



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL EFECTO DE PRESIÓN Y TEMPERATURA SOBRE LA
ODS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

ALAN ENRIQUE RAMÍREZ VEGA

MÉXICO, D.F.

AÑO 2015





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROFESOR: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

VOCAL: PROFESOR: LUIS CEDEÑO CAERO

SECRETARIO: PROFESORA: MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA

1er. SUPLENTE: PROFESOR: JUAN ARTURO MENDOZA NIETO

2° SUPLENTE: PROFESORA: SUSANA DIANA PERALTA MIRANDA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

Dr. LUIS CEDEÑO CAERO

SUSTENTANTE:

ALAN ENRIQUE RAMÍREZ VEGA

ÍNDICE

CAPÍTULO 1		

1	Introducción	1
1.1	Objetivos	4
CAPÍTULO 2		

2	Marco teórico	5
2.1	El petróleo	5
2.2	Contaminación atmosférica	9
2.2.1	Efectos sobre la salud	9
2.3	Catalizadores	11
2.3.1	Características	11
2.3.2	Desactivación	12
2.3.3	Desarrollo de un catalizador	14
2.3.4	Catalizadores Bimetálicos	15
2.4	Hidrodeshulfuración	16
2.5	Oxidodeshulfuración (ODS)	17
CAPÍTULO 3		

3	Desarrollo experimental	19
3.1	Síntesis de los catalizadores	19
3.2	Caracterización de los catalizadores	22
3.3	Pruebas de actividad	23
3.3.1	Pruebas a presión atmosférica	24
3.3.2	Pruebas a diferentes presiones	25
CAPÍTULO 4		

4	Resultados y discusión	26
4.1	Caracterización de los catalizadores	26
4.1.1	Microscopía electrónica de barrido	26
4.1.2	Reducción a temperatura programada	28
4.2	Evaluación de actividad catalítica	30
4.2.1	Reacciones con catalizadores oxidados a 60°C	30
4.2.2	Reacciones con catalizadores reducidos a 60°C	33
4.2.3	Reacciones con catalizadores oxidados y reducidos a 30°C	38
4.2.4	Reacciones con catalizadores oxidados a 0°C	41
4.2.5	Reacciones a diferentes temperaturas y diferentes presiones	44

4.3	Evaluación del agente oxidante	54
4.3.1	Evaluación del agente oxidante con catalizadores oxidados a 60°C	54
4.3.2	Evaluación del agente oxidante con catalizadores reducidos a 60°C	55
4.3.3	Evaluación del agente oxidante con catalizadores oxidados a diferentes temperaturas	57
4.3.4	Evaluación del agente oxidante con catalizadores oxidados a diferentes temperaturas y presiones	59
4.4	Evaluación de productos en la reacción de oxidodesulfuración	61
4.5	Resumen	63
	Conclusiones	64

	Referencias	66

	Anexo	69

I	Preparación de Na ₂ S ₂ O ₃	69
II	Preparación de mezcla reactiva	70
III	Preparación del catalizador	71
IV	Termograma	72
V	Líquido expandido	75
VI	Pasos para calcular la conversión de DBT's	76
VII	Propiedades fisicoquímicas de las sustancias	78

Índice de tablas

Capítulo 1

Capítulo 2

2.1 Capacidad de proceso en refinerías ... 7

Capítulo 3

Capítulo 4

4.1 Composición (% peso) de catalizadores obtenido por SEM-EDX ... 27

4.2 Resultados de caracterización reducción a temperatura programada ... 29

4.3 Conversión y producción de compuestos organoazufrados con catalizadores oxidados a 60°C ... 33

4.4 Conversión y producción de compuestos organoazufrados con catalizadores oxidados y reducidos a 60°C ... 38

4.5 Conversión y producción de compuestos organoazufrados con catalizadores oxidados a 30°C ... 40

4.6 Resultados de reacciones con catalizadores reducidos a 30°C ... 41

4.7 Conversión y producción de compuestos organoazufrados con catalizadores oxidados a 0°C ... 43

4.8 $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ entre catalizador oxidado y reducido a 60°C ... 62

4.9 $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ a diferentes temperaturas ... 62

4.10 $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ a diferentes presiones ... 63

Anexo

5.1 Componentes de la mezcla reactiva ... 70

5.2 Área obtenida ... 76

5.3 Normalización de datos ... 77

5.4 Propiedades fisicoquímicas de DBT's ... 79

Índice de figuras

Capítulo 1

Capítulo 2

2.1	Esquema general de proceso de refinación	...	8
2.2	Efectos de contaminantes en la salud humana	...	10
2.3	Pirámide de características para el desarrollo de un catalizador	...	14
2.4	Reacción de oxidación de los DBT's	...	18

Capítulo 3

3.1	Catalizador oxidado	...	20
3.2	Preparación del catalizador	...	21
3.3	Cromatógrafo de gases	...	23
3.4	Reactor por lotes	...	3.4
3.5	Sistema presurizado	...	3.5

Capítulo 4

4.1	Mapeo elemental de O, Al, V y W del catalizador W10V5	...	27
4.2	Termograma de catalizadores W10 con diferente carga de vanadio	...	28

Condiciones de operación: 60°C y presión atmosférica

4.3	Conversión de DBT's con W40V1(—) y W7V16 (- - -) (6/1 H ₂ O ₂ /DBT's inicial)	...	30
4.4	Conversión de DBT's con W9 (—) y V9 (- - -) (6/1 H ₂ O ₂ /DBT's inicial)	...	31
4.5	Conversión de DBT's con W10V5 (—) y W8V5 (- - -) con adiciones de H ₂ O ₂	...	32
4.6	Conversión de DBT's con W10V10 (—) y W10V3 (- - -) con adiciones de H ₂ O ₂	...	32
4.7	Conversión de DBT's con W40V1 (—) y RW40V1 (- - -) (6/1 H ₂ O ₂ /DBT's inicial)	...	34
4.8	Conversión de DBT's con W7V16 (—) y RW7V16 (- - -) (6/1 H ₂ O ₂ /DBT's inicial)	...	35
4.9	Conversión de DBT's con W9 (—) y RW9 (- - -) (6/1 H ₂ O ₂ /DBT's inicial)	...	35
4.10	Conversión de DBT's con V9 (—) y RV9 (- - -) (6/1 H ₂ O ₂ /DBT's inicial)	...	36
4.11	Conversión de DBT's con W8V5 (—) y RW8V5 (- - -) (6/1 H ₂ O ₂ /DBT's inicial)	...	36

4.12	<u>Conversión de DBT's con W10V5 (—) y RW10V5 (- - -) con adiciones de H₂O₂</u>	...	37
------	---	-----	----

Condiciones de operación: 30°C y presión atmosférica

4.13	Conversión de DBT's con W40V1 (6/1 H ₂ O ₂ /DBT's inicial)	...	39
4.14	Conversión de DBT's con W10V5 (—) y W8V5 (- - -) (6/1 H ₂ O ₂ /DBT's inicial)	...	39
4.15	<u>Conversión de DBT's con W10V10 (—) y W10V3 (- - -) (6/1 H₂O₂/DBT's inicial)</u>	...	40

Condiciones de operación: 0°C y presión atmosférica

4.16	Conversión de DBT's con W10V5 (6/1 H ₂ O ₂ /DBT's inicial)	...	42
4.17	<u>Conversión de DBT's con W10V10 (6/1 H₂O₂/DBT's inicial)</u>	...	42
4.18	Conversión de 4-6 DMDBT con W10V5 a diferentes temperaturas	...	43
4.19	Conversión de 4-6 DMDBT con W10V10 a diferentes temperaturas	...	44
4.20	Resultados de la reacción a 60°C y 12 atmósferas de presión con adiciones de H ₂ O ₂ usando W10V10	...	45
4.21	Resultados de la reacción a 60°C y 24 atmósferas de presión con adiciones de H ₂ O ₂ usando W10V10	...	46
4.22	Resultados de la reacción a 60°C y 48 atmósferas de presión con adiciones de H ₂ O ₂ usando W10V10	...	46
4.23	Resultados de la reacción a 30°C y 12 atmósferas de presión usando W10V10	...	47
4.24	Resultados de la reacción a 30°C y 24 atmósferas de presión usando W10V10	...	48
4.25	Resultados de la reacción a 30°C y 48 atmósferas de presión usando W10V10	...	48
4.26	Conversiones de 4-6 DMDBT a 60°C y diferentes atmosferas de presión	...	49
4.27	Conversiones de 4-6 DMDBT a 30°C y diferentes atmósferas de presión	...	49
4.28	Efecto de presión y temperatura en la conversión de DBT	...	51
4.29	Efecto de presión y temperatura en la conversión de 4-MDBT	...	52
4.30	Efecto de presión y temperatura en la conversión de 4-6 DMDBT	...	53
4.31	Descomposición de H ₂ O ₂ a 60°C con catalizadores en mayor proporción de tungsteno	...	54
4.32	Descomposición de H ₂ O ₂ a 60°C con catalizadores en mayor proporción de vanadio	...	55
4.33	Descomposición de H ₂ O ₂ a 60°C con catalizadores en mayor proporción de tungsteno reducido	...	56

4.34	Descomposición de H ₂ O ₂ a 60°C con catalizadores en mayor proporción de vanadio reducido	...	56
4.35	Descomposición de H ₂ O ₂ a 60°C con adiciones sucesivas	...	57
4.36	Descomposición de H ₂ O ₂ a 30°C	...	58
4.37	Descomposición de H ₂ O ₂ a 0°C	...	58
4.38	Descomposición de peróxido de hidrógeno a diferentes presiones a 60°C	...	60
4.39	Descomposición de peróxido de hidrógeno a 30°C y diferentes presiones	...	60

Anexo

5.1	Termograma de óxido de plata	...	72
5.2	Termograma del catalizador W10V3	...	73
5.3	Acetonitrilo con dióxido de carbono	...	75
5.4	Cromatograma de los DBT's y DBTO ₂ 's	...	76
5.5	Seguimiento de una reacción en el cromatógrafo	...	77

Abreviaturas

DBT	Dibenzotiofeno
ODS	Oxidodesulfuration (Desulfuración oxidativa)
°API	American Petroleum Institute
HDS	Hidrodesulfuration (Hidrodesulfuración)
ppm	Partes por millón
SEM	Scanning Electron Microscopes
EDX	Energy Dispersive X-ray
TPR	Temperature Programmed Reduction
FCC	Fluid Catalytic Cracking (descomposición catalítica fluidizada)
TPR	Temperature Programmed Reduction (reducción a temperatura programada)
TAME	Ter-Amil-Metil-Eter
MTBE	Ter-Butil-Eter
GLP	Gas Licuado de Petróleo
COV's	Compuestos Orgánicos Volátiles
FID	Flame Ionization detector (detector de ionización de flama)
GXL	Gas Expanded Liquid
CXL	Carbón Expanded Liquid
BET	Brunauer-Emmett-Teller



Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La segunda revolución industrial marcó el inicio del uso de nuevas formas de energía como el gas y el petróleo. Desde ese entonces, el uso de los derivados del petróleo ha sido la base fundamental para el desarrollo de nuestra civilización.

En México, cerca del 88 (%) de la energía primaria que se consume proviene del petróleo la cual llega a nosotros cada día en una gran variedad de formas. Es la principal fuente de insumos para generar energía eléctrica, permite la producción de combustibles para los sectores de transporte e industrial. Además, es materia prima de una gran cantidad de productos como telas, medicinas o variados objetos de plástico [Inegi, 2014].

El petróleo extraído en México se puede clasificar como: Olmeca, Itsmo y Maya. Donde el crudo denominado olmeca es el más ligero y el maya el más pesado, esto debido a la densidad °API y la cantidad de azufre (%) peso contenido [IMP, 2013]. De acuerdo a cifras estimadas por la secretaría de energía de las reservas petrolíferas de nuestro país, el 61 (%) corresponde a petróleo pesado (Maya), el 27.9 (%) corresponde a petróleo ligero (Itsmo) y el 11.1 (%) corresponde al petróleo superligero (Olmeca). [Sener, 2012]

El tener combustibles cada vez más pesados, involucra apreciables problemas de contaminación, uno de ellos es la producción de emisiones sulfurosas a la atmósfera, ya que el petróleo tiene una fracción relativamente pesada que contiene una gran cantidad de compuestos azufrados y nitrogenados. Estos, al ser quemados, liberan dióxido de azufre y diversos óxidos de nitrógeno. Para disminuir la descarga de contaminantes por esta combustión existen dos tendencias: las medidas preventivas y las medidas correctivas. Las medidas correctivas involucran el tratamiento de los efluentes que salen de chimeneas y de escapes de los automotores por medio de convertidores catalíticos. Los tratamientos preventivos involucran la remoción de los precursores de los



contaminantes durante el proceso de elaboración de los combustibles en las refinerías de petróleo.

Los tratamientos preventivos nos dan razones para remover del petróleo compuestos de azufre: la reducción de corrosión durante el procesamiento posterior de las fracciones tratadas; control y disminución de emisiones a la atmósfera; en el caso de la gasolina, se aumenta la estabilidad de color y la resistencia a la formación de gomas, y se incrementa el número de octano; para querosinas, se disminuyen los depósitos indeseables y humos; para gasóleos, se mejora su estabilidad [Aviles y col.].

En México las emisiones de azufre a la atmósfera está controlado esencialmente por tres normas: La NOM-022-SSA1-2010 la cual establece los niveles límites permisibles de concentración de dióxido de azufre en el aire para la protección de la salud humana. La NOM-085-SEMARNAT-2011 establece los niveles máximos permisibles de emisión de humo, partículas, monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno de los equipos de combustión de calentamiento indirecto que utilizan combustibles convencionales o sus mezclas. Y la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país, restringiendo el contenido de azufre para el diésel de menos de 15 ppm.

Estas medidas representan un desafío para la industria de refinación petrolera, debido a que la cantidad de azufre contenido en el petróleo va en aumento y los requerimientos dados por estas y otras normas internacionales son cada vez más estrictos.

Actualmente el método más usado para la remoción de azufre es la hidrodesulfuración (HDS) que opera a temperaturas altas (270 – 400 °C) y presiones de 50 a 150 atm. Mediante la hidrodesulfuración, lograr concentraciones menores de 15 ppm de azufre, implicaría trabajar en condiciones más drásticas de presión y temperatura e implementar catalizadores más activos pero además se



corre el riesgo de la aparición de reacciones secundarias tales como: la hidrogenación y el fraccionamiento.

Con el paso del tiempo, se han desarrollado técnicas complementarias al proceso de HDS para eliminar los compuestos de azufre que son difíciles de remover. De esta manera la desulfuración oxidativa (ODS) ha tomado importancia en el tratamiento de los derivados del petróleo.

La desulfuración oxidativa es un tratamiento posterior a la HDS convencional para llegar a una desulfuración profunda debido a que los compuestos refractarios en HDS son reactivos en la ODS. Las condiciones del proceso son menos severas que en la HDS, manejando temperaturas menores de 100 °C y presión atmosférica. El fundamento de este proceso se basa en la oxidación de compuestos organoazufrados para producir sulfóxidos y posteriormente sulfonas, las cuales pueden separarse por medio de extracción con un disolvente. [Ismagilov y col., 2011].

Puesto que la extracción y oxidación en la ODS dependen de tipo de disolvente y del oxidante ocupado. El peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más utilizado en la ODS, pero su almacenamiento es uno de los principales problemas del proceso. Por consiguiente, en el presente trabajo se desea llevar a cabo la reacción de oxidodesulfuración a condiciones que favorecen la síntesis directa de H_2O_2 que a su vez son adversas a las condiciones de oxidodesulfuración, es decir, a bajas temperaturas (<30°C) y altas presiones (24-48 atm) [Voloshin y col., 2007], con el objetivo de posteriormente poder generar peróxido de hidrógeno en el mismo reactor en el cual se realiza la oxidodesulfuración.

Para ello, se prepararán catalizadores bimetálicos de tungsteno y vanadio, los cuales han mostrado gran actividad a condiciones normales de la reacción ODS (60°C y presión atmosférica) [Santiago, 2014]. Los catalizadores serán probados a distintas condiciones de operación variando temperaturas y posteriormente presiones teniendo como finalidad realizar la reacción de ODS a condiciones similares a las cuales se pueda generar peróxido de hidrogeno dentro del mismo



reactor y por consiguiente disminuir riesgos de operación generados por el uso de peróxido de hidrógeno.

Objetivos

Generales

- Preparar un catalizador capaz de llevar a cabo la reacción de oxidodesulfuración a temperaturas menores de 60°C.
- Realizar la reacción de oxidodesulfuración a altas presiones [12 – 48 atm] y bajas temperaturas (30 - 0 °C).

Particulares

- Sintetizar catalizadores bimetálicos con diferente concentración de vanadio y tungsteno soportados en alúmina por la técnica de impregnación incipiente.
- Caracterizar los catalizadores con técnicas como: microscopía electrónica de barrido (SEM), energía dispersa de rayos X (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 fases.
- Evaluar la actividad de catalizadores monometálicos (de W o V soportados en alúmina) para determinar su contribución en los catalizadores bimetálicos.
- Evaluar la descomposición de peróxido de hidrógeno en la ODS a diferentes condiciones de trabajo.



Capítulo 2

Marco teórico

Este capítulo hace una breve descripción de los factores involucrados que han llevado a la búsqueda de nuevos métodos de desulfuración ya sea por las características de la materia prima, las nuevas regulaciones ambientales, la necesidad de un procedimiento alternativo al convencional o una mejora en las características de los catalizadores.

2.1 El petróleo

Según cita el diccionario de la Real Academia de la Lengua Española, el petróleo es un líquido natural oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla de hidrocarburos, que se extrae de lechos geológicos continentales o marítimos. Todos los tipos de petróleo están constituidos por una mezcla en la que coexisten compuestos sólidos, líquidos y gaseosos, especialmente del tipo *alcanos y aromáticos pesados*. También suele contener pequeñas cantidades de compuestos de nitrógeno, azufre, oxígeno y elementos metálicos en muy pequeña cantidad (trazas). El aspecto del petróleo puede ser el de un líquido de *color que varía desde el amarillo pardo hasta el negro*.

El petróleo crudo no tiene uso; es por eso que se somete a un proceso de conversión de energía primaria a secundaria denominado refinación. Se conoce como refinación al conjunto de procesos que se aplican al petróleo crudo con la finalidad de separar sus componentes útiles y, además adecuar sus características a las necesidades de la sociedad, en cuanto a productos terminados.

Una refinería es un centro de trabajo donde el petróleo crudo se transforma en sus derivados. La industria de refinación de petróleo encierra una serie de procesos físicos y químicos a los que se somete el petróleo crudo para obtener de él por destilación y transformación química, los diversos hidrocarburos o las familias de hidrocarburos.



Los principales procesos de refinación del petróleo son:

- *Destilación atmosférica:* Consiste en la separación de la mezcla de hidrocarburos líquidos en componentes más específicos, mediante la aplicación de calor hasta lograr vaporizar cada componente, aprovechando que cada uno de ellos posee diferente punto de ebullición.
- *Destilación al vacío:* Es un proceso intermedio para extraer, del residuo atmosférico, el gasóleo usado como carga a las plantas de desintegración catalítica FCC, así como las fracciones para elaboración de aceites lubricantes.
- *Desintegración catalítica:* Proceso que consiste en descomponer las moléculas de hidrocarburos más grandes, pesadas o complejas, en moléculas más ligeras y simples. Se lleva a cabo mediante la aplicación de calor y presión y, mediante el uso de catalizadores. La utilización de este proceso permite incrementar el rendimiento de gasolina y de otros productos importantes que tienen aplicaciones diversas en la industria del petróleo.
- *Hidrotratamiento:* Proceso cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los petrolíferos, además de eliminar los componentes contaminantes que contienen, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430 °C a presiones que varían de 50 a 150 atm, en presencia de catalizadores diversos.
- *Reducción de viscosidad:* Proceso empleado en la refinación de petróleo para obtener hidrocarburos de bajo peso molecular tales como gases, gasolina, gasóleos y residuo de baja viscosidad, a partir de residuos de vacío de alta viscosidad.
- *Coquización:* Equipo instalado en una línea de conducción de gas para incrementar la presión y garantizar el flujo de fluido a través de la tubería.
- *Alquilación:* Los procesos de alquilación comprenden la combinación de una olefina con un hidrocarburo parafínico o aromático, en presencia de un catalizador. El proceso involucra la unión de propileno o butilenos con



isobutano, en presencia de ácido fluorhídrico o sulfúrico como catalizador, para formar una isoparafina denominada alquilado ligero.

- *Reformación*: Proceso que mejora la calidad antidetonante de fracciones de la gasolina modificando la estructura molecular. Cuando se lleva a efecto mediante calor, se le conoce como reformación térmica y como reformación catalítica, cuando se le asiste mediante un catalizador.
- *Isomerización*: Proceso mediante el cual se altera el arreglo fundamental de los átomos de una molécula sin adherir o sustraer nada de la molécula original.
- *TAME y MTBE*: Oxigenantes que se utilizan como aditivo para incrementar el octanaje en la gasolina, y su utilización depende de la legislación (ambiental) con relación a la composición y calidad de las gasolinas.

En la tabla 2.1 se observa la capacidad de procesamiento de petróleo por planta en México del año 1998 hasta el 2013, donde se puede observar que después del proceso de destilación atmosférica, el hidrotratamiento ha ganado importancia en la capacidad del proceso de petróleo.

Tabla 2.1 Capacidad de proceso en refinerías

Capacidad de proceso en refinerías, miles de barriles diarios									
	1998	1999	2000	2003	2005	2006	2007	2008	2013
Destilación atmosférica	1525	1525	1559	1542	1544	1545	1546	1547	1690
Destilación al vacío	757	757	775	768	768	754	754	754	754
Desintegración	368	368	375	396	375	381	381	381	423
Reducción de viscosidad	141	141	141	141	141	91	91	91	91
Reformación de naftas	226	226	269	301	301	279	279	279	279
Hidrotratamiento	748	748	808	987	987	926	926	926	1067
Alquilación e isomerización	106	106	139	144	144	152	152	128	142
Coquización	-	-	-	100	100	100	100	100	156

[Secretaría de energía, Perspectiva del petróleo crudo, 2014]



En la figura 2.1 se muestra de manera general los principales procesos de refinación de petróleo, donde posterior al hidrotratamiento se puede ubicar la oxidodesulfuración.

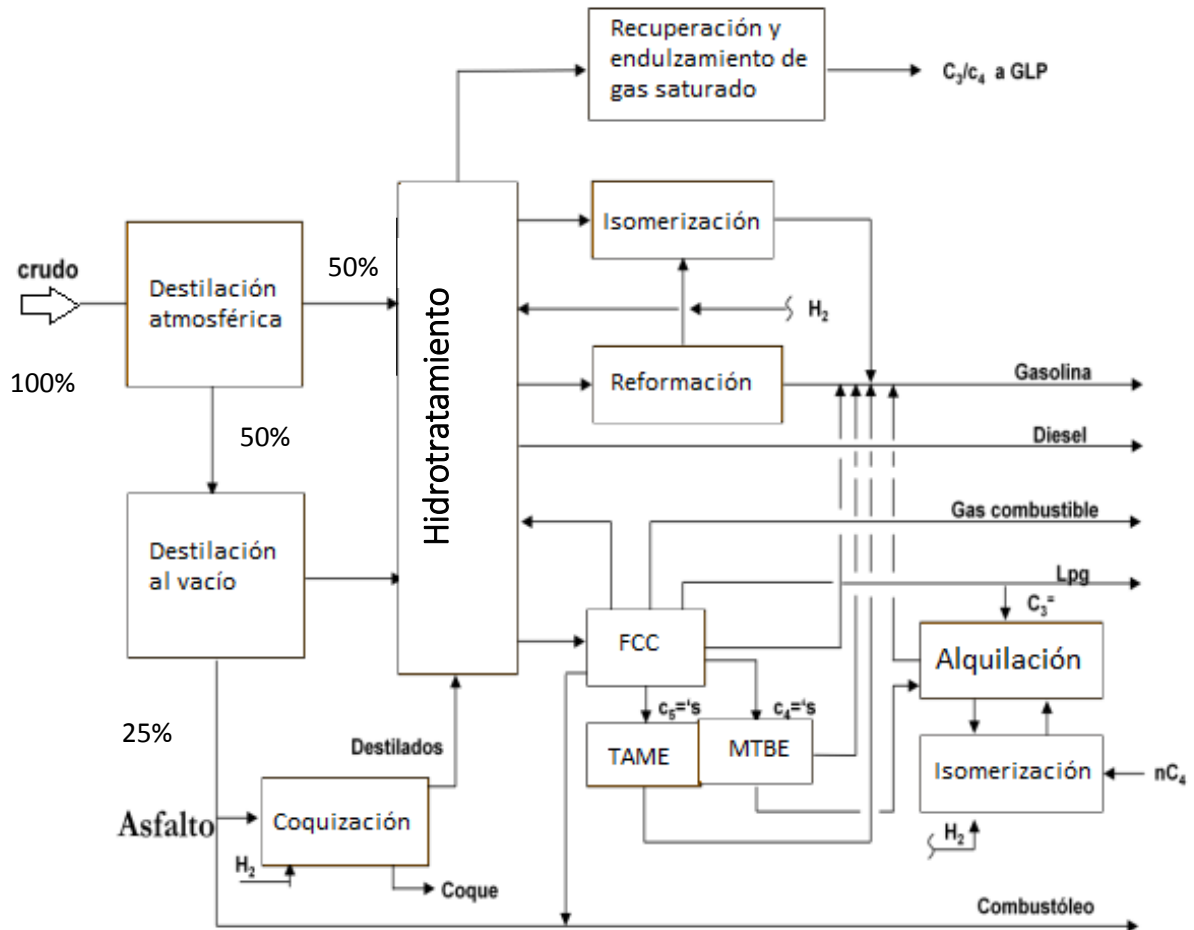


Figura 2.1 Esquema general de proceso de refinación [Pemex refinación, 2008]

El contenido de azufre en el crudo usado en el proceso de refinación ha ido aumentando al paso del tiempo y las tecnologías empleadas en la remoción de azufre han cambiado muy poco, por lo que los combustibles actuales y la forma de vida del ser humano generan un importante daño a nuestro planeta.



2.2 Contaminación atmosférica

Se entiende por contaminación atmosférica a la presencia en la atmósfera de sustancias en una cantidad que implique molestias o riesgo para la salud de las personas y de los demás seres vivos, vienen de cualquier naturaleza, así como que puedan atacar a distintos materiales, reducir la visibilidad o producir olores desagradables. El nombre de la contaminación atmosférica se aplica por lo general a las alteraciones que tienen efectos perniciosos en los seres vivos y los elementos materiales, y no a otras alteraciones inocuas. Los principales mecanismos de contaminación atmosférica son los procesos industriales que implican combustión, tanto en industrias como en automóviles y calefacciones residenciales, que generan dióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, entre otros contaminantes. Igualmente, algunas industrias emiten gases nocivos en sus procesos productivos, como cloro o hidrocarburos que no han realizado combustión completa. [Stanley, 2007]

Los principales contaminantes relacionados con la calidad del aire son el bióxido de azufre (SO_2), el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), las partículas suspendidas, compuestos orgánicos volátiles (COV) y el ozono (O_3). Hace algunos años el plomo (Pb) también representó un grave problema en las ciudades, pero debido a que dicho elemento químico se eliminó de las gasolinas, su concentración actual en la atmósfera se encuentra controlada y por debajo de las concentraciones que puedan dañar la salud de la población.

2.2.1 Efectos sobre la salud

Son muchos los efectos a corto y a largo plazo que la contaminación atmosférica puede ejercer sobre la salud de las personas. En efecto, la contaminación atmosférica urbana aumenta el riesgo de padecer enfermedades respiratorias agudas, como la neumonía, y crónicas, como el cáncer del pulmón y las enfermedades cardiovasculares.

La contaminación atmosférica afecta de distintas formas a diferentes grupos de personas. Los efectos más graves se producen en las personas que ya están enfermas. Además, los grupos más vulnerables, como los niños, los ancianos y las



familias de pocos ingresos y con un acceso limitado a la asistencia médica son más susceptibles a los efectos nocivos de dicho fenómeno [OMS].

En la figura 2.2 se muestra un diagrama sobre el efecto en la salud de los contaminantes más comunes.

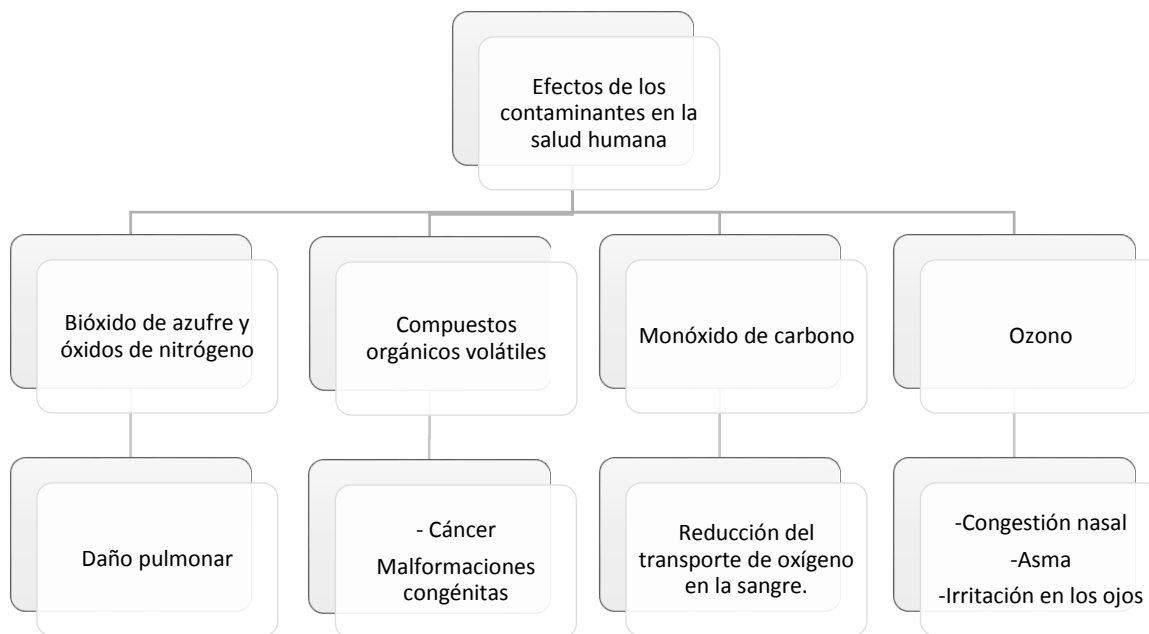


Figura 2.2 Efectos de contaminantes en la salud humana

También las plantas, animales y otros organismos recienten los efectos de los contaminantes como el ozono. Estos efectos se ha observado en cultivos comerciales y bosques de coníferas. Además de las consecuencias directas, el ozono puede generar que los árboles sean más vulnerables al ataque de hongos e insectos que los debilitan o matan.

Es bien conocido que el dióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), resultado de la quema de combustibles fósiles, causan la lluvia ácida. Estas sustancias en presencia de agua, oxígeno y otros compuestos químicos forman ácidos, los cuales precipitan en los suelos acompañados de agua. El pH de la lluvia es alrededor de 6, mientras que el de la lluvia ácida oscila entre 4 y 4.5.

La lluvia ácida tiene distintos efectos en el medio ambiente; produce daños directos o indirectos a los ecosistemas, e incluso a la salud humana. Cuando no



llueve también es posible que caigan partículas sólidas con moléculas ácidas adheridas (deposición seca), lo cual puede obstruir y acidificar los diminutos poros de las hojas por los cuales las plantas toman el aire que necesitan para realizar la fotosíntesis.

2.3 Catalizadores

Un catalizador es un material que incrementa la rapidez de reacción, mientras este no se consuma en el proceso.

Un buen catalizador requiere de un amplio rango de propiedades que son requeridas para ser eficiente en cualquier reacción. El fundamento de la preparación de un catalizador se basa en una correcta fase activa, la cual se ve reflejada en parámetros cinéticos, los cuales deben de mostrar un alto rendimiento del producto por unidad de tiempo.

Para que el rendimiento sea optimizado, el catalizador suele tener una alta superficie expuesta a los reactivos, aunque en algunas reacciones, se puede sugerir una superficie modesta para evitar posibles reacciones de productos indeseables.

2.3.1 Características

Una característica fundamental de un catalizador es una gran área superficial, esta característica recae en la porosidad, la cual puede ser dividida en tres:

- Macroporos poros > 100 nm de diámetro
- Mesoporos 100 nm > poros > 2 nm
- Microporos poros < 2 nm de diámetro

Macroporos son esenciales para la mayoría de catalizadores ya que posibilitan:

- Una eficiente penetración de líquidos en algunas preparaciones, de esta manera, los métodos de impregnación incipiente son correctos.
- Un flujo eficiente de reactivos hacia los poros más pequeños.



Los poros más pequeños son esenciales para una elevada área superficial. La mayoría de catalizadores son Mesoporos, con una gran variedad de tamaños de poros.

Los materiales que se impregnan comúnmente en los poros de estos catalizadores son metales y óxidos de varios tipos. Los metales son generalmente materiales de un alta energía superficial y por esta razón son muy activos en reacciones catalíticas.

2.3.2 Desactivación

La mayoría de los procesos catalíticos decaen su actividad con el tiempo, y esta disminución es causada por diferentes factores en los cuales tres son los dominantes:

2.3.2.1 Por falla mecánica

- Aplastado: causado por la carga de catalizador del reactor, en algunos puntos algunas partículas sostienen toneladas de catalizador.
- Atrición: Reducción de tamaño o rompimiento de partículas del catalizador por el choque entre ellas mismas, especialmente en reactores en movimiento.
- Erosión: En reactores de monolito cuando el flujo de gas es muy alto. Debida al estrés mecánico.
- Fracturas: Donde la causa principal es el estrés térmico, químico o mecánico.

2.3.2.2 Sinterización

La sinterización, llamada también envejecimiento, es la pérdida de actividad catalítica debido a la pérdida de superficie activa debido a la exposición prolongada a altas temperaturas en fase gaseosa; en el proceso de sinterización es importante mencionar las temperaturas de Hütting y Tamman:



- Temperatura de Hütting: Temperatura donde átomos y defectos en la superficie del metal se vuelven móviles.
- Temperatura de Tamman: Temperatura en la cual los átomos en el seno de un sólido presentan cierta movilidad.

Con una regla semiempírica: $T_{\text{Hütting}} = 1/3 T_{\text{fusión}}$

$$T_{\text{Tamman}} = 1/2 T_{\text{fusión}}$$

La sinterización se presenta aproximadamente a temperaturas en el intervalo de 1/3-1/2 de la temperatura de fusión del metal o fase activa, por ejemplo:

La alúmina puede pasar de una área superficial de 200 m²/g a 5 m²/g y la titania fase anatasa (80-50 m²/g) a rutilo (5 m²/g).

2.3.2.3 Envenenamiento

Causado cuando compuestos presentes en las corrientes de procesos bloquean o modifican la naturaleza de la fase activa. En el envenenamiento por bloqueo la toxicidad depende de la energía libre y entalpía de adsorción del veneno. La energía libre define la constante de adsorción (K_p) y la entalpía se relaciona a la fuerza con que el veneno se une al sitio activo.

La causa del envenenamiento es, generalmente, alguna impureza en la corriente de alimentación; pero en algunas ocasiones puede ser producto de la reacción. Los venenos pueden clasificarse de acuerdo a las siguientes características:

- Moléculas con un heteroátomo reactivo hacia los sitios activos; uno de los más comunes es el azufre.
- Moléculas con múltiples enlaces que pueden actuar como posibles venenos; por ejemplo hidrocarburos insaturados.
- Compuestos metálicos

En el envenenamiento, la fuerza de enlace entre el veneno y el catalizador (o soporte) puede ser desde relativamente débil hasta muy fuerte. Si el enlace es muy fuerte el catalizador se desactiva definitivamente. Sin embargo, cuando la



unión veneno-catalizador es débil existe la posibilidad de revertir la desactivación eliminando la fuente de contaminación. [Cuevas,2008]

2.3.3 Desarrollo de un catalizador

Una vez conocidas las características de un buen catalizador, así como sus principales causas de desactivación, en la figura 2.3 se muestra los pasos que requiere un catalizador para desarrollarse de manera comercial.

En los dos primeros escalones se trata de minimizar el sinterizado mediante un correcto procedimiento de preparación. El tercer y quinto escalón ayudan a reducir la desactivación por falla mecánica, el cuarto escalón depende de las sustancias que puedan causar envenenamiento, el sexto escalón ha comenzado a tener una gran importancia ya que un catalizador debe ser ambientalmente compatible en varias circunstancias:

- Debe minimizar productos tóxicos en la reacción
- No deben liberar materiales tóxicos por sí mismo a el ambiente
- Debe de tener baja toxicidad desde el inicio hasta el final de su uso o mejor aún, debería ser reciclable.

En el último escalón de la pirámide, un proceso catalítico fracasará si los costos de producción del catalizador son altos en comparación con el precio de venta del producto.

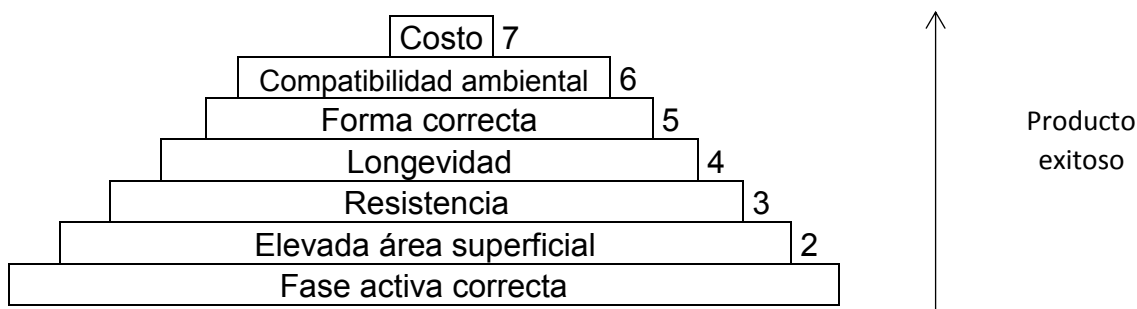


Figura 2.3 Pirámide de características para el desarrollo de un catalizador



2.3.4 Catalizadores bimetálicos

Las propiedades de un metal u óxido usado en un catalizador pueden ser alteradas al mezclar otro componente metálico u óxido. Las mezclas de metales son ampliamente utilizadas en la industria petrolera. Por ejemplo la adición de renio a platino para la reacción de reformación de naftas fue en los años 1970's una gran mejora en la eficiencia del proceso. Esto provocó un incremento en la vida del catalizador gracias a la disminución de la susceptibilidad de envenenamiento por carbono. Sin embargo, una aleación puede tener una amplia variedad de efectos, los cuales pueden ser determinados por la distribución del segundo metal en el primero y por sus propiedades químicas. Donde las propiedades químicas dependen del tamaño y las fuerzas de enlace de los dos componentes. Si existe una gran diferencia entre el tamaño de los átomos, el átomo más grande tiende a ir a la superficie (segregación) y puede estar totalmente separado del primero.

Otro efecto por mencionar es la energía de enlace, ya que si la de un metal es más débil que la del otro (es decir, más baja energía cohesiva, y menor calor de vaporización) tenderá a segregarse preferentemente en la superficie. Para los casos donde el tamaño atómico y la energía de enlace son similares, hay una distribución adecuada las cuales dependen de los detalles en la estructura superficial del soporte.[Meurig, 1996]

En esta experimentación se trabajará con catalizadores bimetálicos, los cuales estarán formados por tungsteno y vanadio; a continuación se hace una breve descripción en su uso como parte de los catalizadores.

Los catalizadores de vanadio con diferentes soportes han mostrado una elevada conversión de compuestos azufrados del diésel mexicano actual y las mezclas modelo [Cedeño y col., 2009]. Estos catalizadores fueron empleados para evaluar varios efectos en la oxidodesulfuración tales como: extracción, temperatura de reacción, condiciones de proceso.



La eficiencia de los óxidos de vanadio soportados principalmente recae en la dispersión de la fase activa, la cual depende en el óxido soportado y el método usado para la preparación del catalizador. [Cedeño, 2006]

Los catalizadores de tungsteno tienen aplicaciones en la industria petrolera en la hidrodesulfuración y en la desintegración (cracking) de hidrocarburos. Estos catalizadores son muy eficaces para la oxidación de tioésteres a sulfóxidos y sulfonas utilizando H_2O_2 como agente oxidante. La estructura y la dispersión de la fase del tungsteno presentes en los catalizadores soportados en Al_2O_3 dependen de la carga de tungsteno y de la temperatura de calcinación, también se sabe que la reducción del W^{6+} a W^0 se lleva a cabo en un solo paso.

2.4 Hidrodesulfuración (HDS)

Es el proceso industrial más importante para quitar el azufre de los combustibles, donde los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos reaccionan con H_2 dentro de un lecho con catalizadores de NiMo o CoMo soportados en Al_2O_3 en condiciones de presión entre 55 y 170 atm y temperaturas entre 270 y 400°C.

Para realizar esta reacción, en un reactor de lecho fijo se carga la mezcla con hidrógeno, se precalienta y se hace pasar a alta presión. El hidrógeno se separa y recicla, el producto se estabiliza en una columna de destilación primaria donde se eliminan los residuos ligeros. Durante este proceso, los compuestos de azufre y nitrógeno que hay en una carga se convierten en ácido sulfhídrico (H_2S) y amoníaco (NH_3). El H_2S y NH_3 residuales se eliminan por separación de vapor mediante un separador combinado de alta y baja presión o por medio de un lavado con aminas que recupera el ácido H_2S en una corriente altamente concentrada, apta para la conversión de azufre elemental.

Los compuestos que la HDS remueve eficientemente son: tioles, sulfuros, disulfuros y tiofenos pero es menos efectiva para los benzotiofenos y dibenzotiofenos (DBT's). Los compuestos azufrados presentes en los combustibles de transporte son principalmente: benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados alquilados [Babich y col., 2003].



Para producir combustibles con bajo contenido de azufre por HDS sería necesario incrementar la severidad del proceso, y en el caso de la gasolina se generan reacciones secundarias indeseables como la hidrogenación de olefinas, dando lugar a un producto de baja calidad, es decir, disminuyendo el octanaje. [Song, 2003].

2.5 Oxidodesulfuración (ODS)

La oxidodesulfuración es una ruta alternativa para la desulfuración del diésel que complementa al Hidrotratamiento, ya que los compuestos azufrados más refractarios en la hidrodessulfuración son reactivos en la ODS.

En el proceso de oxidodesulfuración los compuestos orgánicos azufrados son oxidados a sus correspondientes sulfonas, las cuales subsecuentemente pueden ser removidas por extracción, absorción, destilación y otros métodos de descomposición. Diferentes agentes oxidantes como H_2O_2 , ozono, terbutil hidroperóxido han sido utilizados en diferentes estudios del proceso.

Para esta reacción, la selección del oxidante y del catalizador son aspectos fundamentales, ya que el oxidante junto con el catalizador promueven la formación de especies reactivas (peroxocomplejos), las cuales reaccionan con dibenzotiofenos para convertirlos en su respectiva sulfona.

Estudios anteriores han mostrado que el agente oxidante con mejores cualidades para realizar la reacción es el peróxido de hidrógeno el cual es altamente efectivo en presencia de catalizador aunque sea un oxidante lento en ausencia de catalizador. [Stanislaus y col. 2010].

Durante la oxidación de dibenzotiofenos se llevan a cabo dos adiciones consecutivas de oxidante. En la primera, una molécula de H_2O_2 reacciona con el azufre produciendo el sulfóxido correspondiente y como subproducto la reacción de agua. En la segunda adición otra molécula de H_2O_2 reacciona con el sulfóxido y



produce la sulfona correspondiente y a su vez originando otra molécula de agua. Esta descripción de la reacción se puede ver en la figura 2.4.

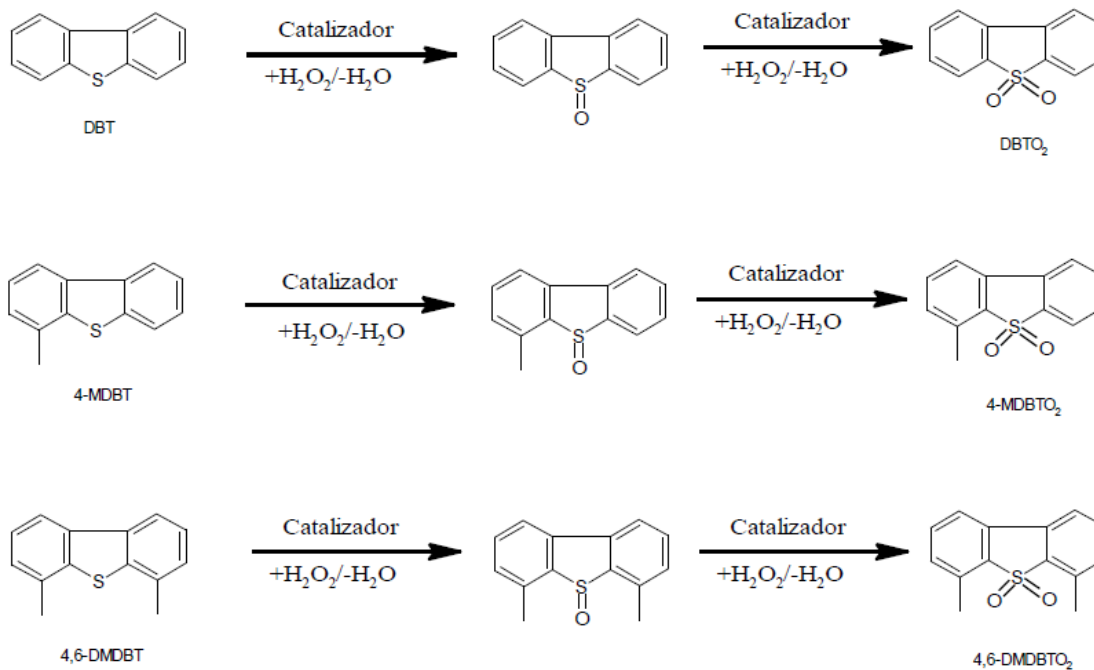


Figura 2.4 Reacción de oxidación de los DBT's

De esta manera, la relación estequiométrica entre oxígeno reactivo y azufre para la formación de sulfonas es de 2 ($\text{O/S}=2$). En el caso del H_2O_2 se han estudiado diferentes relaciones de O/S [Cedeño y col., 2005] y los resultados indican que un incremento en la cantidad de oxidante afecta de dos maneras que se contraponen: por un lado aumenta la conversión de sulfonas al tener mayor cantidad de un reactivo y por el otro se contamina el sistema con agua, esto es debido a que el agente oxidante (H_2O_2) se encuentra disuelto en una cantidad de 30 por ciento en agua.

Para hacer referencia de los catalizadores usados en la ODS, se sabe que la mayoría de los catalizadores sólidos tienen como fase activa algún metal de transición como Co, V, Ti, W, Mo, Fe, Nb, Ni, Zr, Mn o sus óxidos. Los soportes que más se han ocupado son: ceria, alúmina, titania, sílice, niobia y óxidos mixtos de alúmina-titania y sílice-alúmina. [Anisimov y col., 2009; Hulea y col., 2001]



Capítulo 3

Desarrollo experimental

En este capítulo se describe el procedimiento realizado en la preparación de los catalizadores y su caracterización, las pruebas de actividad de referencia, las pruebas de actividad a diferentes temperaturas, diferentes presiones, así como la descripción de manera breve de los equipos ocupados.

3.1 Síntesis de los catalizadores

Es la etapa donde se prepararon los catalizadores de Vanadio y Tungsteno. Para los catalizadores bimetalicos se partió de las sales precursoras de los metales metavanadato de amonio NH_4VO_3 y metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Estas sales se pesaron de acuerdo a la composición que se desea obtener el catalizador [ver anexo III]. Una vez medida la cantidad de sales a impregnar, se disuelven.

Debido a que en resultados anteriores [Santiago, 2014] la impregnación más efectiva fue la incipiente, la que fue utilizada para el presente proyecto, donde el volumen de agua requerido para la solución se determinó mediante la medición de volumen de poro del soporte, en este caso alúmina, el cual se evalúa pesando una cantidad conocida de alúmina, que por simplicidad es de un gramo y a continuación se le va añadiendo agua hasta que se observa el reflejo de la luz en la alúmina hidratada (comúnmente conocido como efecto espejo). Una vez conocido este valor se puede conocer el volumen de agua necesario.

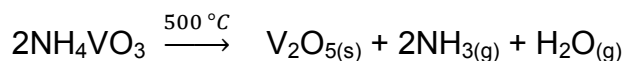
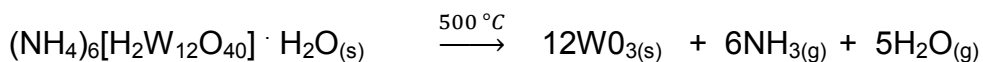
En este trabajo se decidió disolver primero el metatungstato de amonio por su elevada solubilidad y posteriormente se agregó el metavanadato de amonio el cual es soluble a condiciones ácidas, por lo cual se adicionó poco a poco añadiendo ácido oxálico a la disolución.



Una vez disueltas las sales precursoras se impregnó el soporte de alúmina, después de la impregnación se dejó madurar el catalizador por 6 horas, esto para llegar a un estado estacionario de la difusión de los metales.

Posteriormente se llevó a cabo el secado a 120 °C del catalizador durante 24 horas para eliminar el agua ocupada. Finalmente se calcinó a 500 °C por 6 horas para asegurarse que estos catalizadores estuvieran completamente oxidados y además aprovechar la movilidad de las partículas dada por temperatura Tamman para homogenizar en mayor medida el catalizador [Cuevas, 2011].

Durante la calcinación del catalizador se dan las siguientes reacciones:



En la figura 3.1 se muestra una fotografía de un catalizador oxidado e impregnado de tungsteno y vanadio.



Figura 3.1 Catalizador oxidado

En la figura 3.2 se muestra de manera resumida el procedimiento de preparación del catalizador.

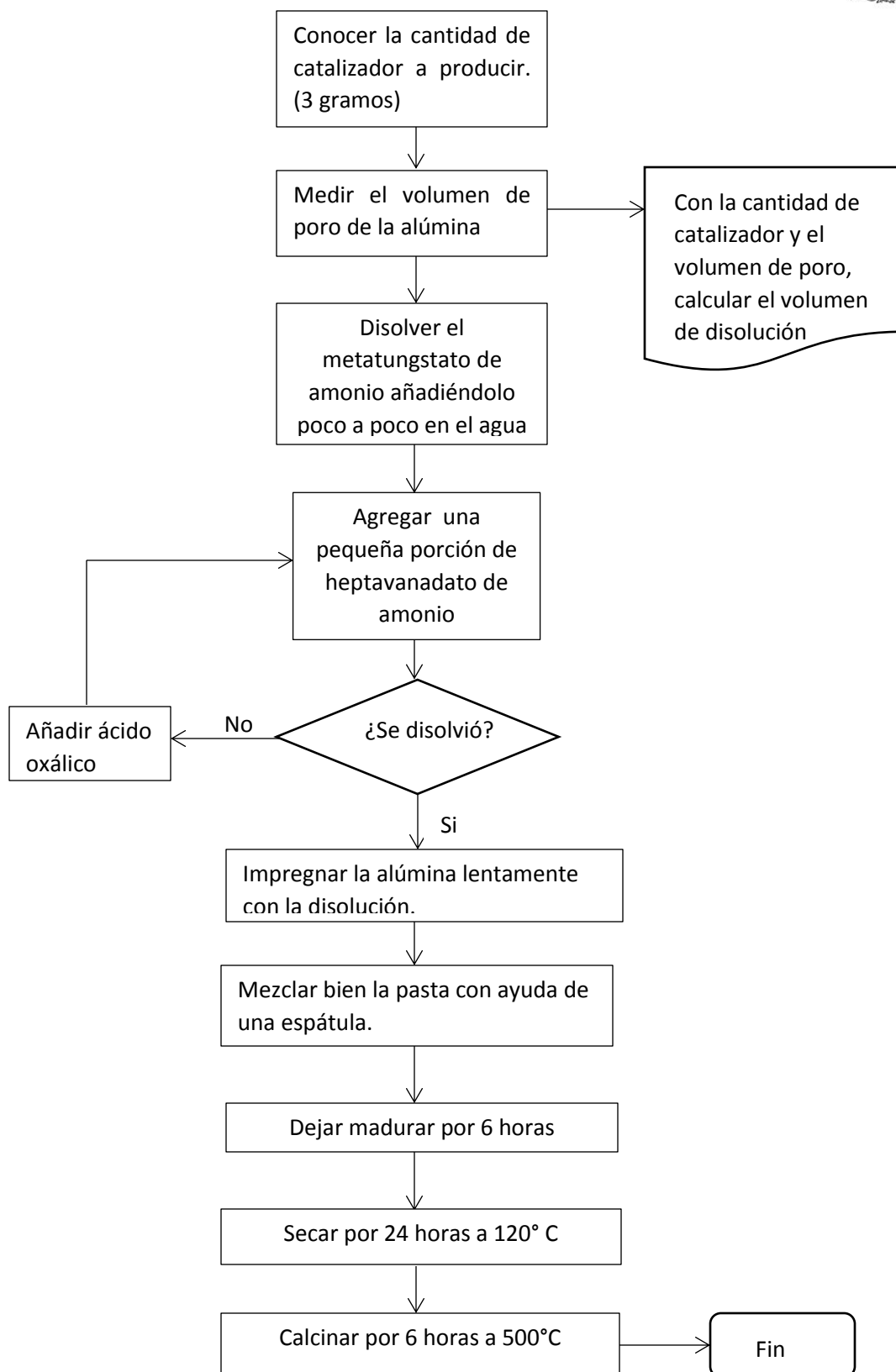


Figura 3.2 Pasos para la preparación del catalizador



3.2 Caracterización de los catalizadores

Las técnicas utilizadas para caracterizar a los catalizadores preparados fueron con el objetivo de conocer la composición y distribución elemental de los metales contenidos en el soporte.

- **Análisis SEM- EDX (Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-ray)**
Es una técnica analítica usada para análisis elemental o caracterización química de una muestra. Esta técnica se basa en la interacción de una muestra con una fuente de rayos X. la caracterización es debido en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única permitiendo un conjunto único de picos en la emisión del espectro de los rayos X. [Energy, 2012] En esta técnica se toma una muestra del catalizador, se eligen aleatoriamente 20 puntos de análisis en el microscopio y con estos resultados se obtiene un promedio de la composición del catalizador. Para la distribución superficial, se realizan micrografías y mapeos al catalizador donde se puede ver si la impregnación fue correcta.
- **Análisis TPR (Temperature Programmed Reduction)** Permite analizar los posibles centros reductores que se encuentran en la superficie de un sólido. Esta técnica se basa en la detección de los gases desprendidos de la muestra después de una reacción química. [ICP, 2010]. Para la reducción de los catalizadores se pesa 0.25 g de catalizador y se colocan en un reactor tubular de cuarzo. Se hace pasar una mezcla de hidrógeno-argón (30% H_2 v/v), se calienta a razón de 10°C/min hasta llegar a una temperatura de 920°C. El consumo de hidrógeno se obtiene de manera indirecta donde un detector de conductividad térmica mide y registra la conductividad de la mezcla de gases a la entrada y salida del reactor, cuando la temperatura comienza a elevarse, el hidrógeno comienza a consumirse por la reducción de WO_3 y V_2O_5 y la mezcla de gases comienza a cambiar su conductividad, estas variaciones se registran y se grafican formando un termograma de conductividad contra temperatura en el cual, la cantidad de hidrógeno consumido corresponde al área bajo la curva de los termogramas.



3.3 Pruebas de actividad

Con la realización de éstas, es posible medir que tan buenos son los catalizadores preparados. Para ello se realizaron pruebas a condiciones normales de oxidodesulfuración (temperatura de 60°C y presión atmosférica) donde teóricamente se tenían que obtener las conversiones más altas y de ser así, se evaluarían los catalizadores a diferentes temperaturas como 30°C y 0°C.

En los reactores de presión atmosférica y alta presión, se colocaron 70 mL de mezcla reactiva que contenía: 0.07g de DBT, 0.07g de 4-MDBT y 0.07g de 4,6-DMBT los cuales están disueltos en acetonitrilo.

Después de tener la mezcla reactiva se agregó 0.1 gramos de catalizador a evaluar, y finalmente se adicionó 0.7 mL el peróxido de hidrógeno al 30 por ciento peso, el cual marca el inicio de la reacción.

Se tomaron muestras del reactor en dos intervalos de 15 minutos seguidos de dos intervalos de 30 minutos. El seguimiento de la reacción se hizo a través de cromatografía de gases para el caso de los productos (ver anexo VI) y de yodometría para seguir la descomposición del agente oxidante.

La cromatografía de gases se realizó con un aparato mostrado en la figura 3.3, Hewlett Packard 5890 series II, provisto con un sistema de inyección automática de muestras Hewlett Packard 7673, con una columna capilar PONA y un detector de ionización de flama (FID).



Figura 3.3 Equipo de cromatografía de gases



3.3.1 Pruebas de actividad a presión atmosférica

Se realizaron inicialmente las pruebas de actividad en un reactor por lotes (figura 3.4), el cual consistió de un matraz de fondo redondo con tres bocas, enchaquetado, provisto de agitador magnético, termómetro y un sistema de reflujo para condensar vapores. Las pruebas realizadas en este reactor, fueron tomadas como referencia (ya que este reactor trabaja a presión atmosférica). Además de servir como referencia, las pruebas realizadas ayudaron a evaluar catalizadores que no fueron útiles debido a su poca actividad.



Figura 3.4 Reactor por lotes

Después de las pruebas de referencia, se realizaron reacciones a diferente temperatura para evaluar el efecto térmico en la reacción donde se trabajó a 30°C y 0°C.

La temperatura de las pruebas realizadas a 60° C y 30°C fue monitoreada utilizando un controlador de temperatura, donde se hacía recircular agua por las paredes del reactor pero debido a que este sistema de control solo puede calentar el agua, para las reacciones a 0°C se tuvo que preparar una mezcla de hielo, agua y sal para obtener dicha temperatura.



3.3.2 Pruebas de actividad a diferentes presiones

Una vez que se obtuvieron buenos resultados a presión atmosférica, se realizaron las reacciones en un reactor a alta presión donde se evaluó el efecto de la variable antes mencionada en la reacción de oxidodesulfuración. Para esto se trabajó a presiones de 12, 24 y 48 atmósferas. En la figura 3.5 se muestra el sistema con el que se trabajó en las reacciones a presión elevada y diferente temperatura.

Este sistema cuenta con un reactor Parr equipado con un sistema de medición de temperatura, agitador, puerto de muestreo, barómetro aneroide y un baño de agua el cual ayudó a controlar la temperatura.



Figura 3.5 sistema presurizado

Cabe mencionar que la presión del reactor fue dada por el gas bióxido de carbono el cual, en resultados anteriores [Basaves, 2014] mostró una mayor conversión con respecto a oxígeno, nitrógeno o hidrógeno debido a la formación de un líquido expandido [Anexo V] el cual reduce limitaciones de transferencia de masa en reacciones catalíticas heterogéneas.

En las reacciones realizadas en el reactor Parr, por cuestiones de operación, se agregó la mezcla reactiva, el catalizador y el peróxido de hidrógeno antes de tener las condiciones a las cuales se tenía contemplado el experimento, esto es debido a que se debe de sellar el reactor antes de presurizar el sistema.



Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores, y su actividad catalítica. En las pruebas realizadas en esta investigación se evaluó el efecto de la composición de los catalizadores y la temperatura y presión de reacción.

4.1 Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores bimetálicos y monometálicos preparados fueron sometidos a técnicas de caracterización (SEM-EDX y TPR) para conocer la cantidad especies presentes y de tal manera poder evaluar el comportamiento del metal tungsteno o vanadio

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La composición elemental de los catalizadores obtenida por microscopía electrónica de barrido nos indica la presencia de oxígeno, aluminio, tungsteno o vanadio, según sea el caso. La micrografía del análisis para el catalizador W10V5 se muestra en la figura 4.1 donde en los mapeos elementales se puede observar una buena distribución de las especies de vanadio y tungsteno sobre la superficie del catalizador.

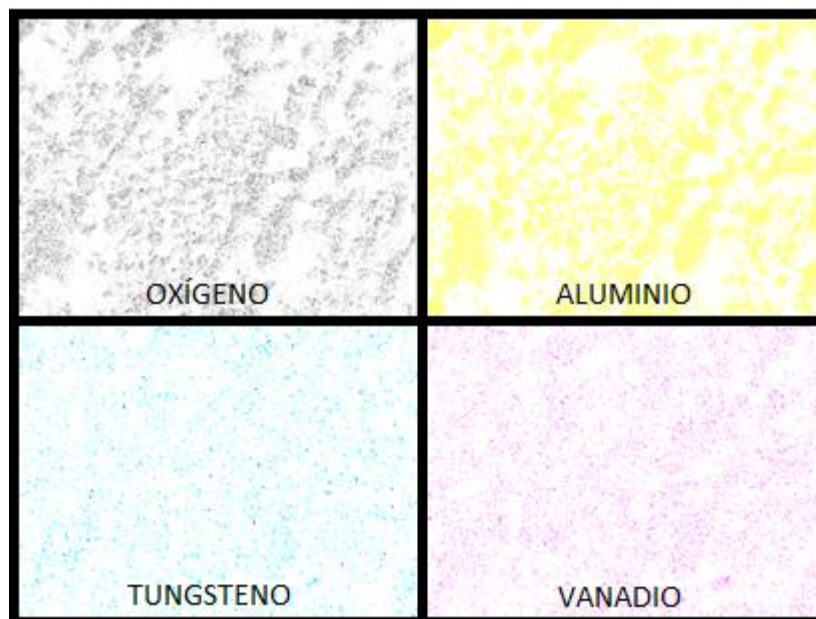


Figura 4.1 Mapeo elemental de O, Al, V y W del catalizador W10V5

Además del mapeo elemental, esta técnica (SEM-EDX) provee la composición de del catalizador, es decir, se conoce cuantitativamente la constitución del catalizador. En la tabla 4.1 se muestra la composición de los catalizadores preparados durante esta experimentación.

Tabla 4.1 Composición (% peso) de catalizadores obtenido por SEM-EDX

Nombre	Tungsteno	Vanadio
W40V1	39.8	1.21
W7V16	7.11	16.02
W8V5	8.04	4.97
W9	8.79	0
V9	0	8.83
W10V5	9.89	5.03
W10V3	9.98	3.02
W10V10	9.51	10.52

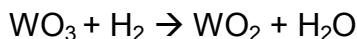


4.1.2 Reducción a temperatura programada

Los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de reducción a temperatura programada (TPR). El equipo nos proporciona un termograma, con el cual se determinó la cantidad de Vanadio y Tungsteno que contienen dichos catalizadores utilizando la relación estequiométrica entre el agente reductor (H_2) consumido y el agente oxidante (V o W).

El área bajo la curva obtenida de los termogramas equivale a la reducción de una especie debida a la acción del gas correspondiente al tratar la muestra con componentes conocidos, con estos datos es posible mediante la relación estequiométrica correspondiente a la reacción conocer la cantidad elemental de la muestra seleccionada.

Las reacciones llevadas a cabo en el TPR para conocer la carga metálica en los catalizadores es la siguiente:



En la figura 4.2 se muestran los termogramas de los catalizadores de la serie W10 los cuales fueron preparados por impregnación simultánea e incipiente.

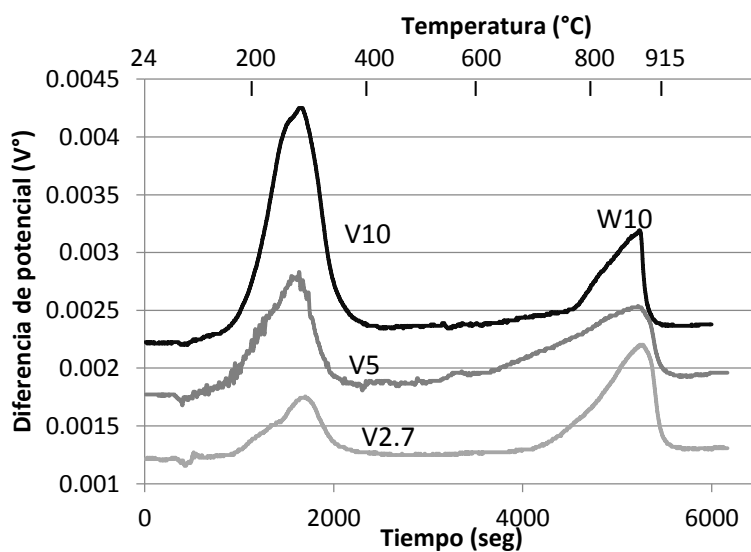


Figura 4.2 Termograma de catalizadores W10 con diferente carga de Vanadio.



En el termograma, el eje de las abscisas suele presentarse en unidades de temperatura pero ya que el tungsteno aparece a temperaturas altas, la línea suele cortarse cuando se empieza a enfriar, de esta manera, el diagrama posee en el eje de las abscisas unidades de tiempo. Al tiempo 0, la temperatura es de 24°C y esta incrementa a una velocidad de 10°C/minuto hasta llegar a 915°C.

En la figura 4.2 se observan áreas similares de tungsteno, lo cual concuerda con la preparación de los catalizadores. Además se presenta las diferentes cargas de vanadio en los catalizadores lo cual parece ser razonable.

La línea correspondiente a W10V5 posee una deformación además de que el tungsteno aparece desde una temperatura inferior. Estos efectos pueden ser debidos a que este catalizador fue analizado 4 meses después de su elaboración, lo cual puede ser un indicio de la desactivación de los catalizadores a causa de interacciones entre los metales soportados y compuestos contenidos en el aire.

En la tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos por la técnica de caracterización de reducción a temperatura programada donde son similares a los obtenidos por el método SEM-EDX, así se pudo corroborar que la impregnación del soporte fue adecuada.

Tabla 4.2 Resultados de caracterización reducción a temperatura programada

Nombre	Tungsteno	Vanadio
W40V1	38.86	2.21
W7V16	7.31	14.61
W8V5	7.42	3.58
W9	8.64	0
V9	0	9.45
W10V5	9.89	5.22
W10V3	10.88	2.43
W10V10	11.75	9.36



Si se realiza una comparación entre los resultados de las dos pruebas de caracterización, se puede ver que existen variaciones, pero estas de alguna manera poseen valores dentro del rango que se trataron de obtener.

4.2 Evaluación de la actividad catalítica

El objetivo de realizar las pruebas de actividad catalítica es comparar el comportamiento de los catalizadores con distintas cargas de metales: tungsteno y vanadio. Además de eso, comparar el estado de oxidación que a diferentes condiciones de temperatura y de presión genere una mayor conversión de nuestras sustancias problema.

4.2.1 Reacciones con catalizadores oxidados a 60 °C.

En la figura 4.3 se puede observar la diferencia de conversión entre los catalizadores W40V1 y W7V16 los cuales fueron considerados con altas cargas de tungsteno y vanadio respectivamente. Debido a que durante la experimentación el peróxido de hidrógeno no era repuesto, se aprecia en la conversión de DBT's una limitante desde los primeros tiempos de operación.

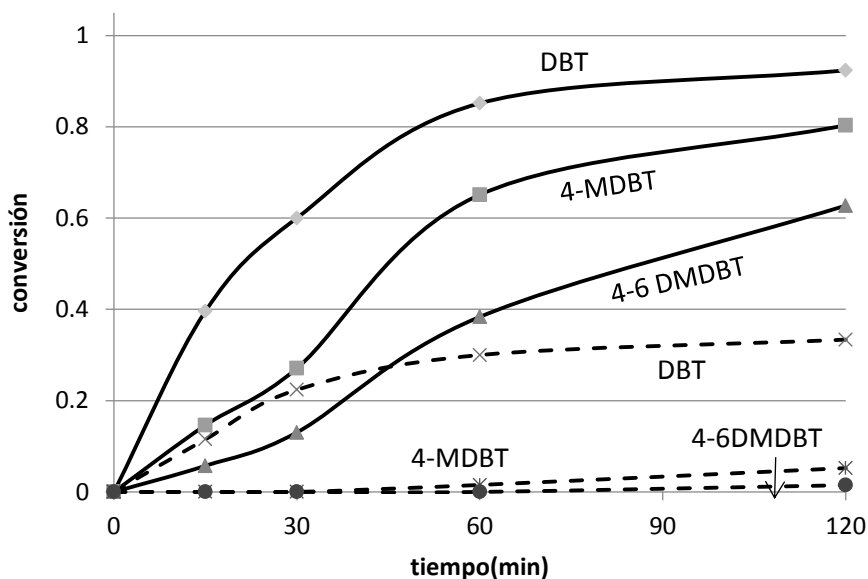


Figura 4.3 Conversión de DBT's con W40V1(—) y W7V16 (- - -) (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).



Para conocer el comportamiento por separado de tungsteno y vanadio, se prepararon catalizadores monometálicos W9 y V9, los cuales fueron evaluados y a continuación se muestran sus resultados en la figura 4.4. Donde claramente se observa que la conversión usando V9 es más elevada y rápida que con el catalizador W9.

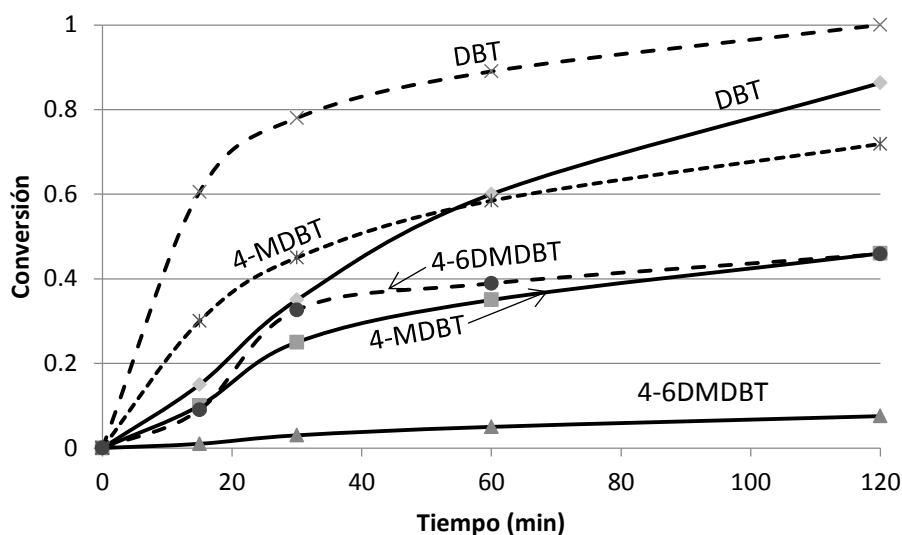


Figura 4.4 Conversión de DBT's con W9 (—) y V9 (- - -) ($6/1 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{DBT's}$ inicial).

En la figura 4.5 se hace una comparación entre los catalizadores W10V5 y W8V5 en la cual hay una diferencia en la composición de Tungsteno para evaluar el efecto de este metal en la reacción de oxidodesulfuración. Es fácil distinguir que la conversión de DBT de ambos catalizadores es similar, pero para 4-MDBT y el 4-6DMDBT existe una gran diferencia.

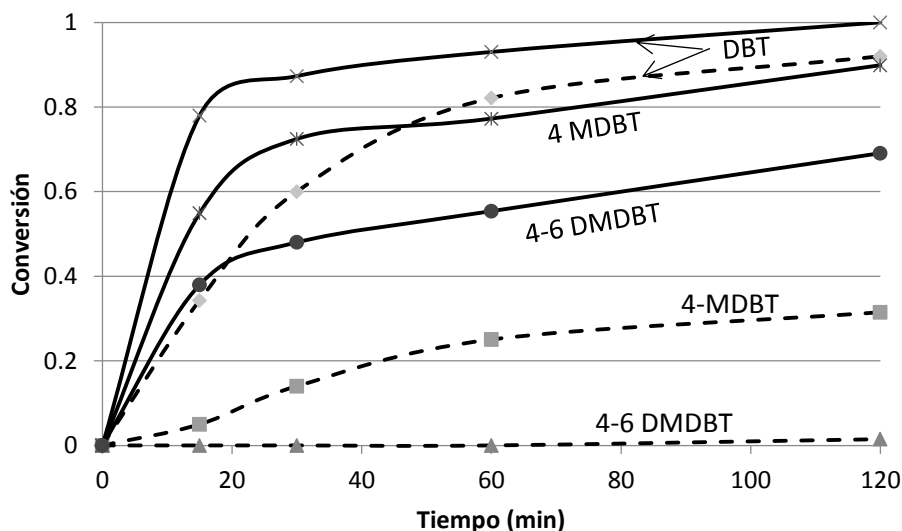


Figura 4.5 Conversión de DBT's con W10V5 (—) y W8V5 (- - -) con adiciones de H_2O_2

Con ayuda de estos resultados, se optó por preparar otro par de catalizadores, cuya composición de tungsteno se mantuvo fija (10%), y la de vanadio se modificó. El primero de ellos (W10V3), con una carga de vanadio de (3%) debido a que este metal con el tungsteno poseen una carga equimolar en el soporte. El siguiente catalizador (W10V10), está compuesto de la misma composición másica de los metales soportados. En la figura 4.6 se mostrará la conversión entre estos dos catalizadores.

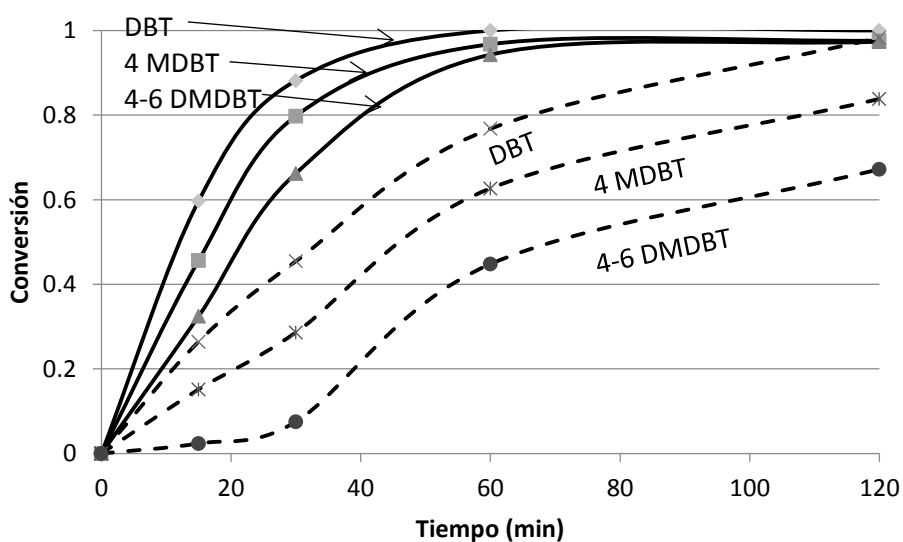


Figura 4.6 Conversión de DBT's con W10V10 (—) y W10V3 (- - -) con adiciones de H_2O_2 .



En la tabla 4.3 se resume las conversiones máximas obtenidas de las reacciones en esta primera etapa. Donde se muestra la conversión y producción de dibenzotiofenos y sulfonas respectivamente al tiempo de 120 minutos.

Tabla 4.3 Conversión y producción de compuestos organoazufrados con catalizadores oxidados a 60°C.

Catalizador	Conversión (%)			Producción de sulfonas (%)		
	DBT	4-MDBT	4-6 DMDBT	DBT	4-MDBT	4-6 DMDBT
W40V1	92	80	62	89	78	60
W7V16	37	5	2	35	6	2
W9	86	47	8	82	43	12
V9	100	70	44	100	70	50
W8V5	84	31	2	58	26	2
W10V5	100	90	69	100	88	66
W10V10	100	100	98	100	100	97
W10V3	100	81	67	100	78	66

4.2.2 Reacciones con catalizadores reducidos a 60°C

Para mostrar los resultados de los catalizadores reducidos, estos se comparan con sus respectivos catalizadores oxidados, con el objetivo de mostrar las diferencias en la reacción debida al número de oxidación de los metales soportados.

En la figura 4.7 se puede observar como la conversión de DBT's utilizando el catalizador reducido aumenta significativamente, además de que el reactivo más impedido estéricamente alcanza una conversión cercana a el DBT y el 4-MDBT.

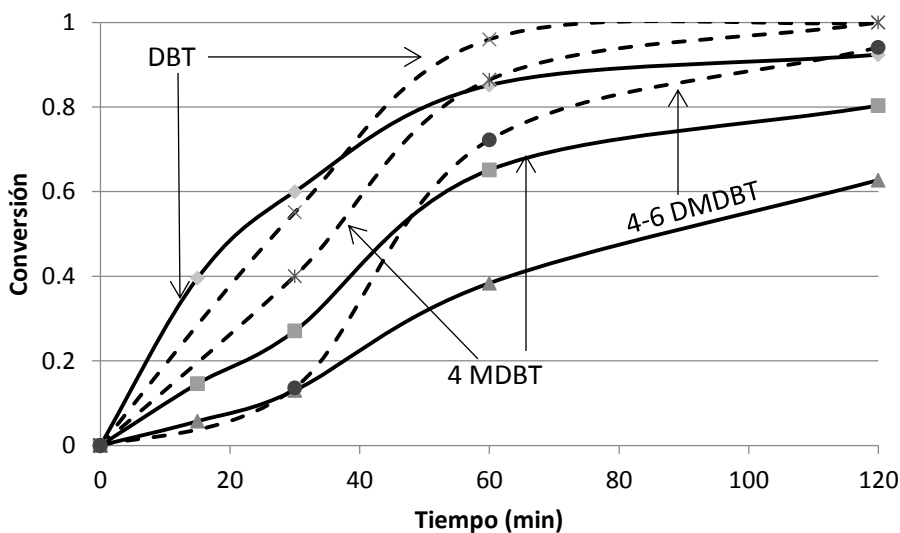


Figura 4.7 Conversión de DBT's con W40V1 (—) y RW40V1 (- - -) (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).

En la figura 4.8 se aprecia un efecto que fue observado durante la experimentación en los catalizadores reducidos; estos catalizadores son más selectivos con la reacción de oxidodesulfuración que con la reacción de descomposición de peróxido en agua. Como se puede observar, la conversión dada por los catalizadores oxidados es menor, y cerca del tiempo de 30 minutos se ve como la reacción se interrumpe. Este efecto se pudo apreciar gracias a que restringí la adición de peróxido de hidrógeno en ciertas reacciones donde la descomposición de este reactivo era muy factible.

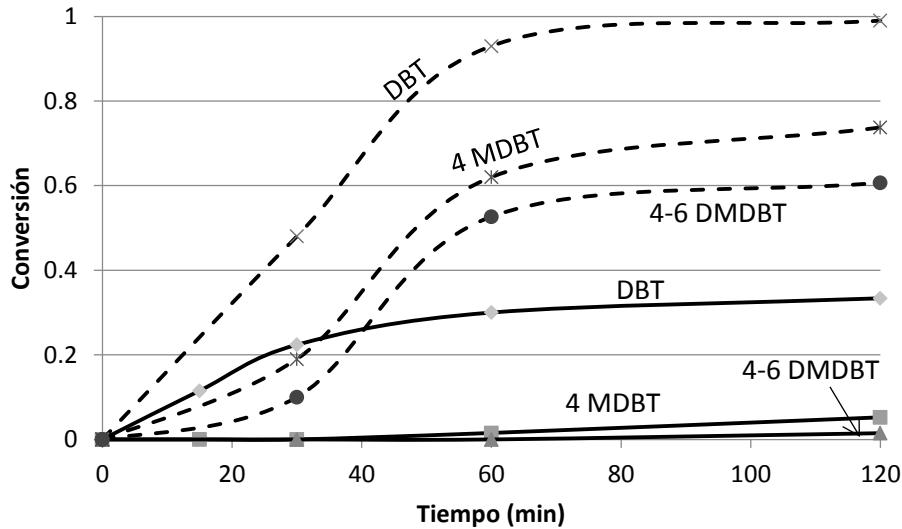


Figura 4.8 Conversión de DBT's con W7V16 (—) y RW7V16 (- - -) (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).

En la figura 4.9 se puede notar un incremento proporcional en la conversión de DBT's, cabe destacar que el catalizador reducido alcanza conversiones elevadas solo en el DBT. Esto puede deberse a la falta del otro metal ocupado en esta experimentación (vanadio).

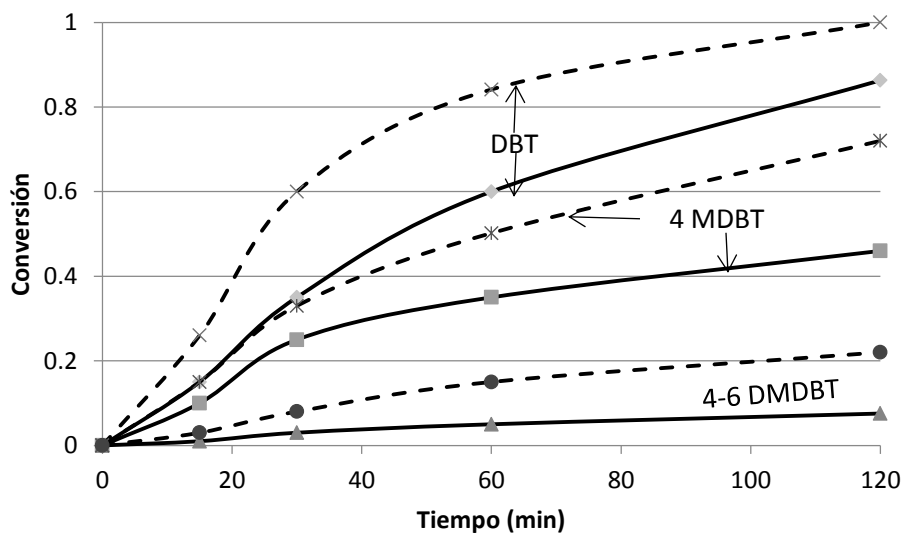


Figura 4.9 Conversión de DBT's con W9 (—) y RW9 (- - -) (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).



La figura 4.10 muestra un efecto contrario a los resultados anteriores, donde la conversión producida por el uso del catalizador reducido es mucho menor, tanto así que el 4-MDBT y el 4-6 DMDBT no tienen conversión alguna.

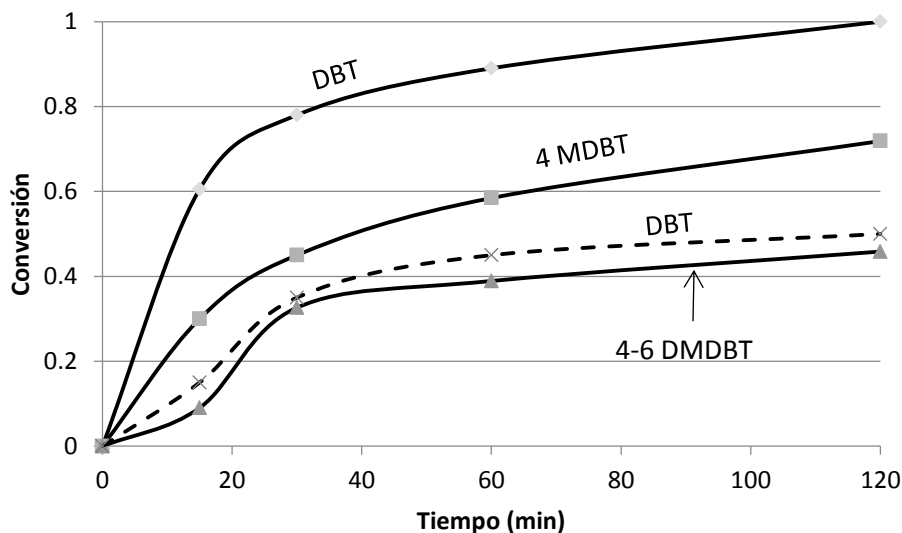


Figura 4.10 Conversión de DBT's con V9 (—) y RV9 (- - -) (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).

La figura 4.11 muestra resultados de conversión de un catalizador bimetálico, es posible ver que el catalizador reducido tiene mejores conversiones.

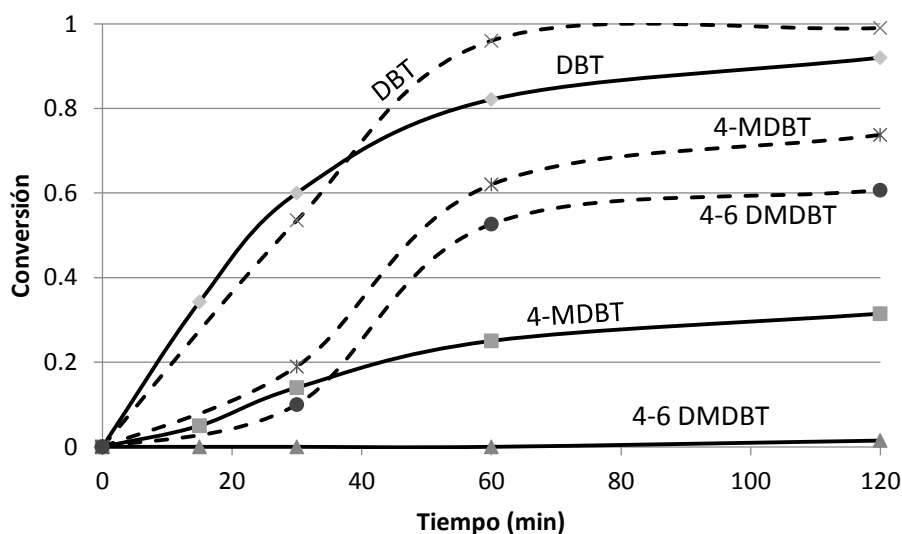


Figura 4.11 Conversión de DBT's con W8V5 (—) y RW8V5 (- - -) (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).



Para la figura 4.12, las condiciones de operación en el reactor fueron diferentes, ya que si era necesario, se adicionaba más peróxido para que no existiera un efecto limitante por parte de este. La conversión de DBT's dada por el catalizador oxidado se observa que fue más rápida, pero además de esto, al tiempo de 60 minutos el peróxido de hidrógeno se había consumido y se tuvo que añadir más. Para el catalizador reducido, no fue necesario añadir más peróxido.

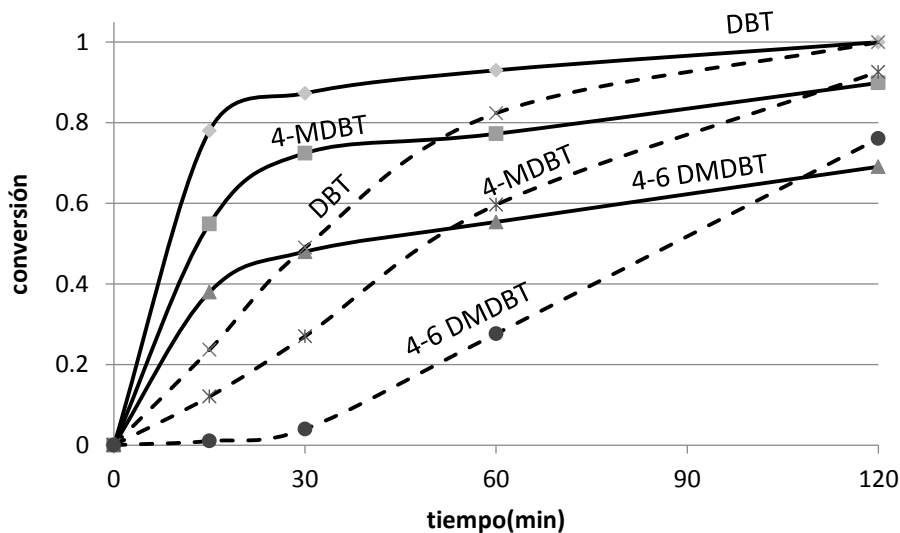


Figura 4.12 Conversión de DBT's con W10V5 (—) y RW10V5 (- -) con adiciones de H_2O_2

Para finalizar esta sección, en la tabla 4.4 se resumen las conversiones al tiempo de 120 minutos para los catalizadores anteriormente mostrados.



Tabla 4.4 Conversión y producción de compuestos organoazufrados con catalizadores oxidados y reducidos a 60°C.

catalizador		Conversión (%)			Producción de óxidos (%)		
		DBT	4-MDBT	4-6 DMDBT	DBT	4-MDBT	4-6 DMDBT
W40V1	Oxidado	92	80	62	89	78	60
	Reducido	100	100	94	100	100	86
W8V5	Oxidado	84	31	2	58	26	2
	Reducido	100	74	60	100	80	50
W7V16	Oxidado	37	5	2	35	6	2
	Reducido	69	56	35	72	50	38
W9	Oxidado	86	47	8	82	43	12
	Reducido	100	70	22	100	70	30
V9	Oxidado	100	70	44	100	70	50
	Reducido	35	0	0	40	0	0

4.2.3 Reacciones con catalizadores oxidados y reducidos a 30 °C.

Después de realizar todas las reacciones a 60°C, se procedió a cambiar las condiciones de operación, pero la forma de trabajar no fue la misma que anteriormente, ya que se seleccionaron los catalizadores que mostraron actividad elevada y los demás se excluyeron de la experimentación, también los catalizadores monometálicos no se estudiaron posteriormente ya que me reserve a estudiar solo catalizadores bimetálicos.

En la figura 4.13 se muestra la baja conversión del catalizador W40V1, además de esto, se tendría que haber comparado con el catalizador W7V16 pero este no mostró actividad.

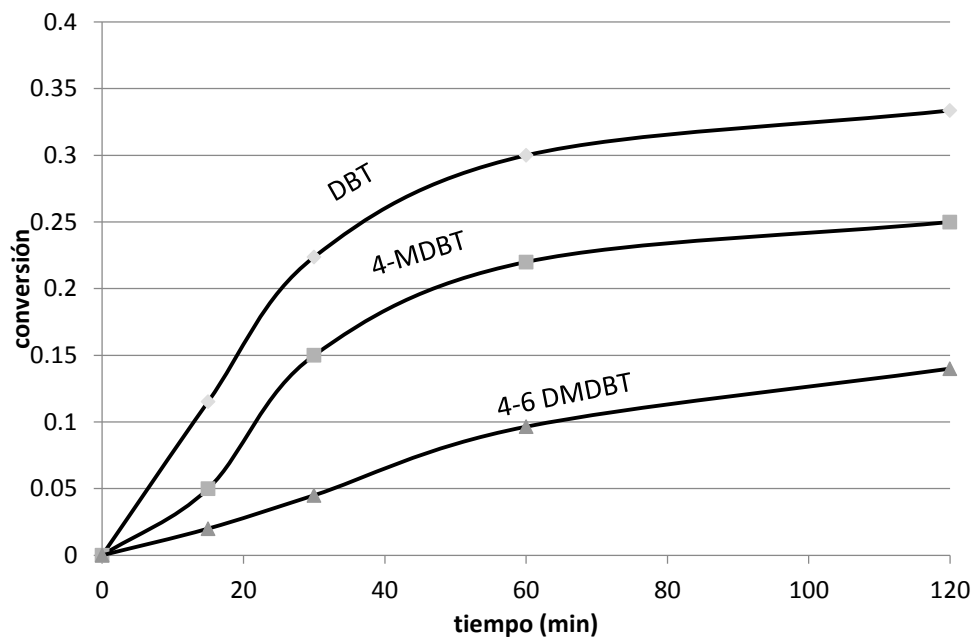


Figura 4.13 Conversión de DBT's con W40V1 (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).

En la figura 4.14 se aprecia que la conversión del catalizador W10V5 es buena, ya que al disminuir la temperatura las reacciones se ven afectadas, lo que es el caso del catalizador W8V5, donde la conversión del 4-6 DMDBT es despreciable.

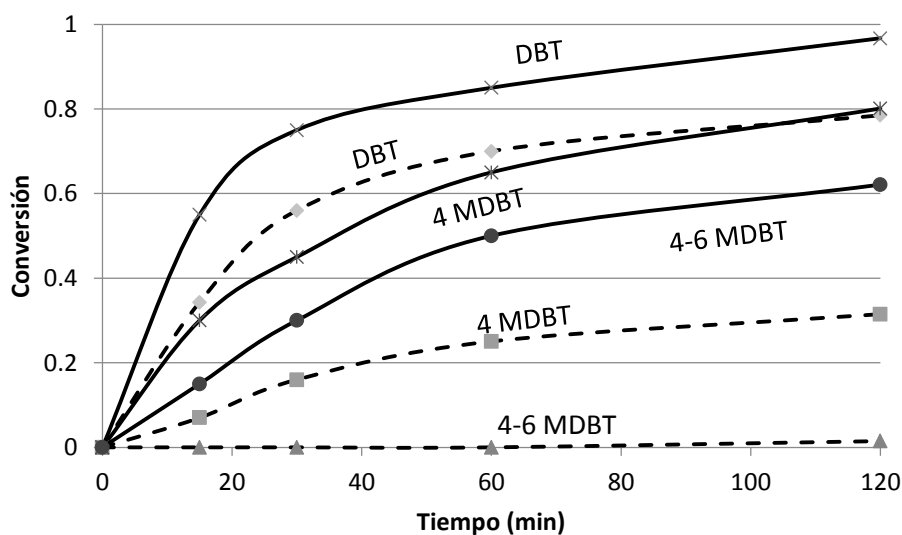


Figura 4.14 Conversión de DBT's con W10V5 (—) y W8V5 (- - -) (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).



En la figura 4.15 se aprecia que el catalizador con más vanadio (10%), mantiene conversiones similares a las obtenidas a 60°C, lo cual no ocurre con el catalizador que contiene (3%) de vanadio.

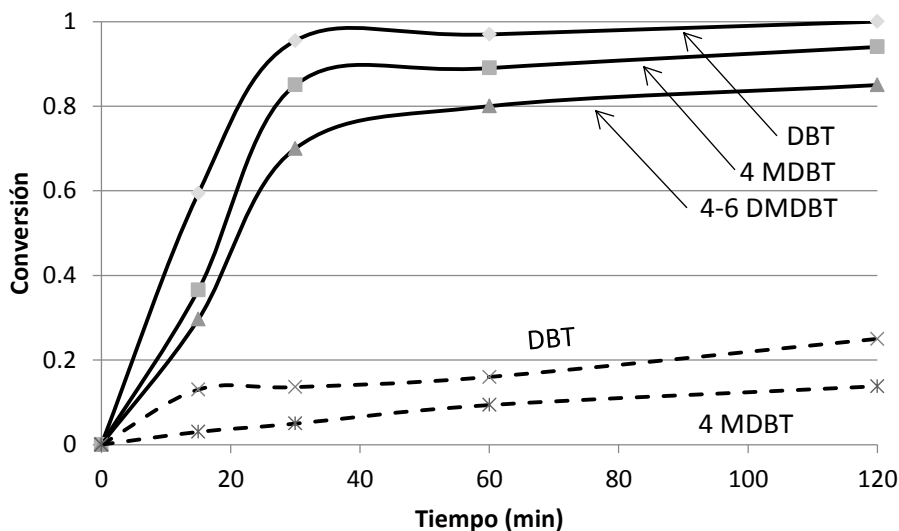


Figura 4.15 Conversión de DBT's con W10V10 (—) y W10V3 (- - -) (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).

En la tabla 4.5 se resumen los resultados de catalizadores oxidados al tiempo de 120 minutos, donde no se analizan conjuntamente con los catalizadores reducidos por motivos que a continuación se presentarán.

Tabla 4.5 Conversión y producción de compuestos organoazufrados con catalizadores oxidados a 30°C.

Catalizador	Conversión (%)			Producción de sulfonas (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W40V1	37	25	14	363	25	15
W7V16	0	0	0	0	0	0
W8V5	80	31	2	82	29	2
W10V10	100	91	84	100	92	83
W10V5	95	80	61	95	78	59
W10V3	25	14	0	27	13	0



Los catalizadores reducidos mostraron resultados inesperados, ya que las reacciones catalizadas por éstos no mostraron conversión alguna. En la tabla 4.6 se muestran los catalizadores ocupados para esta evaluación y los resultados obtenidos por dichos catalizadores.

Tabla 4.6 Resultados de reacciones con catalizadores reducidos a 30°C.

Catalizador	Conversión
RW40V1	Ninguna
RW5V16	
RW10V5	

Al obtener estos resultados se optó por no seguir ocupando catalizadores reducidos, ya que cada catalizador de la tabla 4.6 está relacionado con un catalizador más, y si la tendencia de la baja conversión continuaba, los resultados no tendrían provecho, así los experimentos siguientes se llevaron a cabo con catalizadores oxidados.

4.2.4 Reacciones con catalizadores oxidados a 0 °C.

Para estas pruebas de actividad se evaluaron los catalizadores que a 30°C mostraron conversiones elevadas, es decir, se trabajó solo con los catalizadores W10V5 y W10V10. La ventaja de estas pruebas, es que el efecto de descomposición térmica del peróxido de hidrógeno es mínimo, lo cual podemos inferir que la descomposición de este reactivo sea en mayor medida por la reacción de oxidodesulfuración.



En figura 4.16 se puede observar que la conversión de DBT's es muy baja, nótese que la escala de la figura se modificó para poder ser apreciada de mejor manera.

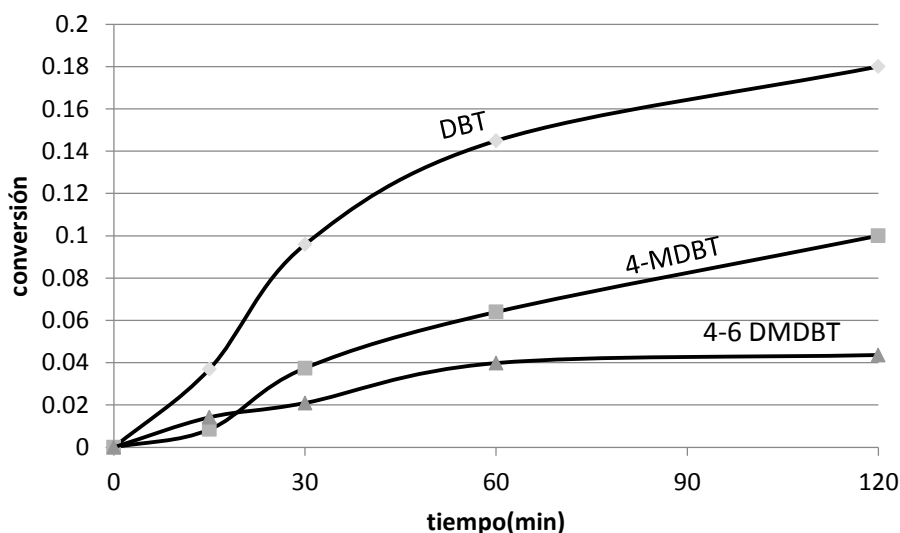


Figura 4.16 Conversión de DBT's con W10V5 (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).

En la figura 4.17 se observan conversiones altas de los DBT's, las cuales son más elevadas que algunas reacciones a temperatura de 60°C en las que se usaron los catalizadores W8V5, W7V16 y W8V5.

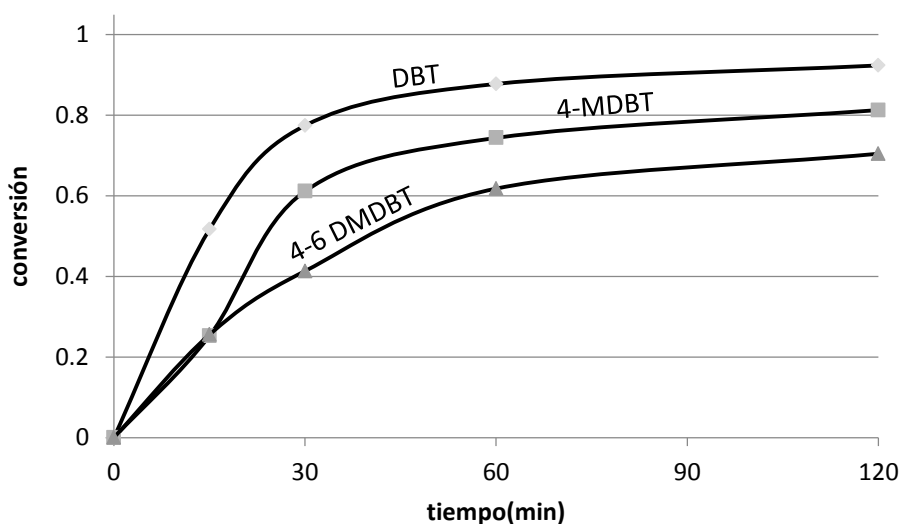


Figura 4.17 Conversión de DBT's con W10V10 (6/1 H₂O₂/DBT's inicial).



En la tabla 4.7 se muestran los resultados de las reacciones al tiempo de 120 minutos y 0°C con sus respectivos catalizadores.

Tabla 4.7 Conversión y producción de compuestos organoazufrados con catalizadores oxidados a 0°C.

Catalizador	Conversión (%)			Producción de sulfonas (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W10V10	92	81	70	96	83	66
W10V5	18	10	4	17	12	6

Para concluir con esta sección donde se evaluaron los catalizadores a diferentes temperaturas, se comparan los resultados de las reacciones a 60, 30 y 0°C con el 4-6 DMDBT que es la sustancia más difícil de convertir y donde se aprecia más el efecto de la temperatura.

En la figura 4.18 se muestra el efecto de la temperatura en la reacción, usando el catalizador W10V5, se aprecia que la temperatura juega un papel muy importante en esta reacción.

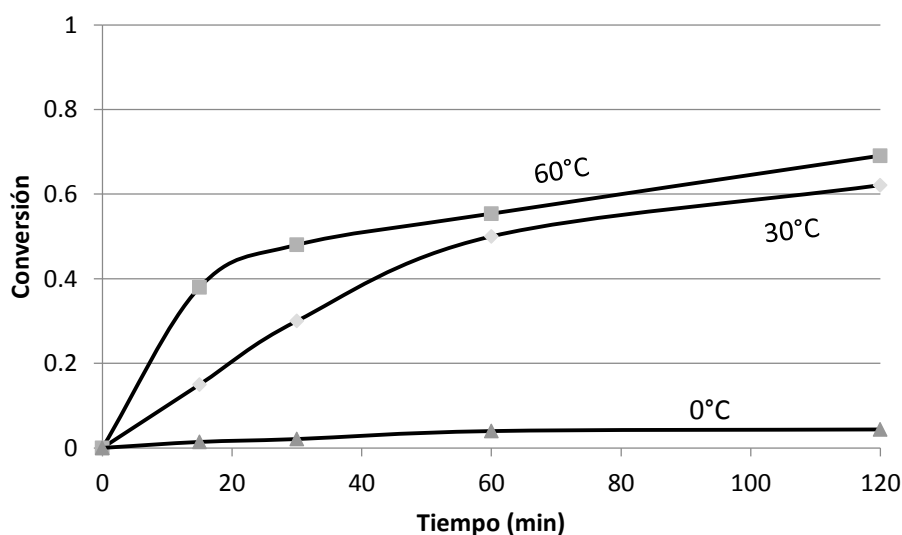


Figura 4.18 Conversión de 4-6 DMDBT con W10V5 a diferentes temperaturas.



En la figura 4.19 se puede ver una disminución de la conversión de 4-6 DMDBT, a pesar de esto, no se ve un cambio drástico al disminuir la temperatura, lo cual nos habla de un catalizador muy estable.

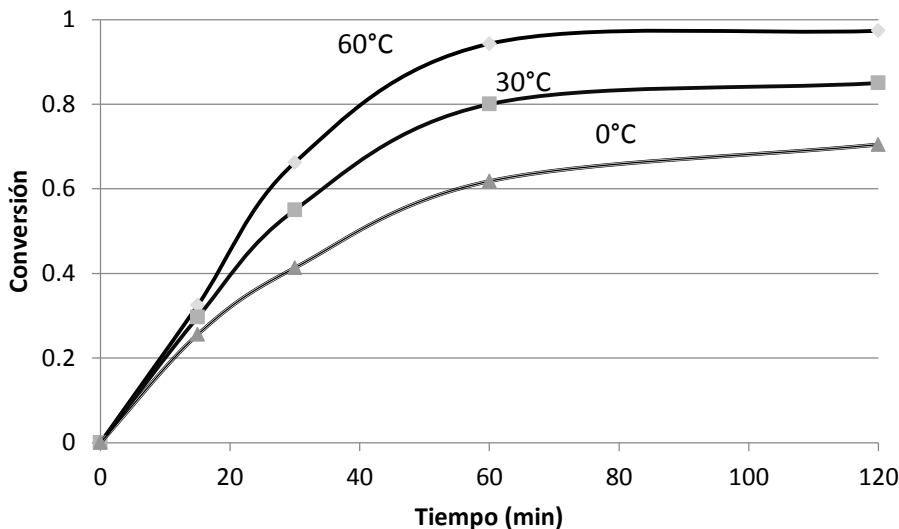


Figura 4.19 Conversión de 4-6 DMDBT con W10V10 a diferentes temperaturas.

Concluida esta sección de pruebas de actividad a diferentes temperaturas, el siguiente paso es realizar las reacciones a diferentes presiones. Pero ya que la cantidad de pruebas de reacción sería muy elevada, los catalizadores seleccionados para este procedimiento fueron: W10V5 y W10V10.

4.2.5 Reacciones a diferentes presiones y diferentes temperaturas

En este apartado, al haber disminuido la cantidad de catalizadores a evaluar, fue más sencillo llevar a cabo este estudio. Sabemos que a 60°C y presiones elevadas [Basaves, 2014] las reacciones de alguna manera no recienten el efecto de presurizar el sistema, pero al disminuir la temperatura a 30°C el efecto de la presión se agudiza. Así que propuse realizar primero una reacción para cada catalizador a 30°C y 12 atmósferas de presión con el gas CO₂ [Tolentino, 2012] y si los resultados eran buenos continuar con las siguientes reacciones.

El primer catalizador en ser probado fue el W10V5 a las condiciones ya antes mencionadas, donde no se obtuvo conversión alguna. De esta manera se



prescindió el uso de este catalizador ya que uno de los objetivos es realizar la reacción de oxidodesulfuración a condiciones opuestas.

Con el catalizador W10V10 se realizó un procedimiento similar, pero este tuvo una gran actividad y por consiguiente se optó por evaluarlo a las temperaturas de 60, 30 y 0°C salvo que ahora el sistema estaría presurizado a 12, 24 y 48 atmósferas con la presencia del gas CO₂. Esto con el objetivo de conocer si la reacción de oxidodesulfuración se podría realizar a las condiciones de formación de peróxido de hidrógeno.

Las reacciones subsecuentes a la mencionada (30°C y 12 atmósferas), se realizaron a 60°C y la presión se fue cambiando entre 12, 24, 48 atmósferas.

En la figura 4.20 es posible observar los resultados de la reacción realizada a 60°C y 12 atmósferas de presión, donde comparando con la figura 4.6 (1 atm y 60°C) se aprecia una disminución de la conversión.

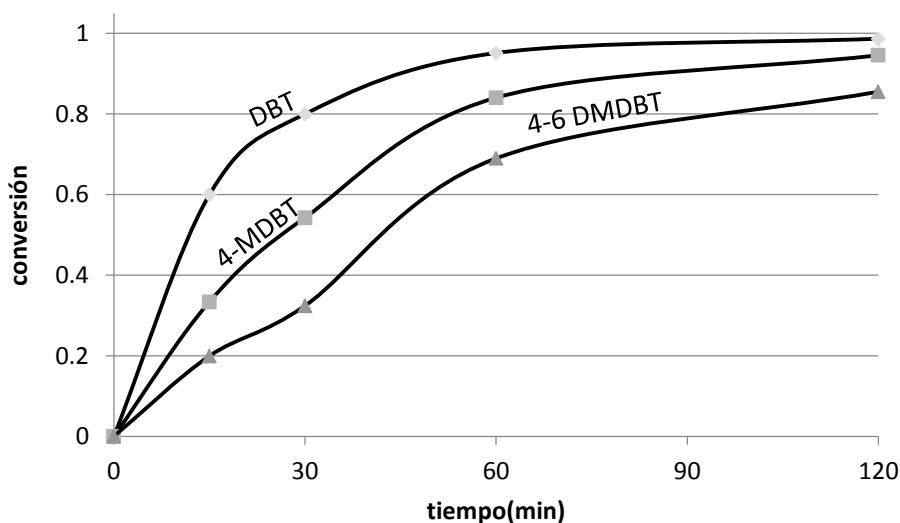


Figura 4.20 Reacción a 60°C y 12 atmósferas de presión usando W10V10 con adiciones de H₂O₂

En la figura 4.21 se muestran los resultados de la reacción realizada a 60°C y 24 atmósferas de presión, donde se observa cerca del minuto 30 que la reacción se detiene, esto por la falta de peróxido de hidrógeno, pero gracias a la yodometría pude darme cuenta y hacer una adición de este reactivo.

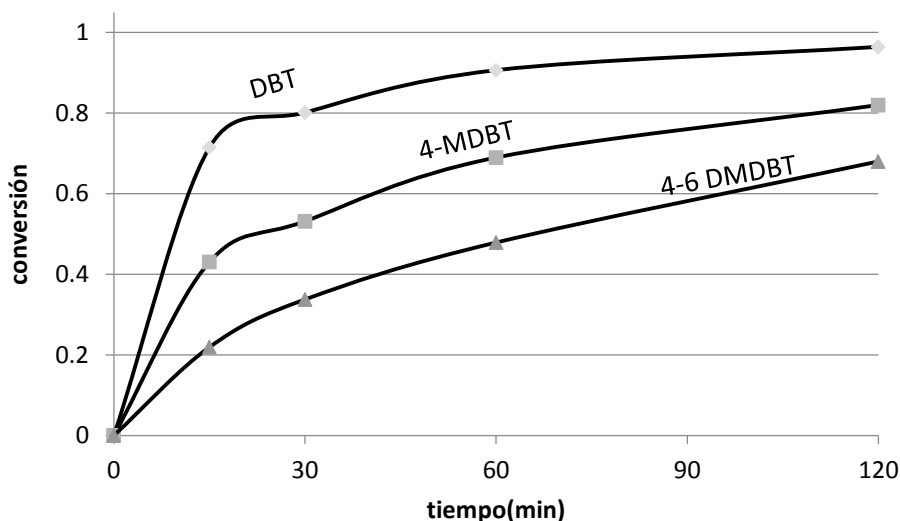


Figura 4.21 Reacción a 60°C y 24 atmósferas de presión usando W10V10 con adiciones de H₂O₂

De la misma manera que la reacción anterior, fue necesario hacer una adición de peróxido de hidrógeno después del minuto 30 de operación, esto se muestra en la figura 4.22.

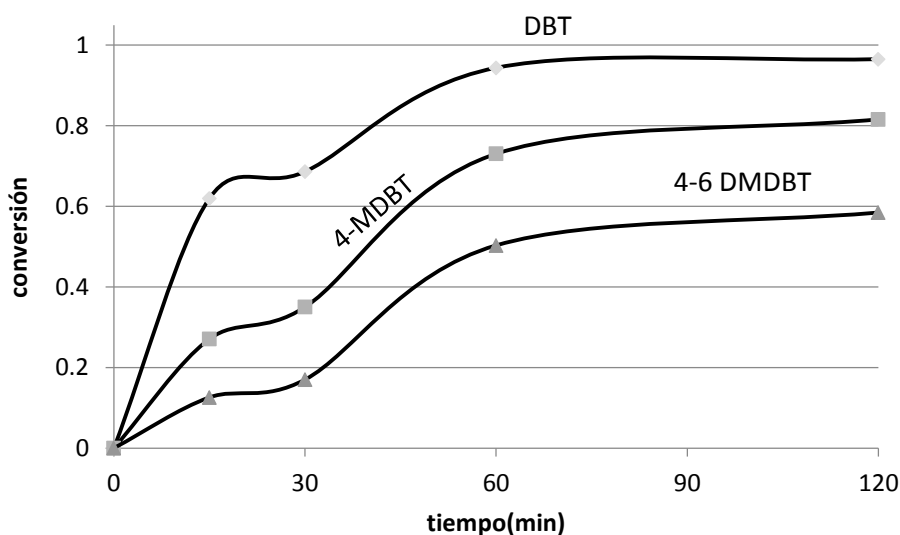


Figura 4.22 Reacción a 60°C y 48 atmósferas de presión usando W10V10 con adiciones de H₂O₂

Puesto que en las reacciones a 60°C y diferente presión atmosférica se obtuvieron buenas conversiones de DBT's, se espera que a 30°C y altas presiones (24 y 48 atmósferas) continúe esta tendencia.



En la figura 4.23 se muestran resultados de la reacción realizada a 30°C y 12 atmósferas de presión, donde las condiciones de operación son las mismas con las que se descartó al catalizador W10V5. Para este catalizador W10V10, la conversión de DBT's muestra conversiones elevadas en los primeros minutos de la reacción.

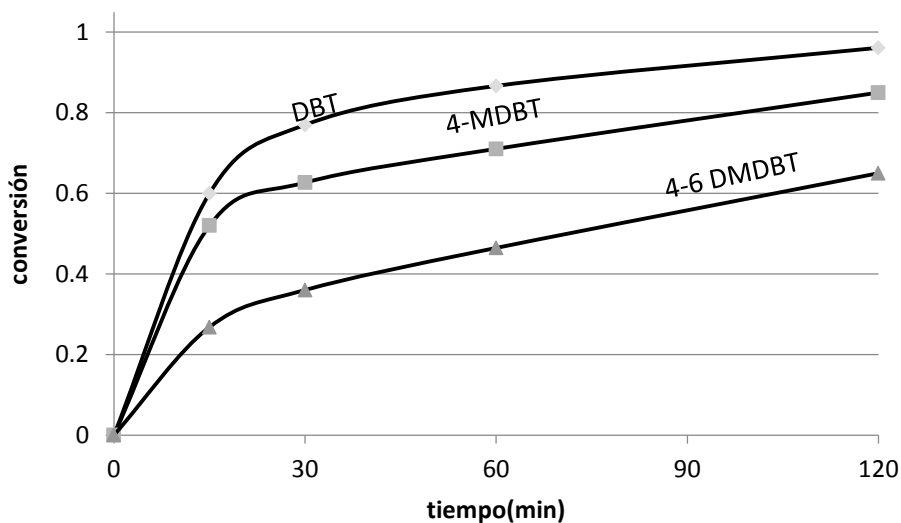


Figura 4. 23 Reacción a 30°C y 12 atmósferas de presión con W10V10

En la figura 4.24 se muestran los resultados de la reacción a 30°C y 24 atmósferas de presión, donde se aprecia que el DBT (sustancia menos impedida estéricamente) no disminuye en gran medida su conversión con respecto a las otras reacciones.

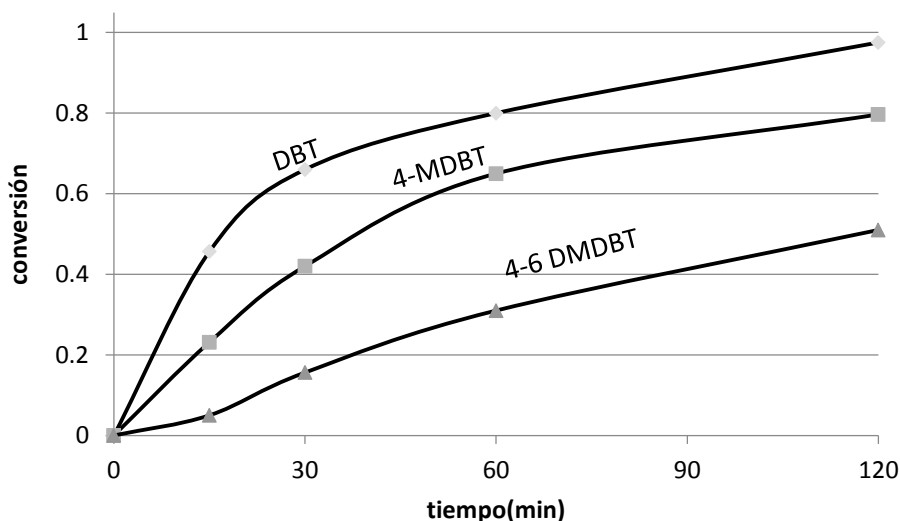


Figura 4.24 Reacción a 30°C y 24 atmósferas de presión con W10V10

En la figura 4.25 donde se muestran los resultados de la reacción a 30°C y 48 atmósferas de reacción, ya se aprecia una disminución de la conversión de DBT comparada con las reacciones anteriores (menor presión).

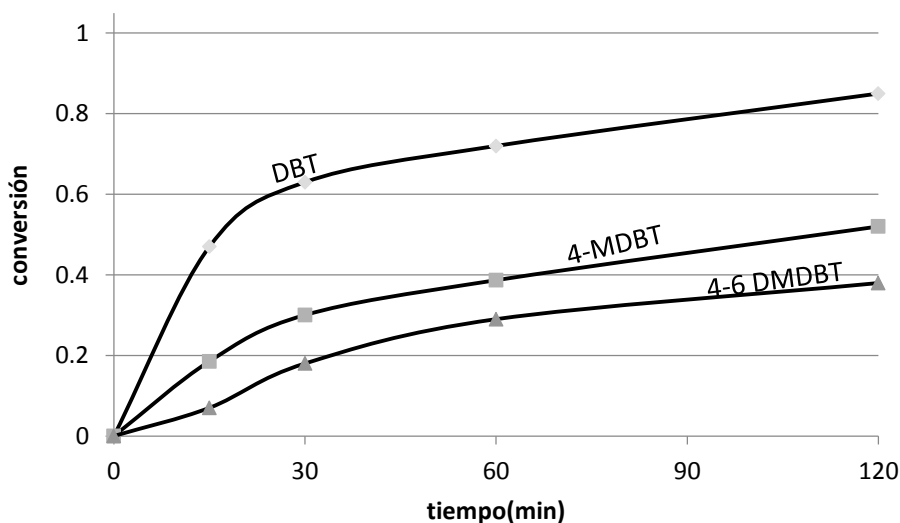


Figura 4.25 Reacción a 30°C y 48 atmósferas de presión con W10V10

Los experimentos posteriores consistieron en disminuir la temperatura a 0°C y 12 atmósferas de presión, donde no existió conversión alguna.



Es por eso que en las siguientes figuras se resumirá la experimentación a diferentes presiones y temperaturas. En la figura 4.26 se muestra las conversiones de 4-6 DMDBT a 60°C donde un cambio de presión reduce considerablemente la conversión.

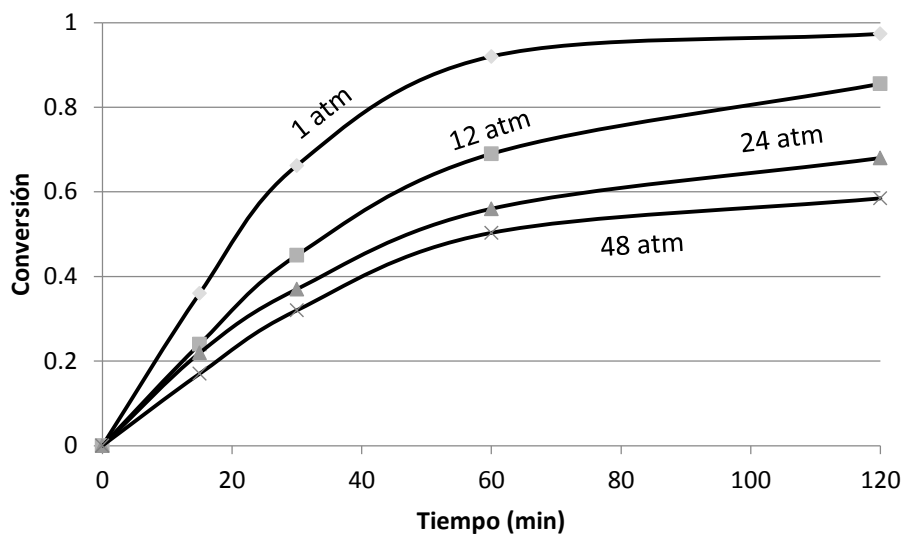


Figura 4.26 Conversiones de 4-6 DMDBT a 60°C y diferentes atmosferas de presión

En la figura 4.27 se muestra las conversiones de 4-6 DMDBT a 30°C donde ya se aprecia una gran disminución de conversiones a diferentes presiones.

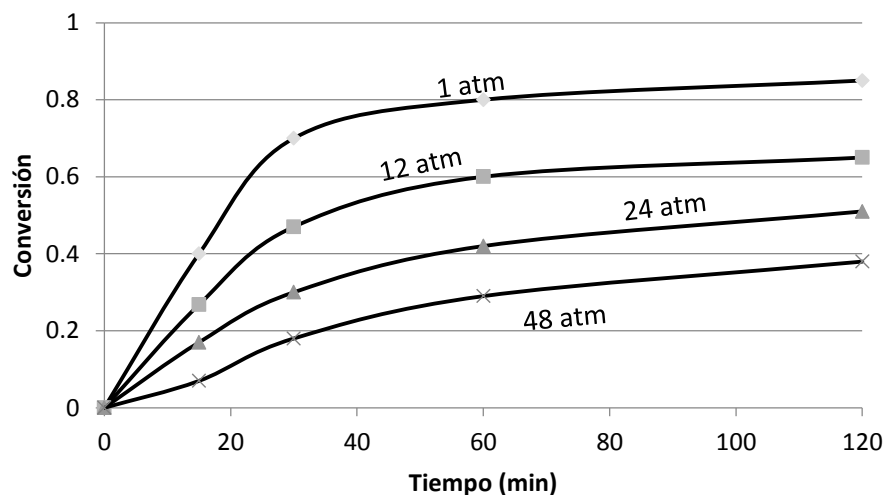


Figura 4.27 Conversiones de 4-6 DMDBT a 30°C y diferentes atmósferas de presión



Finalmente se muestran las figuras 4.28, 4.29 y 4.30 donde se evalúa el efecto de presión y temperatura en la conversión al tiempo de 120 minutos para los DBT's.

En la figura 4.28 se muestra el efecto de presión y temperatura en la conversión del DBT.

El efecto de disminuir la temperatura a presión constante se puede ver en el plano YZ. Para el plano YZ ubicado a presión atmosférica se visualiza que la disminución en la conversión es mínima, pero al ir avanzando a lo largo de la coordenada de presión (X) disminuye de forma drástica, lo que da como resultado observar un trapecio entre las presiones de 1 y 12 atm. Esta figura resulta confusa, aunque si se analiza como si se hubiera alcanzado alguna conversión la figura sería un rectángulo como los que se aprecian entre las temperaturas de 60-30 °C pero al no haber conversión la arista ubicada a 12 atm y 0°C se prolonga hasta el valor de cero conversión.

Ahora bien, si se avanza por el plano XZ es posible ver que a 60°C y presiones elevadas, la conversión no se ve afectada de manera considerable y si se desplaza por el eje de la temperatura (Y) llegando a 30°C, la conversión no disminuye considerablemente ya que se puede observar una 'meseta' entre este rango de temperaturas. El problema es al llegar a los 0°C, donde a presiones elevadas la 'meseta' cae lo que da a entender que la reacción a condiciones opuestas de temperatura y presión sea difícil de realizarse.

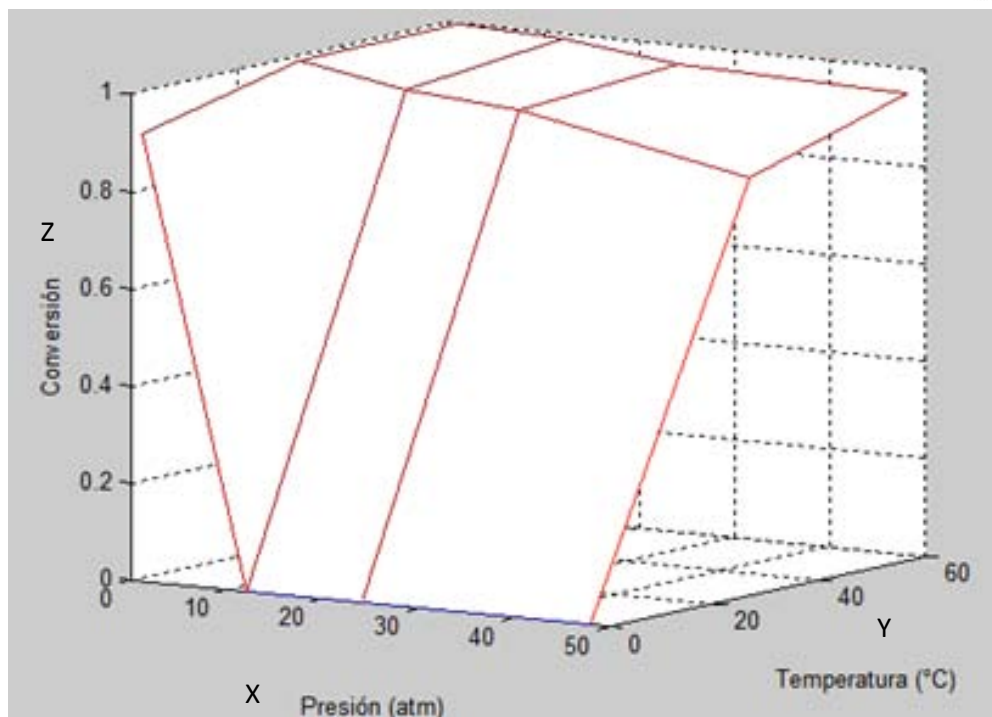


Figura 4.28 Efecto de presión y temperatura en la conversión de DBT

En la figura 4.29 se observa que al aumentar la presión, la descomposición de 4-MDBT también disminuye lo que con el DBT no ocurría. Al ser una sustancia más impedida estéricamente es lógico observar este comportamiento.

El plano YZ presenta un comportamiento similar respecto de la figura 4.28 pero el plano XZ cambia. Lo interesante de este plano, es que a 60°C se puede observar que entre 24 y 48 atm la conversión es equivalente, el cual es un efecto observado en experimentos anteriores [Basaves, 2014].

Si se continúa avanzando por el eje de la temperatura (Y), al llegar a 30°C se observa un descenso proporcional al aumento de presión.

Solo por mencionarlo, al llegar a 0°C se observa el mismo efecto mostrado en la figura 4.29.

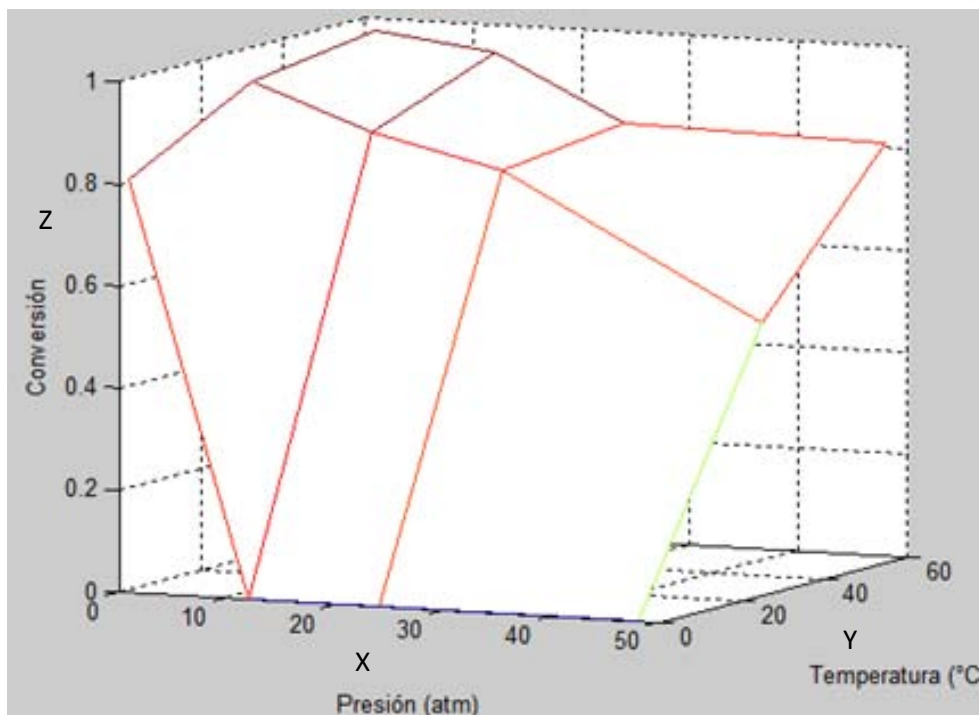


Figura 4.29 Efecto de presión y temperatura en la conversión de 4-MDBT

Finalmente se muestra la figura 4.30, conversión de 4-6 DMDBT donde el efecto de presión y temperatura es muy evidente y se puede apreciar de mejor manera que el DBT y el 4-DMDBT.

Al ser el compuesto más impedido estéricamente y por consiguiente el más difícil de oxidar, en la figura es muy fácil ver que en el plano YZ al aumentar la presión disminuye la conversión y de la misma manera el plano XZ al disminuir la temperatura disminuye la conversión, lo cual fue presentado en las gráficas 4.26 y 4.27.

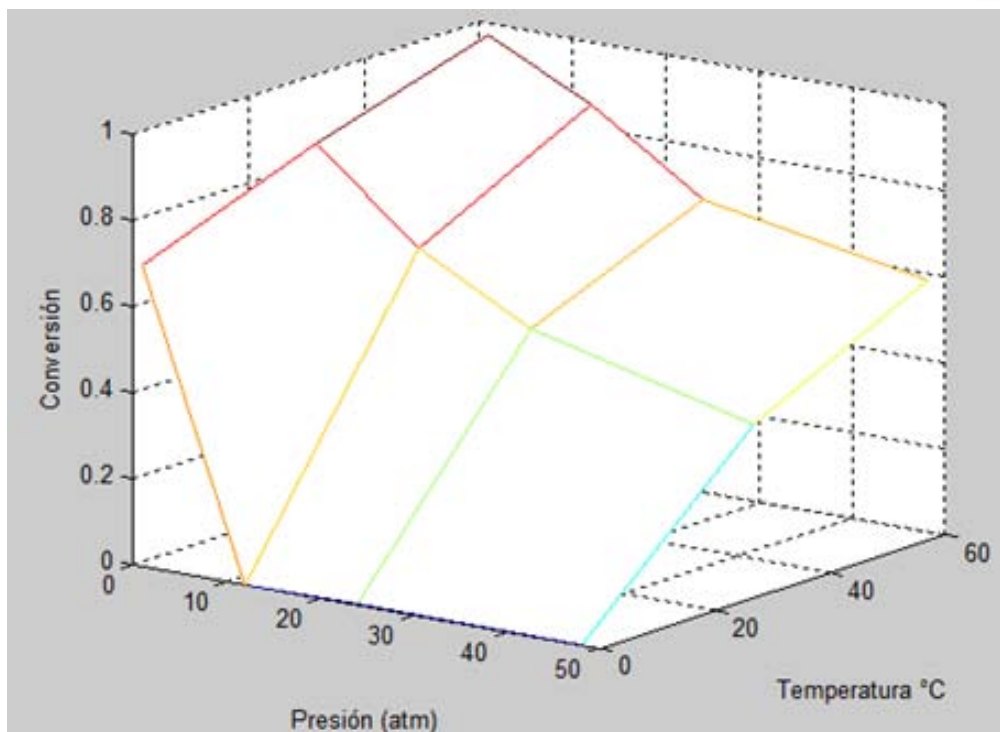


Figura 4.30 Efecto de presión y temperatura en la conversión de 4-6 DMDBT.

Debido a la gran cantidad de resultados de las pruebas de actividad, sería difícil conjuntar la descomposición del agente oxidante con estos resultados, por las siguientes razones:

- A elevadas temperaturas el peróxido de hidrógeno no solo participa en la ODS, sino también se descompone térmicamente.
- En los resultados de pruebas de actividad se comparan catalizadores con alguna similitud, ya sea la misma carga de un metal, exceso de alguno de los metales, los metales por separado o por su número de oxidación (oxidado o reducido) y la evaluación de agente oxidante se enfoca en lo factible que es el peróxido de hidrógeno a descomponerse con tungsteno y vanadio con sus diferentes números de oxidación.
- La gran cantidad de resultados distrae al lector y por esta razón perderse el objetivo de cada sección.



4.3 Evaluación del agente oxidante

El análisis del agente oxidante es tan importante como el de los DBT's, ya que gracias al peróxido de hidrógeno se logra la oxidodesulfuración. Con los catalizadores W40V1, W7V16, W8V5, W9 y V9 se limitó la reacción, es decir, solo se añadió peróxido de hidrógeno al tiempo inicial en una proporción de 6 moles de oxígeno por 1 de azufre. La razón de este procedimiento fue conservar el concepto de un reactor por lotes, aunque al tomar muestras se altera el sistema pero el efecto sobre la reacción es despreciable si se considera una mezcla homogénea.

4.3.1 Evaluación del agente oxidante con catalizadores oxidados a 60°C

Los resultados de yodometría (Anexo I, II) ayudaron a la evaluación del agente oxidante, de esta manera se conoció la presencia de peróxido de hidrógeno durante el transcurso de la reacción. En la figura 4.31 se muestra el consumo de peróxido de hidrógeno con catalizadores con mayor cantidad de tungsteno soportado, además las líneas de descomposición térmica y la cantidad de peróxido estequiométrico inicial.

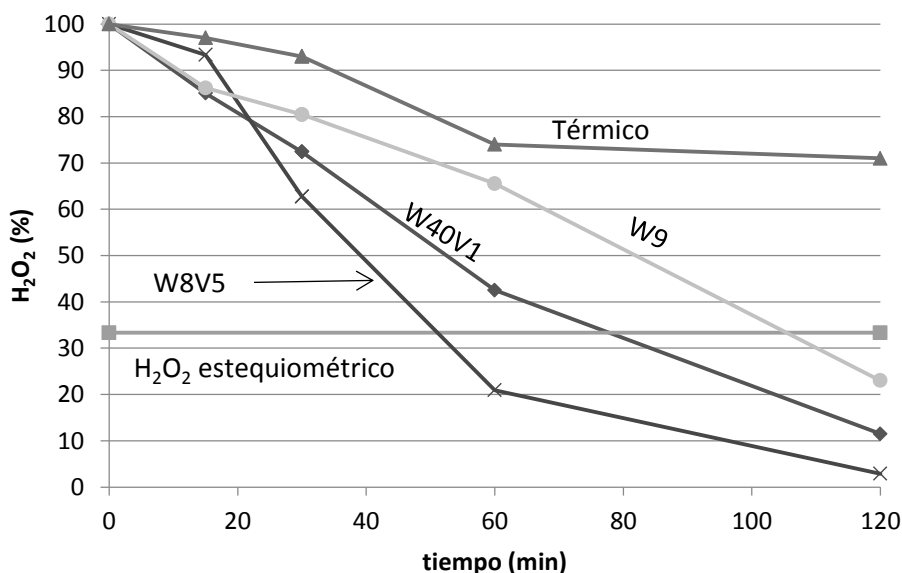


Figura 4.31 Descomposición de H₂O₂ a 60°C con catalizadores en mayor proporción de tungsteno.



La figura 4.32 muestra los resultados de catalizadores que contienen mayor cantidad de vanadio que de tungsteno, donde la descomposición de peróxido de hidrógeno es más rápida que la mostrada en la figura 4.31 y se puede asumir que el vanadio ayuda en mayor medida a la descomposición de peróxido de hidrógeno que el tungsteno.

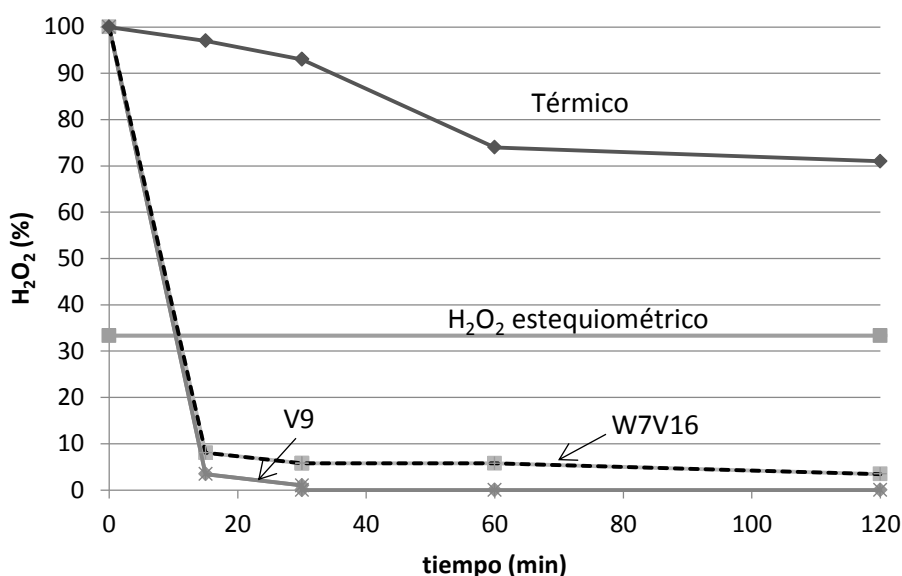


Figura 4.32 Descomposición de H₂O₂ a 60°C con catalizadores en mayor proporción de vanadio.

4.3.2 Evaluación del agente oxidante con catalizadores reducidos a 60°C.

Una vez mostrados los resultados de los catalizadores oxidados, se presentan los resultados de los catalizadores reducidos en los cuales, recordando las conversiones de estos, fueron más altas que las conversiones de catalizadores oxidados.

En la figura 4.33 se presenta los resultados de catalizadores reducidos donde se puede ver que la descomposición del peróxido de hidrógeno es más lenta, lo cual nos habla de una selectividad mayor en comparación de los catalizadores oxidados.

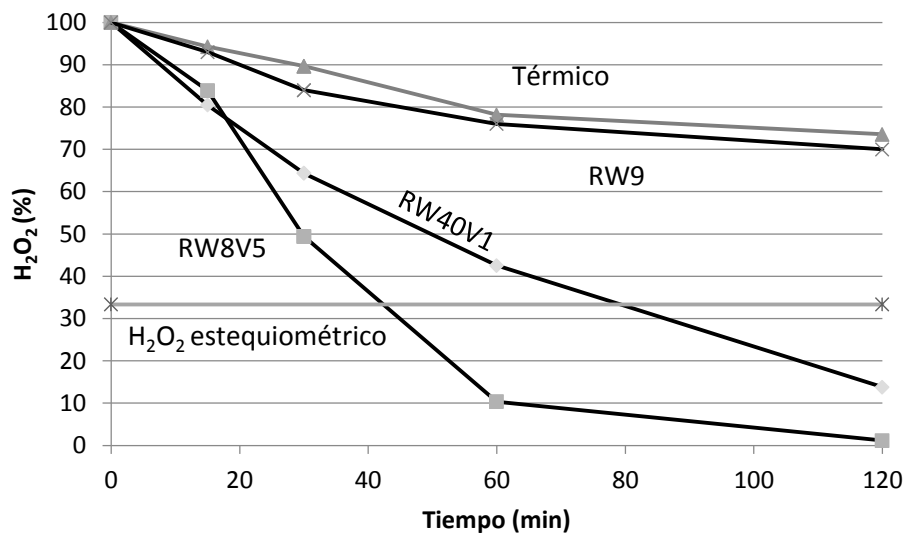


Figura 4.33 Descomposición de H₂O₂ a 60°C con catalizadores en mayor proporción de tungsteno reducido.

La figura 4.34 nos muestra la descomposición de peróxido de hidrógeno en catalizadores con mayor cantidad de vanadio que de tungsteno, donde comparando esta con la figura 4.32 (catalizadores oxidados), no se ve una diferencia considerable en la descomposición del agente oxidante.

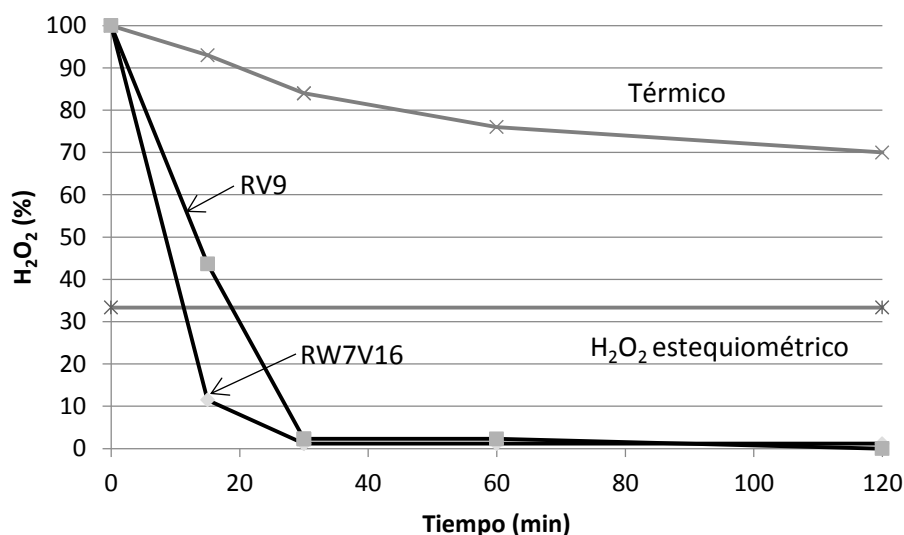


Figura 4.34 Descomposición de H₂O₂ a 60°C con catalizadores en mayor proporción de vanadio reducido.



En la sección 4.3.1 y 4.3.2 se presentó el comportamiento del agente oxidante en la reacción con distintos catalizadores sin hacer adiciones de este reactivo, en la sección 4.3.3 se presenta el comportamiento de peróxido de hidrógeno con adiciones según sea necesario.

4.3.3 Evaluación del agente oxidante con catalizadores oxidados a diferentes temperaturas realizando adiciones requeridas.

Debido a que con el paso del tiempo los catalizadores se van desactivando, se prepararon nuevos catalizadores, en los cuales se recopiló información de los anteriores y surgió la serie W10. En esta serie de catalizadores se optó por realizar la adición de peróxido de hidrógeno cuando fuera necesario.

En la figura 4.35 se muestra los resultados de la serie W10 a 60°C, en la cual se puede visualizar un alto consumo de agente oxidante, y este cambia de acuerdo a la composición de vanadio. Donde a mayor cantidad soportada de vanadio, el consumo es mayor.

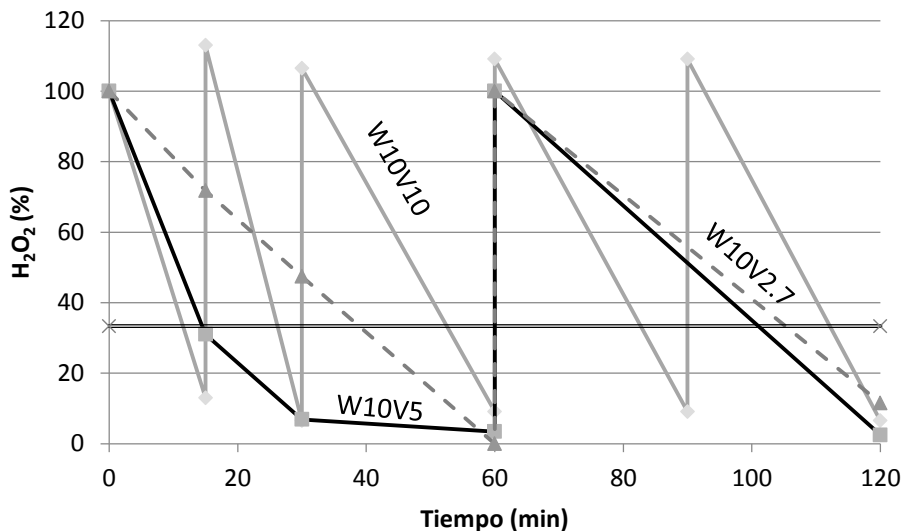


Figura 4.35 Descomposición de H_2O_2 a 60°C con adiciones sucesivas

Ahora bien, ya que se conoce que la cantidad de vanadio promueve la descomposición de agente oxidante, en la figura 4.36 se muestran los resultados de las reacciones a 30°C con el uso de la serie de catalizadores W10. Además de



eso, se puede ver el efecto de la temperatura, ya que a 30°C ya no fue necesario hacer adiciones de peróxido de hidrógeno.

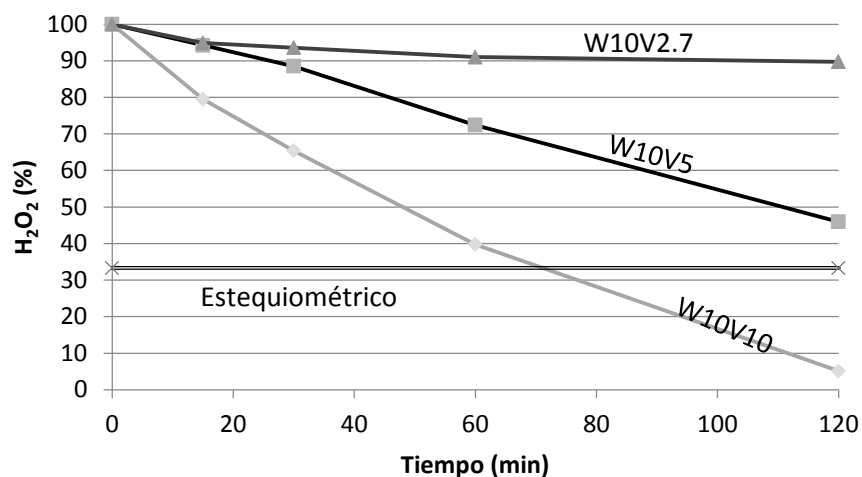


Figura 4.36 Descomposición de H₂O₂ a 30°C

Esta descomposición térmica se corrobora a 0°C, donde la descomposición del peróxido de hidrógeno es dada únicamente por el catalizador, ya que a esta temperatura el agente oxidante es muy estable. En la figura 4.37 se puede visualizar como la descomposición de H₂O₂ es muy baja y la escala de la figura se tuvo que modificar.

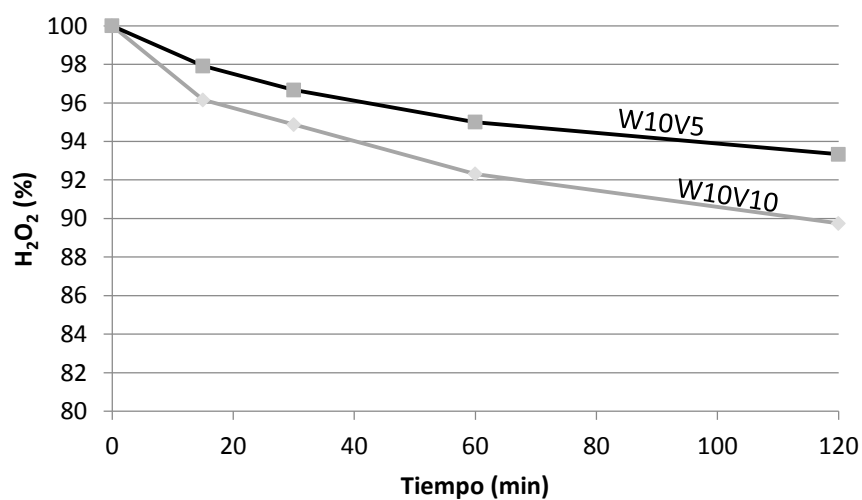


Figura 4.37 Descomposición de H₂O₂ a 0°C



Al haber revisado la influencia de la temperatura en la descomposición del peróxido de hidrógeno, en la siguiente sección se revisa el efecto de la presión sobre el agente oxidante.

4.3.4 Evaluación del agente oxidante con catalizadores oxidados a diferentes presiones y temperaturas realizando adiciones sucesivas.

Como se ha mostrado anteriormente, la presión afecta a la reacción de oxidodesulfuración, pero a temperaturas altas, este efecto no es tan significativo. En la figura 4.38 se puede ver que se realizaron adiciones al reactor, en las distintas pruebas de actividad, esto con el objetivo de no limitar la reacción. Aunque se corrió el riesgo de perder mezcla reactiva al despresurizar el sistema o contaminar el sistema, por lo que el procedimiento de adicionar más peróxido de hidrógeno se realizó con mucha cautela. Las bases de que este procedimiento no afectara a la reacción fueron:

- Al haberse consumido el peróxido de hidrógeno, la reacción no puede continuar.
- Para despresurizar el sistema, se tuvo que hacer lentamente para evitar una posible pérdida de mezcla reactiva.
- La reacción es más rápida a temperaturas altas, así que mientras se volvía a adecuar el sistema, la reacción en ese período no era significativa. (temperatura ambiente)

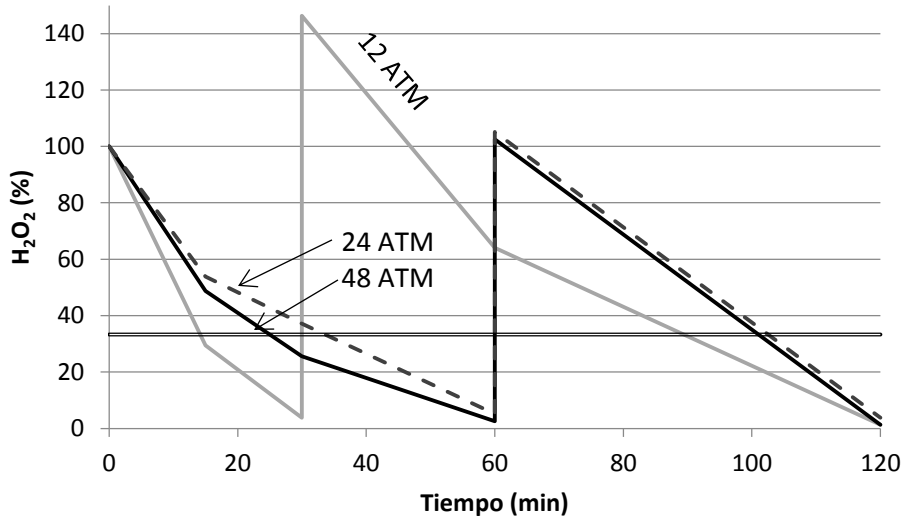


Figura 4.38 Descomposición de peróxido de hidrógeno a diferentes presiones a 60°C

En la figura 4.39 es más fácil observar el efecto de la presión ya que a 30°C no fue necesario hacer adiciones sucesivas, debido a que a mayor presión, la reacción se ve afectada y por ende la descomposición del agente oxidante.

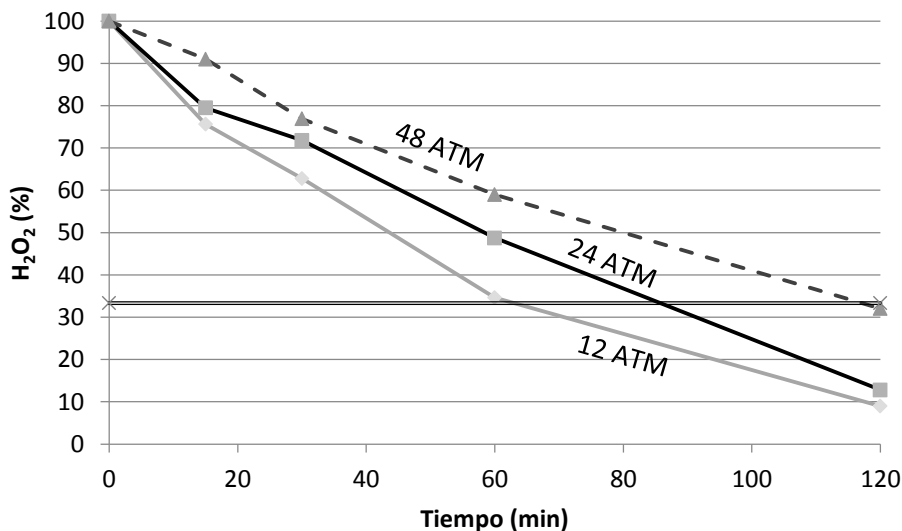


Figura 4.39 Descomposición de peróxido de hidrógeno a 30°C y diferentes presiones.

Para terminar este análisis es necesario mencionar que a la temperatura de 0°C y la presión de 12 atmósferas, la reacción no ocurrió y esto además se corroboró con la descomposición del peróxido de hidrógeno, donde el volumen de titulación no cambió.

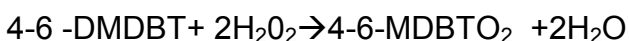
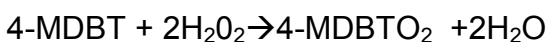
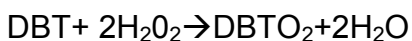


4.4 Evaluación de productos en la reacción de oxidodesulfuración.

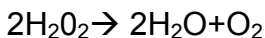
Esta sección resume el trabajo realizado de las secciones 4.2 y 4.3, de manera que se compararán las características que pueden influir en la reacción de oxidodesulfuración como:

- Catalizador en su estado oxidado o reducido
- Las diferentes temperaturas de operación
- La composición del catalizador (diferentes cargas de Vanadio)
- Diferentes presiones de operación

Las reacciones deseadas en la experimentación son:



Y la reacción no deseada:



Por lo que se definió la variable R como: $R \left(\frac{\text{O}_2\text{DBT}'s}{\text{H}_2\text{O}} \right) = \frac{\text{Moles de producto deseado}}{\text{moles de producto no deseado}}$

Es necesario mencionar que el agua se genera en las reacciones deseadas y la no deseada, pero ya que no es fácil cuantificar el agua contenida en el reactor, esta se mide indirectamente. Del consumo molar de peróxido de hidrógeno se restan el doble de las moles producidas de óxidos de dibenzotiofenos obteniendo como resultado las moles de agua que se generaron a partir del agente oxidante.

Para evaluar $R \left(\frac{\text{O}_2\text{DBT}'s}{\text{H}_2\text{O}} \right)$ de catalizador reducido y oxidado, se compara los resultados del catalizador W10V5 Y RW10V5. En la tabla 4.45 se puede apreciar el incremento de $R \left(\frac{\text{O}_2\text{DBT}'s}{\text{H}_2\text{O}} \right)$ al ser un catalizador reducido.



Tabla 4.8 $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ entre catalizador oxidado y reducido a 60°C

Catalizador	R
W10V5	0.22
RW10V5	0.43

A consecuencia de que el efecto de temperatura es muy importante en la reacción y en la estabilidad del peróxido de hidrógeno, se compara $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ de los catalizadores de la serie W10 a diferentes temperaturas. En la tabla 4.46 se aprecia como $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ aumenta al disminuir la temperatura debido a que la pérdida de peróxido de hidrógeno es principalmente por la reacción.

Además del efecto de temperatura, se muestra el comportamiento de los catalizadores con distinta carga de Vanadio, donde se puede ver como a una temperatura elevada el de mayor carga posee $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ más baja y al ir disminuyendo la temperatura va aumentando conforme la carga es mayor.

Hay que señalar que el catalizador W10V3 no cumple con estas aseveraciones por la razón que este catalizador no fue tan activo como los de mayor carga de Vanadio, así $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ debe de ser más baja.

Tabla 4.9 $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ a diferentes temperaturas

Catalizador	$R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$		
	60°C	30°C	0°C
W10V10	0.07	0.44	64.96
W10V5	0.22	0.92	0.97
W10V3	0.15	0.74	0



El efecto de presurizar el sistema también influye en $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$, este efecto se evaluó con el catalizador W10V10 a 30°C a las diferentes presiones evaluadas. Los resultados mostrados en la tabla 4.47 nos dicen que al aumentar la presión $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ disminuye.

Tabla 4.10 $R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$ a diferentes presiones

Presión (Atm)	$R \left(\frac{O_2 DBT's}{H_2O} \right)$
1	0.44
12	0.39
24	0.38
48	0.36

4.5 Resumen

Los catalizadores ocupados en el presente trabajo, mostraron una actividad diferente de acuerdo a la cantidad metálica impregnada, por lo que fueron analizadas una variedad de composiciones.

En las pruebas de actividad realizadas se pudo distinguir el comportamiento de tungsteno y vanadio, donde el tungsteno brindó una mayor composición de DBT's en un mayor tiempo de reacción, lo que para el vanadio resultó opuesto, ya que otorga una conversión rápida pero con menor conversión de DBT's.

Al comparar los resultados de los catalizadores oxidados y reducidos, se puede ver que a condiciones estándar de la reacción de oxidodesulfuración (60°C y 1 atm) los catalizadores reducidos dan una mayor conversión de DBT's, pero al cambiar las condiciones de operación se vuelven ineficientes lo que con los catalizadores oxidados este cambio no es tan drástico.

Respecto a las condiciones de operación del reactor, al alejar la temperatura y la presión de las condiciones estándar se apreció una disminución en la conversión de DBT's, donde el parámetro más significativo fue la temperatura.



CONCLUSIONES

En las pruebas realizadas a las diferentes condiciones de temperatura y presión, se pudo observar que el orden de reactividad de los dibenzotiofenos no se ve afectado al modificar la temperatura y la presión, (DBT>4-MDBT>4-6-DMDBT) como era de esperarse, ya que este orden de reactividad está fundamentado en el impedimento estérico de dichas moléculas.

Al adicionar peróxido de hidrógeno solo al inicio de la reacción, fue posible visualizar que las pruebas a 60°C después de un tiempo se limitaban aunque existiera un exceso inicial de agente oxidante, y este efecto posteriormente se trató de reducir al adicionar peróxido de hidrógeno cada vez que se requiriera. Por lo que el añadir poco a poco reactivo, es más efectivo y el sistema no lo reciente tanto que si se añadiera todo el reactivo necesario al inicio de la reacción de ODS.

Los catalizadores oxidados ocupados en pruebas a elevada temperatura descomponen en mayor medida al agente oxidante pero muestran conversiones de dibenzotiofenos no proporcionales a la descomposición de peróxido de hidrógeno, en cambio los catalizadores reducidos la descomposición del agente oxidante es relativamente proporcional a la conversión de dibenzotiofenos, lo cual puede ser debido a que a elevadas temperaturas los catalizadores reducidos estabilicen los intermedios de reacción (peroxocomplejos).

Al disminuir la temperatura los catalizadores más activos fueron los que poseían un número de oxidación más alto, esto puede ser debido a que la descomposición del peróxido de hidrógeno provocada por la temperatura disminuye y la descomposición promovida por el catalizador sigue existiendo. En los catalizadores reducidos, al consumir menos peróxido a temperaturas elevadas a causa de una buena estabilidad entre el catalizador y el peróxido de hidrógeno, se



puede inferir que no promueven en gran medida la descomposición del agente oxidante lo que a temperaturas menores es necesario.

El efecto de aumentar la presión a temperaturas elevadas no afecta considerablemente la conversión de los dibenzotiofenos, lo que a temperaturas bajas es un factor determinante. Este efecto puede ser atribuido a que la reacción es en fase líquida, la cual no se ve afectada por la presión.

La temperatura es el factor más determinante en la reacción, ya que en las reacciones al presurizar el sistema no hubo un efecto tan drástico como el de disminuir a temperatura. Esto a consecuencia de que la temperatura afecta en todos los aspectos de la reacción como: en la cinética de reacción, la solubilidad del gas en el líquido y la descomposición del agente oxidante.

Recomendaciones

En esta sección se muestran algunos consejos que pueden servir a la hora de iniciar un trabajo relacionado con la evaluación de actividad catalítica en la ODS.

- Conocer los trabajos previos e información relacionada con el tema.
- Realizar un plan de trabajo en donde se trate de disminuir la cantidad de experimentos y se logren los objetivos planteados.
- Cuando se prepare un catalizador, no esperar demasiado tiempo para realizar las pruebas de actividad ni su caracterización.
- Almacenar el catalizador en un lugar seco y preferiblemente evitar la luz.
- Planear el número de pruebas a realizar con el catalizador para calcular la cantidad de catalizador a preparar más un 10 %.
- No limitar la reacción, es decir, realizar adiciones de reactivos según sea requerido.
- Utilizar el reactor Parr preferentemente a temperaturas menores de 30°C, ya que si éste se usa a mayores temperaturas puede requerir adiciones de un reactivo.



REFERENCIAS

- Anisimov, A. V. and Tarakanova, A. V. (2009). Oxidative desulfuration of hydrocarbon raw materials. Russian journal of general chemistry 79, páginas 32-40
- Avilés Cabrera Ma. Del Lourdes, Caballero Robles Juan José, Vargas Rodríguez Edgar, Hidrodesulfuración profunda, Tesis de licenciatura en ingeniería química, UAM, laboratorio de procesos y diseño, 2003.
- Babich, I. V. and Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. , Fuel 82, 607- 631 (2003).
- Basaves Martínez Marcos, Síntesis y caracterización de catalizadores de W_0_3/Al_2O_3 para el proceso de desulfuración oxidativa (ODS). Tesis de licenciatura en ingeniería química, UNAM, FES zaragoza (2014).
- Cedeño Caero Luis, Navarro A. Jorge F., Gutiérrez Alejandro Aída, Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process, Catalysis Today 116 (2006) 562-568.
- Cedeño Caero Luis, Gutierrez Alejandro Aida, Gomez Bernal Hugo, Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalyst: An alternative to Deep desulfuration of diesel, Catalysis today 142 (2009) 227-233.
- Cedeño Caero Luis, Pedraza F., Florentino M., Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. Catalysis today 172, 189-194, (2011).
- Cuevas García Rogelio, Desactivación de catalizadores, 10/11/2008, recuperado de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/desactivacion_5726.pdf



- E. Manahan Stanley, Introducción a la química ambiental, editorial Reverte, 402-404, 2007.
- Energy dispersive, Scanning Electron Microscope, en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy consulta 8 de marzo de 2015.
- Ford, J. W.; Janakat, M. E. ; Eckert, C. A. (2008). Local polarity in CO₂-Expanded Acetonitrile: A nucleophilic substitution reaction and solvatochromic probes. The journal of organic chemistry 73, 3364-3368.
- Hutchenson K, Scurto A., Subramanian B.; Gas expanded liquids: fundamentals and applications, American Chemical society, (2009).
- Hulea, V.; Fajula, F.; Bousquet, J. (2001). Mild Oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves—A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels. Journal of catalysis 198, páginas 179- 186.
- ICP, Reducción a temperatura programada, recuperado de www.ICP.CSIC.es/archivos/vapoyo/Castellano/Descripcion_tecnicas/Discripcion%20Quimisorcion.pdf consulta 8 de marzo de 2015
- INEGI, Energía primaria, cuéntame.inegi.org.mx/economía/petróleo, 2014, consulta 7 de marzo de 2015
- Instituto Mexicano del petróleo, tipos de petróleo, recuperado de www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos, 2014, consulta 7 de marzo de 2015
- Ismagilov, Z.; Yashnik, S.; Kerzhentsev, M. ; Parmon, V. ; Bourane, A.; Al-Shahrani, F. M; Hajji, A. A.; Koseoglu, O. R. (2011). Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. Catalysis Reviews: Science and Engineering 53, 199-255.
- Martínez Ataz Ernesto y Díaz de Mera Morales Yolanda, Contaminación atmosférica, volumen 45 de colección ciencia y técnica, ediciones Universidad de Castilla-La Mancha, 13-18, 2004
- Meurig Thomas John, W Thomas John, Principles and practice of heterogeneous catalysis, VCH, 1a edición, páginas 455-468.



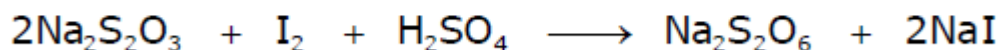
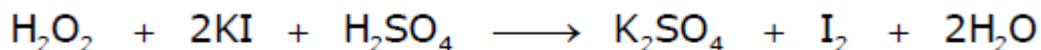
- Norma oficial mexicana NOM-085-SEMARNAT-2011, Contaminación atmosférica-niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición, México 2011
- Norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de combustibles fósiles para la protección ambiental, México 2005
- Organización Mundial de la Salud, Contaminación del aire, recuperado de http://www.who.int/topics/air_pollution/es/, consulta 13 de marzo de 2015
- Petróleos mexicanos, glosario de términos usados en la industria petrolera. Petróleos mexicanos, diccionario de términos de refinación, 2007, [23-37]
- Santiago de Jesús Ana, Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos de $WO_3-V_2O_5/Al_2O_3$ para el proceso de desulfuración oxidativa (ODS). Tesis de licenciatura en ingeniería química, UNAM, FES Zaragoza (2014).
- Secretaría de energía, prospectiva de petróleo crudo 2012 – 2026, [Www.energia.gob.mx](http://www.energia.gob.mx), 21-27 año 2012
- Song, C., An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86, 211 -263, (2003).
- Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M. S. Recent advances in the science and technology of ultralow sulfur diesel (ULDS) production. *Catalysis today* 153, 1-68, (2010).
- Tolentino Navarro Luis Enrique, Producción in situ de H_2O_2 para desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos, Tesis de licenciatura en ingeniería química, UNAM, facultad de química (2013).
- Voloshin, Y; Halder, R; Lawal, A. (2007). Kinetics of hydrogen peroxide synthesis by direct combination of H_2 and O_2 in a microreactor, *Catalysis Today* 125, páginas 40-47.



ANEXO

I.-Preparación de la solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Esta sustancia se necesita para darle seguimiento al agente oxidante, este procedimiento se hace por medio de la titulación.



La concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se determina con la cantidad de peróxido de hidrógeno al inicio de la reacción. El número de moles de H_2O_2 se corrige resultando 2.4264 milimoles.

$$\text{Concentración de } \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{2.4264 \text{ milimoles } \text{H}_2\text{O}_2}{\text{volumen total}} = \frac{2.4264 \text{ milimoles } \text{H}_2\text{O}_2}{70.25 \text{ mL}} = 3.4540 \times 10^{-2} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$

De la alícuota tomada para conocer el avance cualitativo de la reacción (0.5 mL), se obtienen 1.7270×10^{-2} milimoles. De estos existe una relación 2 : 1 entre $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y H_2O_2 como se mostró anteriormente.

$$\frac{1.7270 \times 10^{-2} \text{ milimoles}}{10 \text{ mL}} \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) = 1.7270 \text{ mM}$$

Los 10 mL son debido a que se pretende titular con esta cantidad (el peróxido sin existir reacción).

La cantidad en gramos de la sal $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para preparar la solución es obtenida:

$$9.6095 \text{ mM} * \left(\frac{248.18 \text{ mg sal}}{1 \text{ milimol sal}} \right) = 2384.9 \text{ mg}$$



II.-Preparación de la mezcla reactiva

Esta mezcla contiene compuestos azufrados (dibenzotiofenos DBT's) los cuales por medio de la oxidodesulfuración (ODS) se pretenden retirar.

Tabla 5.1 Componentes de la mezcla reactiva

Sustancia	Fórmula condensada	Peso molecular g/mol	Milimoles
Dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	184.26	5.4271
4-Metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	198.28	5.0433
4,6-dimetildibenzotiofeno	C ₁₄ H ₁₂ S	212.31	4.7102

Estas sustancias fueron agregadas a un litro de disolvente, que en este caso fue acetonitrilo.

El agente oxidante, peróxido de hidrógeno (H₂O₂) que ese encuentra a una concentración 30% volumen, es necesario conocer la cantidad estequiométrica para llevar la reacción a buen fin.

Al llevar a cabo la reacción, la cantidad de sustancia (mol) de Peróxido de hidrógeno en un ml de la solución utilizada se determina como se indica en la siguiente ecuación.

$$\frac{0.30 \text{ mL } H_2O_2}{\text{mL solución}} * \left(\frac{1.1 \text{ g}}{\text{mL}}\right) * \left(\frac{\text{mol}}{34 \text{ g}}\right) \left(\frac{1000 \text{ milimoles}}{1 \text{ mol}}\right) = 9.7058 \frac{\text{milimoles}}{\text{mL disolución}}$$

Antes que nada, se necesita conocer la cantidad de azufre y por medio de esta, la relación estequiométrica entre el peróxido de hidrógeno y el azufre.

La cantidad de azufre en cada reacción, se determina de la manera siguiente:

15.18 milimoles S/L: concentración total de azufre en la mezcla reactiva

0.070 L: cantidad de mezcla reactiva ocupada en cada reacción.



$(15.18 \text{ milimoles S/L})(0.070 \text{ L})=1.0626 \text{ milimoles de Azufre}$

Por regla de 3, resulta 0.10948 mL de la solución de peróxido, esto si la relación fuese 1:1, pero ya que esta relación debe ser 6: 1, obtenemos: 0.65 mL de solución. Esta cantidad fue llevada a 0.70 mL por simplificar su medición.

III.- Preparación de catalizador

Para la preparación del catalizador se tomó como base de cálculo 3 gramos de catalizador, y una composición másica de 8% peso de WO_3 y 6% peso de V_2O_5 .

$$8\% WO_3 = \frac{X_{WO_3}}{X_{WO_3} + X_{V_2O_5} + X_{AlO_3}} = 0.24 \text{ g } WO_3$$

$$6\% V_2O_5 = \frac{X_{V_2O_5}}{X_{WO_3} + X_{V_2O_5} + X_{AlO_3}} = 0.18 \text{ g } V_2O_5$$

Corrigiendo:

$$(0.24 \text{ g } WO_3) \frac{183.84 \text{ g } W}{231.84 \text{ g } WO_3} = 0.1903 \text{ g } W$$

$$(0.18 \text{ g } V_2O_5) \frac{50.94 \text{ g } V}{181.88 \text{ g } V_2O_5} = 0.0504 \text{ g } V$$

Dado que los óxidos se obtienen de sales precursoras, estos resultados se deben de modificar a la relación de pesos con dichas sales.

$$0.1903 \text{ g } W * \frac{2956.42 \text{ g sal } W}{183.84 \text{ g } W * 12} = 0.2550 \text{ g de sal } W$$

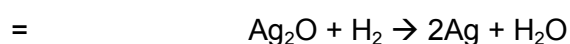
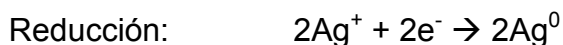
$$0.0504 \text{ g } V * \frac{116.98 \text{ g } NH_4VO_3}{50.94 \text{ g } V} = 0.1157 \text{ g } NH_4VO_3$$

*Donde la sal precursora de W es: $(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}] * H_2O$



IV.- Termograma

Con el fin de conocer las especies reducidas presentes en el TPR, es necesario conocer el factor de reducción dado por las condiciones de operación del equipo para esto, se utilizó óxido de plata (Ag_2O). a la cantidad de 10 mg se le hizo pasar un flujo de la mezcla H_2/Ar , con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto hasta llegar a 160°C . La reacción llevada a cabo es la siguiente:



El termograma que se obtiene se muestra en la figura 5.1, con el propósito de conocer el área bajo el pico de reducción.

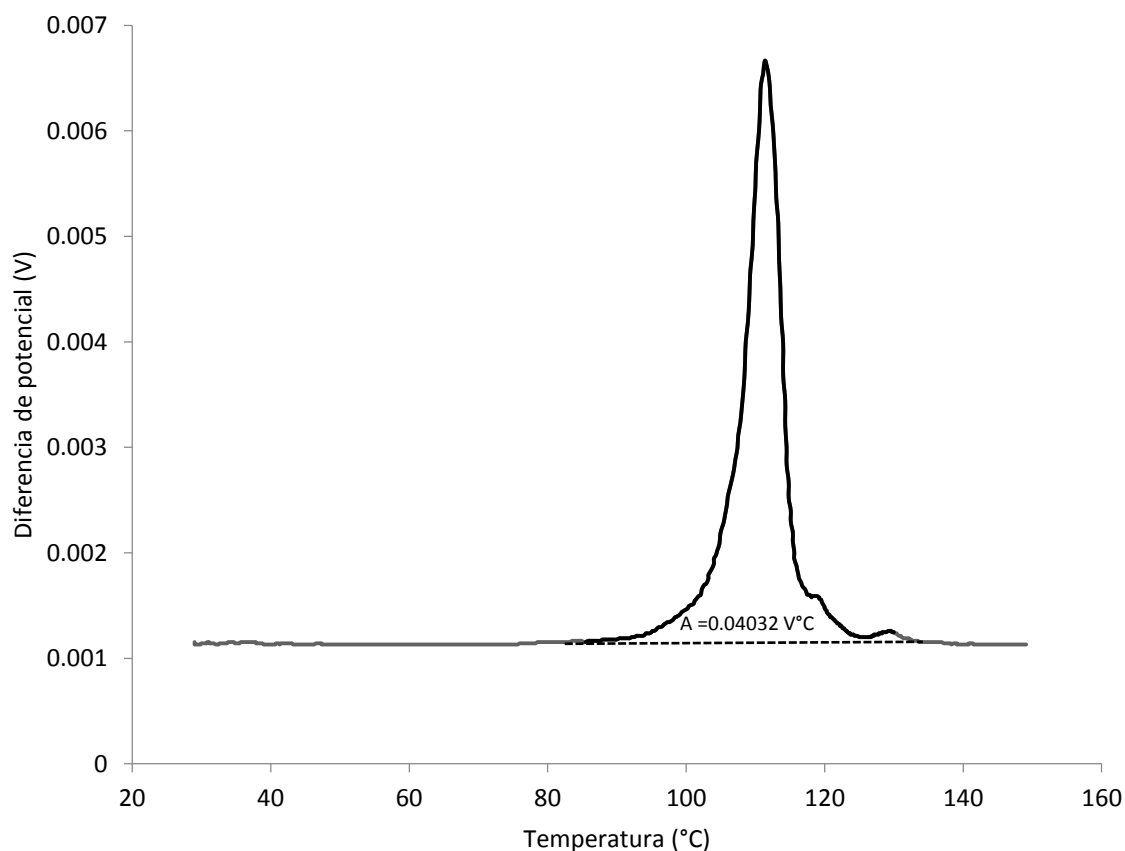


Figura 5.1.- Termograma de óxido de plata



Ya que los moles consumidos de H_2 s iguales a los de Ag_2O

$$n_{H_2} = 10mg Ag_2O \left(\frac{1mmol Ag_2O}{231.73mg Ag_2O} \right) \left(\frac{1mmol H_2}{1mmol Ag_2O} \right) = 4.315255 \times 10^{-2} mmoles$$

Área de $Ag_2O = 0.0403215 V^\circ C$

$$\text{Calculado el factor de reducción} = \left(\frac{4.315255 \times 10^{-2} mmoles}{0.0403215 V^\circ C} \right) = 1.0702 \frac{mmoles}{V^\circ C}$$

Debido a que el tungsteno no se presentó en unidades de temperatura sino de tiempo (segundos) este factor de reducción se corrige con la relación de la rampa de calentamiento ($10^\circ C$ por minuto).

$$Fred = 1.0702 \frac{mmoles}{V^\circ C} \left(\frac{10^\circ C}{min} \right) \left(\frac{1min}{60 seg} \right) = 1.7837 \times 10^{-1} \left(\frac{mmoles}{Vseg} \right)$$

Con este factor de reducción, solo es necesario conocer el área bajo la curva del catalizador reducido, la cantidad que se pesó y se puede obtener la cantidad de soporte metálico reducido.

Ejemplo: Cálculo para el catalizador W10V3

En la figura 5.2 se puede observar el diagrama reducción y las áreas limitadas objetos de estudio.

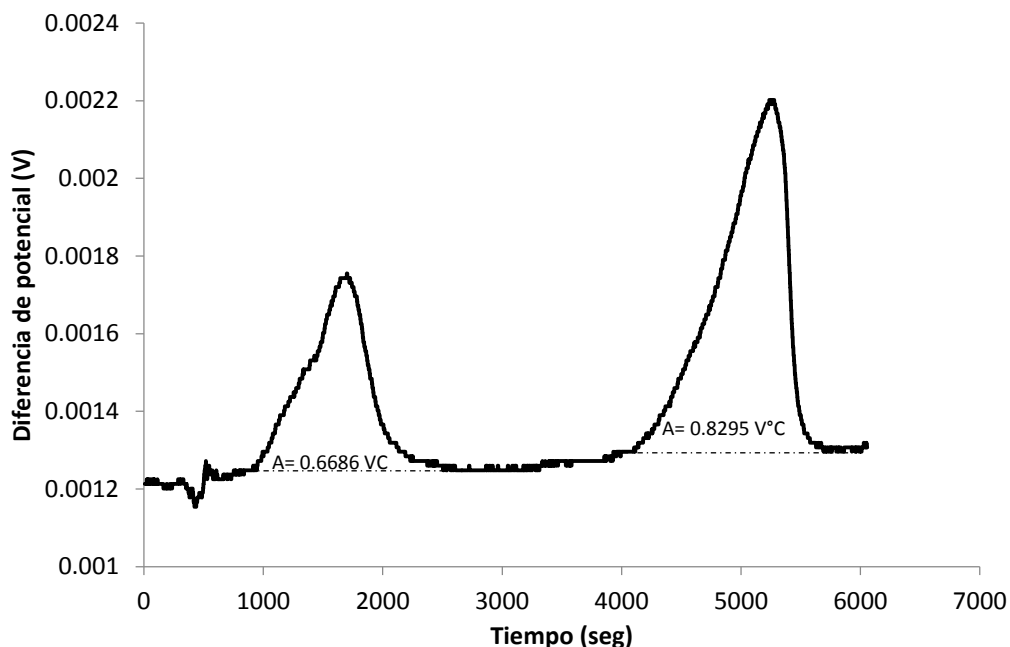


Figura 5.2 Termograma del catalizador W10V3



Vanadio

$$\text{Fred} \cdot \text{Área} = \text{moles de H}_2 = 1.7837 \times 10^{-1} \left(\frac{\text{mmoles}}{\text{Vseg}} \right) (0.6686 \text{ Vseg}) = 1.1925 \times 10^{-1} \text{ mmoles de H}_2$$

Por relación estequiométrica de 2:1, se obtienen 5.9622×10^{-2} mmoles de V_2O_5

$$\text{Gramos de V}_2\text{O}_5 = 5.9622 \times 10^{-2} \text{ mmoles de V}_2\text{O}_5 * 181.88 \text{ mg/mmol} = 10.844 \text{ mg de V}_2\text{O}_5$$

$$\text{Vanadio en el catalizador} = \text{mg de V}_2\text{O}_5 * \left(\frac{0.5601 \text{ mg de V}}{\text{mg de V}_2\text{O}_5} \right) \left(\frac{1}{250 \text{ mg de catalizador}} \right) * (100)$$

$$\text{V soportado} = 10.844 \text{ mg de V}_2\text{O}_5 * \left(\frac{0.5601 \text{ mg de V}}{\text{mg de V}_2\text{O}_5} \right) \left(\frac{1}{250 \text{ mg de catalizador}} \right) * (100) = 2.43 (\%)$$

Tungsteno

$$\text{Fred} \cdot \text{Área} = \text{moles de H}_2 = 1.7837 \times 10^{-1} \left(\frac{\text{mmoles}}{\text{Vseg}} \right) (0.8295 \text{ Vseg}) = 1.4795 \times 10^{-1} \text{ mmoles de H}_2$$

La relación estequiométrica es 1:1, por lo tanto 1.4795×10^{-1} mmoles de WO_3

$$\text{Gramos de WO}_3 = 1.4795 \times 10^{-1} \text{ mmoles de WO}_3 * 231.84 \text{ mg/mmol} = 34.3 \text{ mg de WO}_3$$

$$\text{Tungsteno en el catalizador} = \text{mg de WO}_3 * \left(\frac{0.7929 \text{ mg de W}}{\text{mg de WO}_3} \right) \left(\frac{1}{250 \text{ mg de catalizador}} \right) * (100)$$

$$\text{W soportado} = 34.3 * \left(\frac{0.7929 \text{ mg de W}}{\text{mg de WO}_3} \right) \left(\frac{1}{250 \text{ mg de catalizador}} \right) * (100) = 10.87 (\%)$$



V.- Líquido expandido

Los líquidos expandidos con gas (GXL's su acrónimo en inglés) son líquidos con un co-disolvente gaseoso, esto es, una mezcla de un gas puro y un disolvente orgánico a condiciones de presión y temperatura que son inferiores a las del punto crítico de la mezcla. El nombre de líquido expandido con gas se refiere al aumento de volumen de líquido original, producido por la incorporación del gas. En la figura 5.3 se ejemplifica la formación de acetonitrilo expandido con CO_2 .

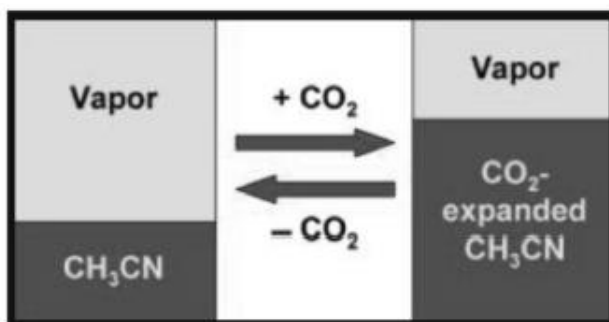


Figura 5.3 Acetonitrilo con dióxido de carbono [Ford y col., 2008]

Aunque el dióxido de carbono es el gas que comúnmente se ocupa para la expansión de líquidos, otros gases como el óxido nitroso y los hidrocarburos ligeros (etano y propano) también son capaces de formar GXL's.

Algunos autores clasifican los líquidos expandidos con CO_2 (CXL's) en base a sus características del líquido para disolver CO_2 . Los líquidos de clase I como el agua, no tienen la capacidad de disolver CO_2 y por lo tanto no se expanden significativamente. Los líquidos de clase II como el metanol, hexano y la mayoría de solventes orgánicos, disuelven grandes cantidades de CO_2 , se expanden apreciablemente y producen cambios significativos en las propiedades físicas. La expansión volumétrica de clase II depende de la fracción molar de CO_2 en la fase líquida. Los líquidos de clase III como líquidos iónicos, polímeros líquidos y crudo de petróleo disuelven una pequeña cantidad de CO_2 por lo cual se expanden moderadamente. Consecuentemente, algunas propiedades tales como la viscosidad cambian significativamente mientras otras como la polaridad, no lo hacen. [Hutchenson,2009].



VI: Pasos para calcular la conversión de los DBT's

1. Tomar una muestra e insertarla en la canastilla del sistema de inyección.
2. Después de que el cromatógrafo empezó a analizar, esperar 65 minutos para obtener el cromatograma mostrado en la figura 5.4.

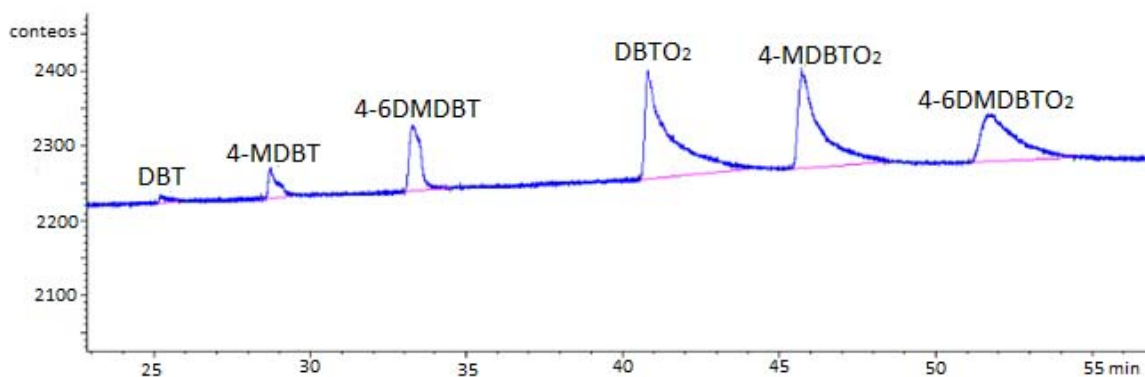


Figura 5.4 Cromatograma de los DBT's y DBTO₂'s

3. Calcular el área bajo la curva de cada pico mostrado en la figura 5.4.
4. El área resultante es proporcional a la conversión o producción según sea el caso.

Estos resultados son evaluados de la siguiente forma:

En la tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos de la integración de los DBT's y los DBTO₂'s.

Tabla 5.2 Área obtenida

	Área (conteos)	
	Mezcla reactiva	Figura 5.4
DBT	8870	254
4-MDBT	9227	807
4,6-DMDBT	9781	1500
DBTO ₂		8600
4-MDBTO ₂		8540
4,6-DMDBTO ₂		8200
Total	27878	27901



Al obtener las áreas dadas por los picos, se normalizan, con esta técnica se disminuye el error de los valores mostrados en la tabla 5.3, ya que ahora se trabajará con porcentajes como se muestra en la tabla 5.4.

Tabla 5.3 Normalización de datos

	Mezcla reactiva	Figura 5.4
DBT	0.32	0.01
4-MDBT	0.33	0.03
4,6-DMDBT	0.35	0.05
DBTO ₂		0.31
4-MDBTO ₂		0.31
4,6-DMDBTO ₂		0.29

Una vez normalizados se calcula la conversión, estos cálculos consideran el porcentaje de mezcla reactiva como el total. Ejemplo:

Conversión de DBT: $1 - \frac{0.01}{0.32} = 0.97$ donde este resultado debe ser el mismo que la producción de DBTO₂ por obvias razones.

Para finalizar este anexo, se muestra en la figura 5.5 los cromatogramas de una reacción, con el objetivo de que el lector pueda observar el cambio de composición a lo largo del tiempo.

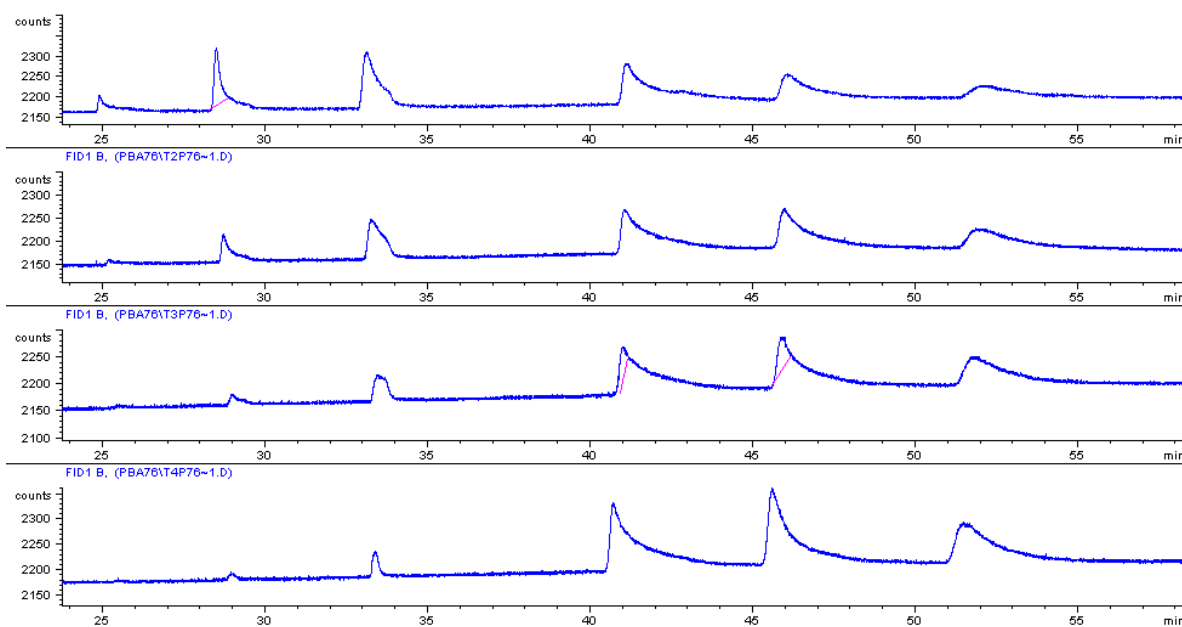


Figura 5.5 Seguimiento de una reacción en el cromatógrafo



VII.- Propiedades fisicoquímicas de las sustancias

Acetonitrilo

- Fórmula química: C_2H_3N
- Masa molecular: 41.0 g/mol
- Estado físico: líquido
- Apariencia: incoloro
- Punto de ebullición: 82 °C
- Punto de fusión: -46°C
- Densidad relativa (agua=1): 0.8
- Punto de inflamación: 2°C
- Incompatibilidad: ácidos, oxidantes, bases, explosivos, compuestos de nitrógeno y flúor, sulfitos, percloratos y plásticos
- Productos de descomposición: la descomposición térmica puede producir humos tóxicos de cianuro de hidrógeno, monóxido de carbono, nitrógeno y óxidos de azufre.

Peróxido de hidrógeno

- Fórmula química: H_2O_2
- Masa molecular: 41.0 g/mol
- Estado físico: líquido
- Apariencia: incoloro
- Punto de ebullición: 107 °C
- Punto de fusión: -26°C
- Densidad relativa (agua=1): 1.1
- Incompatibilidad: Fuertes agentes reductores, materiales orgánicos, metales en polvo fino, bases fuertes, ácidos, azufre.
- Condiciones a evitar: calor, chispas, ignición y luz



Tabla 5.4 Propiedades fisicoquímicas de DBT's

	Dibenzotiofeno	4-Metildibenzotiofeno	4-6 Dimetildibenzotiofeno
Fórmula química	C ₁₂ H ₈ S	C ₁₃ H ₁₀ S	C ₁₄ H ₁₂ S
Masa molecular (g/mol)	184.26	198.28	212.31
Pureza (%peso)	98	96	97
Estado físico	Sólido		
Punto de fusión (°C)	97	120	157
Incompatibilidad	Agentes oxidantes fuertes		
Condiciones a evitar	Calentamiento brusco		
Productos de descomposición	En condiciones de fuego se forman óxidos de carbono y óxidos de azufre.		

Gamma Alúmina

- Fórmula química: Al₂O₃
- Masa molecular: 101.96 g/mol
- Estado físico: sólido
- Apariencia: polvo blanco
- Punto de fusión: 2040°C
- Toxicidad: inhalación, ingestión, y contacto con ojos y piel
- Tamaño de partícula: menor a 50 nm
- Área superficial: mayor a 40 m²/g (BET)