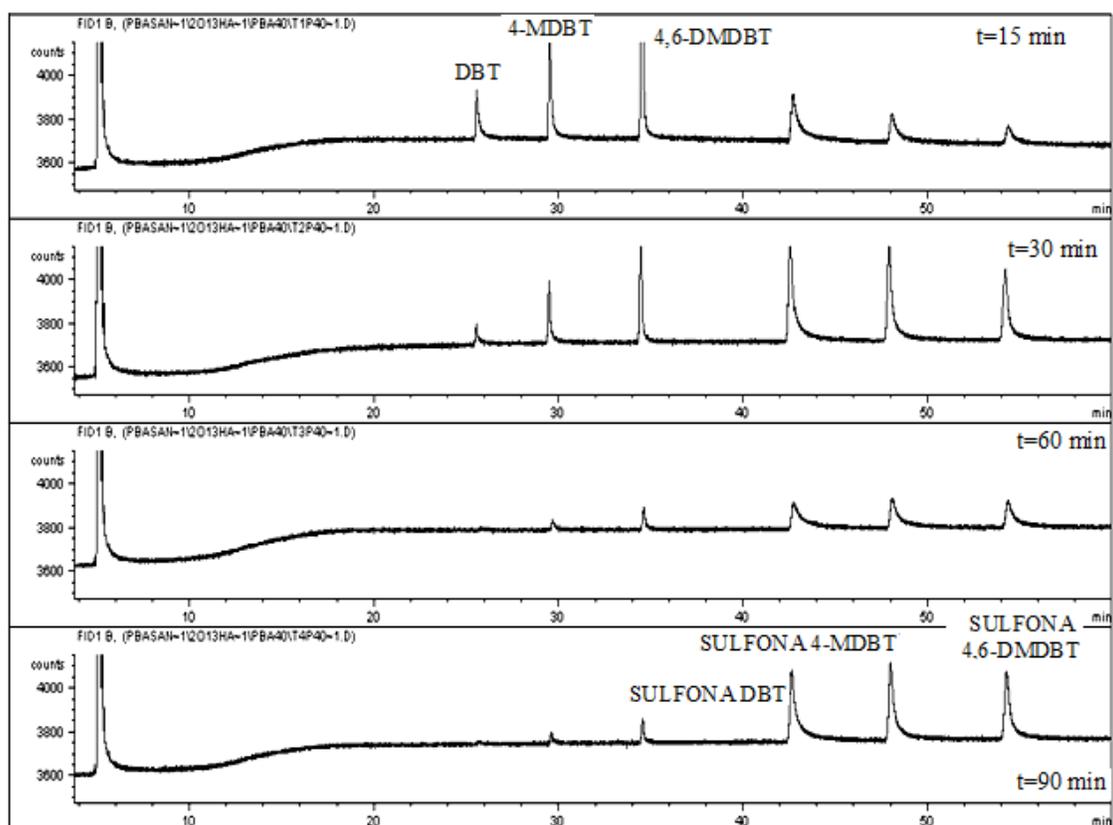
ANEXO C

DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS

CROMATÓGRAFO DE GASES

El análisis cromatográfico de los compuestos presentes en el diesel y en el disolvente se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases HP5890 series II, provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna capilar PONA (goma de metil silicona, 50 m x 0.2 mm x 0.5 μ m de grosor de película).

Con este equipo se observa el avance de la desulfuración oxidativa, proporcionando cromatogramas como el que se muestra a continuación.



Cromatograma de los compuestos órganoazufrados

En el cromatograma anterior es bastante apreciable que durante los primeros minutos de reacción los compuestos órganoazufrados únicamente son los que están presentes, conforme avanza el tiempo, estos van reaccionando para formar las sulfonas.

EQUIPO TPR

Se utiliza un equipo de reducción a temperatura programada (TPR) construido en la UNICAT, donde se hace circular por el catalizador una mezcla de gases H₂/Ar (30% H₂ V/V) a 25 cm³/min y presión atmosférica.

La cantidad de catalizador varía según si esta soportado o no, para un catalizador soportado se utiliza 0.25 g de muestra y para un catalizador puro se utiliza 0.1 g de muestra. El catalizador primero es reducido, para conseguirlo dicha muestra es calentada hasta 1000 °C a una velocidad de 10 °C/min con el flujo de H₂/Ar.

A lo largo de estos procesos un software registra el tiempo (minutos), la temperatura (°C) y la diferencia de conductividad de la mezcla, TDC (volt). Al graficar la TDC en función de la temperatura se obtiene una curva con uno o más puntos máximos que indican la temperatura de reducción de la especie activa del catalizador y el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de especie activa del catalizador reducido.

REACTOR BATCH

El reactor batch es un matraz Pyrex de 250 ml de tres bocas enchaquetado, está conectado a un sistema de calentamiento a temperatura constante y a un refrigerante por una de las bocas. De las dos bocas restantes del reactor, en una se tiene un termómetro y la otra sirve como puerto de muestreo. Dentro del reactor se mantiene una agitación constante con una parrilla magnética.

ANEXO D

CÁLCULO PARA OBTENER LA CANTIDAD DE MUESTRA QUE SE HA REDUCIDO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

Para obtener la cantidad de muestra que se ha reducido en el catalizador es necesario utilizar un factor de reducción, dicho factor se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

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

Donde:

mol H_2 = Moles de H_2 consumidos a partir de la reducción de 0.02g de V_2O_5 .

$\text{ATPR (V}_2\text{O}_5)$ = Área bajo la curva de la reducción de la muestra patrón V_2O_5 .

El área del V_2O_5 se obtiene a partir del siguiente termograma

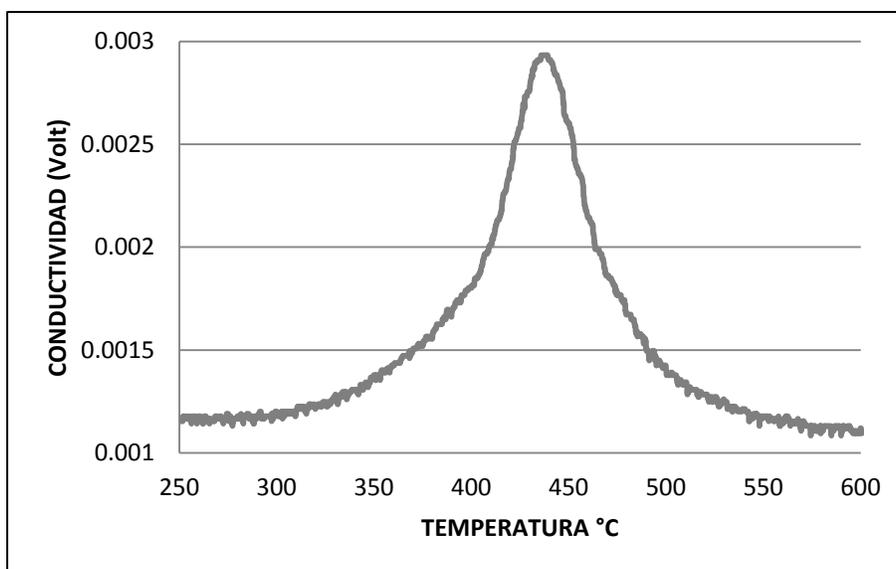


Gráfico de la reducción de la muestra patrón (V_2O_5 reactivo analítico).

El factor de reducción calculado es $= 1.5624 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2/\text{V } ^\circ\text{C}$

Este factor se multiplica por el área de reducción de los catalizadores preparados por ejemplo:

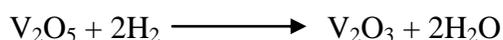
El área de reducción del catalizador 9VSI = 0.267 V °C para calcular los moles de H₂ reales consumidos:

Moles de H₂ reales = (Fred) (ATPR 9VSI)

$$= 1.5624 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 / \text{V } ^\circ\text{C} \times 0.267 \text{ V } ^\circ\text{C}$$

$$= 4.1716 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

Por la estequiometría de la reacción de reducción se conocen los moles de V₂O₅



Si 4.1716 x 10⁻⁴ mol H₂ entonces los moles de V₂O₅ son 2.0859 x 10⁻⁴ moles.

Con el peso molecular del V₂O₅ se obtienen los gramos = 0.0379 g de V₂O₅ reales

Como se conoce la cantidad total de la muestra reducida se relaciona esta cantidad con la del V₂O₅ de la siguiente manera:

$$\% \text{V}_2\text{O}_5 = \frac{g_{\text{V}_2\text{O}_5 \text{ REAL}}}{g_{\text{CATALIZADOR}}} \times 100 \times X_V$$

X_V = Fracción de vanadio en el V₂O₅ (0.5601 gV /g V₂O₅)

g_{CATALIZADOR} = Gramos de la muestra a reducir (0.25 g de catalizador)

Entonces tenemos que % V₂O₅ es:

(0.0379 g de V₂O₅ reales / 0.25 g de catalizador) x 100 = 15.16 g de V₂O₅ reales / g de catalizador.

(15.16 g de V₂O₅ reales / g de catalizador) x (0.5601 gV /g V₂O₅) = 8.5 g V/ g catalizador

En conclusión el catalizador 9VSI tiene soportado el 8.5% ≈ 9%

ANEXO E

ANTECEDENTES SOBRE LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA

La desulfuración oxidativa (ODS) complementa el proceso de hidrodesulfuración para la remoción de azufre en el diesel, por tal motivo se han desarrollado nuevos procesos que utilizan la desulfuración oxidativa como alternativa para la eliminación de compuestos azufrados en el diesel, los cuales son:

Proceso Lyondell

La tecnología que presenta Lyondell para procesar los compuestos azufrados a sulfonas requiere dos equivalentes de oxidante, en este caso propone a terbutil hidroperóxido (TBHP).

El proceso consiste en alimentar a un reactor de lecho empacado el combustible y el TBHP a temperaturas y presiones moderadas por debajo de 200°F y 100 psig. La oxidación ocurre por debajo de los 10 minutos, obteniéndose una conversión cuantitativa de tiofeno a sulfonas.

La extracción del solvente se hace mediante el uso de una torre de destilación y se recircula (el solvente sale por el domo de la torre y las sulfonas por los fondos). En una planta se tratan 16000 barriles por día de diesel con un contenido de azufre de 350-500 ppm, produciéndose de 50-100 barriles por día de sulfonas.

Proceso de desulfuración de ASR-2 de UniPure

El proceso "ASR-2" desarrollado por UniPure Corp. En cooperación con Texaco y Mustang Engineering. Es una alternativa para la ultra desulfuración de compuestos dibenzotiofenicos sustituidos sin consumo de hidrógeno.

Es un proceso de dos etapas. Las especies de azufre se oxidan a sulfonas usando un soporte oxidante en la fase acuosa con un catalizador líquido. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y temperaturas menores a 250 °F.

Esta reacción consume cantidades insignificantes de oxidante, la conversión de los compuestos de azufre ocurre a los 5 minutos de tiempo de residencia en el reactor.

El producto final es diesel con 5 ppm de azufre, las sulfonas recuperadas pueden ser procesadas en la coquizadora, también pueden tener un valor petroquímico potencial como surfactantes.

A tan solo unas décadas de haber sido desarrollada, la desulfuración oxidativa comprende un proceso cuyo único fin es la disminución de las cantidades de azufre de los combustibles. Dado que es una tecnología relativamente nueva, aún existe la búsqueda de un mejor oxidante, un mejor catalizador y un mejor solvente de extracción.

Durante los 90 comenzaron a surgir trabajos proponiendo a la ODS como un proceso industrial, compañías como PetroStar y UniPure desarrollaron procesos en donde para remover el azufre del diesel, se utilizó la oxidación y una posterior extracción líquido-líquido. La variante al proceso utilizada por SulphCo es que para llevar a cabo la oxidación, se recurre a la energía ultrasónica y para remover los compuestos oxidados se utilizan la adsorción [25].

En el 2003 se publica un trabajo en donde se realiza la desulfuración oxidativa con varios catalizadores, entre ellos pentóxido de vanadio soportado en alúmina, que resultó no ser el catalizador con el mejor desempeño catalítico [6].

En el 2004 [27], estudiaron la desulfuración de PEMEX diesel con 320 ppm de azufre mediante el uso de catalizadores heterogéneos de tungsteno (<25%), soportados sobre alúmina, sílice y titania. Las condiciones de reacción fueron diesel: H₂O₂: disolvente: catalizador = 89:1:95:5 a 333 K (60 °C) durante una hora. Se encontró que la actividad catalítica de los materiales a base de tungsteno depende mucho del precursor y de los soportes utilizados en la preparación. También se encontró que a menor pH en la disolución con los precursores de las sales de tungsteno hay mayor actividad catalítica. Por otra parte se observó que la reacción de oxidación procede solamente en la presencia de disolventes altamente polares. Los autores concluyeron que los catalizadores a base de tungsteno sintetizados presentan buena actividad para la oxidación de los compuestos modelo con o sin impedimento estérico y mediante este proceso con catalizadores de tungsteno y peróxido de hidrógeno como oxidante se logra eliminar el 60% de azufre total.

Ramírez Verduzco y col, [28], trabajaron en la desulfuración del diesel mexicano mediante el proceso de oxidación-extracción, usando peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30% en un sistema heterogéneo de tungsteno/zirconia (WO_x /ZrO₂). La extracción se realizó utilizando cuatro solventes polares. Ellos obtuvieron que de un diesel con 320 ppm de azufre, logran reducirlo a 15

ppm, concluyendo que el acetonitrilo como solvente y el WO_x/ZrO_2 como catalizador son los más apropiados para dicho proceso, ya que la diferencia electronegativa entre el heteroátomo del oxígeno y del nitrógeno en el solvente podría ser un aspecto muy importante para mejorar la eficacia en el retiro de azufre.

La Hydrocarbon Engineering 2007 [29], publicó un artículo donde se expusieron las principales razones por lo cual la ODS no se había vuelto comercialmente importante, una de ellas que se tenía que superar la experiencia y costos de la HDS, además que la ODS se convertiría en una alternativa atractiva en cuanto al costo de hidrógeno. Se compararon estos procesos y sus costos proponiendo a la ODS como complemento e incluso sustituto de la HDS, sin embargo a la ODS aún le falta el escalamiento industrial y la comercialización. En la misma publicación se mencionan los beneficios de usar la ODS, como sus condiciones de temperatura y presión y que los inicios de la ODS datan de patentes publicadas antes de 1932 por compañías como Shell Oil, Gulf Oil, ESSO, BP y TEXACO.

En el 2008 el trabajo de Quian, E. [30] reúne algunos de los estudios respecto a la ODS, mostrando la reactividad de varios compuestos azufrados, la oxidación con diferentes oxidantes, la oxidación de compuestos nitrogenados también presentes en los combustibles, el mecanismo de oxidación de los compuestos azufrados con diferentes oxidantes y la oxidación de diferentes tipos de combustibles. En el mismo trabajo se conjuntó la información sobre la extracción utilizando diferentes solventes y aplicada a diferentes combustibles, denotando el efecto de la polaridad de los solventes.

Recientemente se han hecho otras publicaciones en donde se resumen las etapas de la ODS y los componentes importantes de cada una (oxidante, solvente de extracción y catalizadores), resaltando también los retos relativos al proceso por resolver [31]. Otros trabajos pretenden eliminar la necesidad de manejo y almacenamiento del oxidante generándolo in situ [32].

ANEXO F

CURVAS DE CALIBRACIÓN

Para determinar la concentración de los productos obtenidos de la reacción de desulfuración oxidativa (ODS) respecto a la señal emitida del análisis cromatográfico (conteos), se utilizaron las curvas de calibración obtenidas a partir de disoluciones de 1, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 gramos de DBT por litro de acetonitrilo y decano y disoluciones de 1, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 de DBTO₂ por litro de acetonitrilo.

Nota: Estas pruebas fueron realizadas en el laboratorio 225 de la UNICAT de la facultad de química, conjunto D por el compañero Dinorin Calderon Hugo.

Para cada una de las disoluciones, se realizaron tres mediciones en el cromatógrafo de gases de los cuales se obtuvieron los siguientes datos:

Tabla 1. Disoluciones de DBT en Acetonitrilo.

Concentración (g/L)	Concentración (mmol/L)	Conteos		
		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	5.435	10580.80	10930.90	11403.20
0.8	4.348	7570.90	9534.02	9724.24
0.6	3.261	5875.91	5814.53	6104.80
0.4	2.174	3707.68	4780.09	4827.81
0.2	1.087	1410.31	2425.21	-----
0	0.000	0.00	0.00	0.00

Tabla 2. Disoluciones de DBT en Decano

Concentración (g/L)	Concentración (mmol/L)	Conteos			
		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
1	5.435	15369.30	12600.80	16048.90	14599.20
0.8	4.348	11392.50	9891.09	11509.20	11325.80
0.6	3.261	9022.48	8464.56	8447.37	8974.36
0.4	2.174	5823.04	6234.39	6530.52	5922.43
0.2	1.087	3938.99	4319.90	3734.88	4109.74
0	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 3. Disoluciones de DBTO₂ en Acetonitrilo

Concentración (g/L)	Concentración (mmol/L)	Conteos			
		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
1	4.630	9617.30	11160.40	10277.30	7979.29
0.8	3.704	7851.12	8057.54	8240.97	6113.72
0.6	2.778	6152.37	6863.56	6718.13	4931.92
0.4	1.852	4990.53	5735.05	5408.61	2915.38
0.2	0.926	2201.66	2607.72	1840.46	1424.79
0	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00

A partir de estos datos, se realizó un análisis de acuerdo al número de conteos para determinar la incertidumbre y verificar si es factible el análisis experimental. Una vez realizado lo anterior, se obtuvieron las siguientes gráficas de calibración y dentro de las cuales se encuentran las ecuaciones correspondientes.

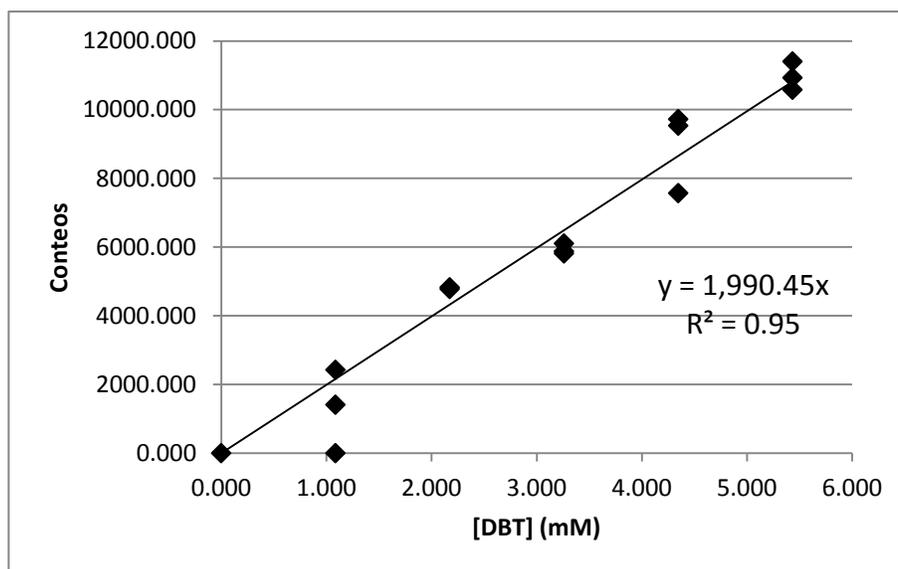


Gráfico 1. Curva de calibración para las disoluciones de DBT en Acetonitrilo

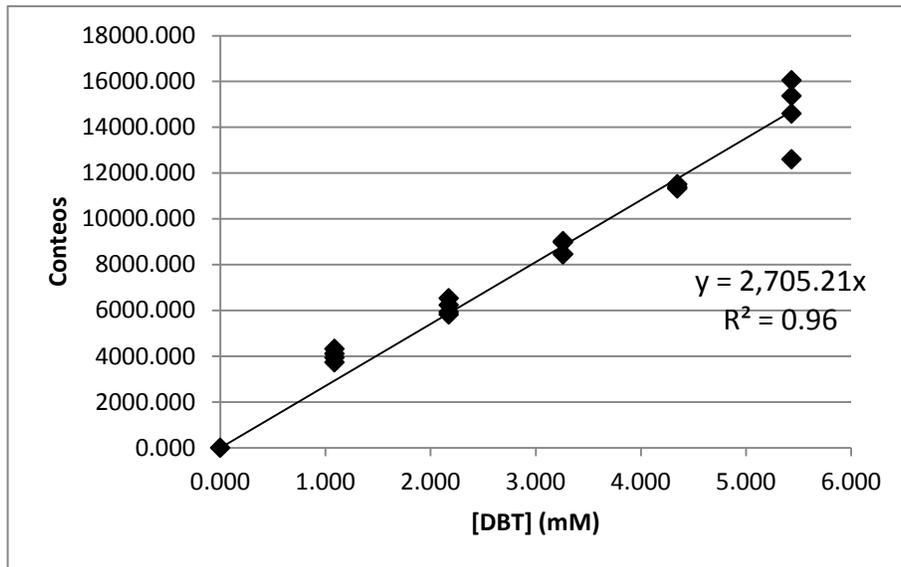


Gráfico 2. Curva de calibración para las disoluciones de DBT en Decano

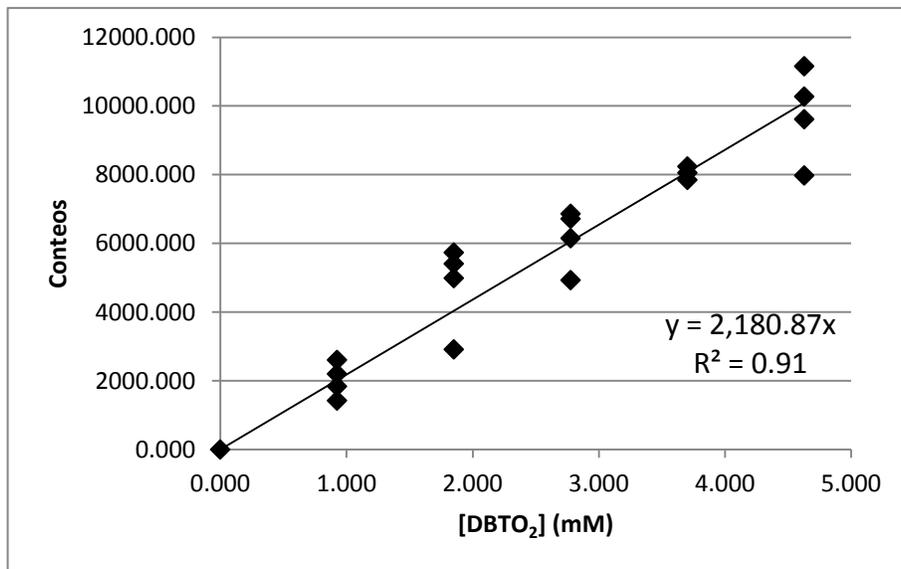


Gráfico 3. Curva de calibración para las disoluciones de DBTO₂ en Acetonitrilo.