



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“CATALIZADORES A BASE DE ÓXIDOS DE W Y V DE DIFERENTE
COMPOSICIÓN PARA LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA (ODS) “**

TESIS

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

P R E S E N T A

RODRIGO MARTÍNEZ PICAZO



Ciudad de México

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: Luis Cedeño Caero
VOCAL:	Profesor: Rogelio Cuevas García
SECRETARIO:	Profesor: María Rafaela Gutiérrez Lara
1er. SUPLENTE:	Profesor: José Gabriel Téllez Romero
2° SUPLENTE:	Profesor: Antonio García Vila

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT, LABORATORIO 225,
EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Cedeño Caero

SUSTENTANTE:

Rodrigo Martínez Picazo

ÍNDICE

Pág.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Introducción	1
Objetivo General	4
Objetivos Particulares	4

CAPÍTULO II. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Catálisis	5
2.2 Catalizador	7
2.3 Catálisis Homogénea	7
2.4 Catálisis Heterogénea	7
2.5 Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea.....	8
2.6 Componentes de un catalizador sólido	9
2.7 Fenómenos de desactivación de un catalizador.....	10
2.8 Adsorción y catálisis	11
2.9 Catalizadores metálicos	13
2.10 Carbón activado como soporte	14
2.11 Preparación de catalizadores por el método de impregnación incipiente.....	16
2.12 Caracterización de catalizadores – SEM-EDX	18
2.13 Caracterización de catalizadores – Análisis por TPR.....	19
2.15 Desulfuración Oxidativa	20
2.16 Producción catalítica de H ₂ O ₂	24
2.17 Solventes expandidos con dióxido de carbono	25

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de catalizadores	27
3.2 Caracterización de catalizadores	29
3.3 Pruebas de actividad	30

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por dispersión de energía (EDX).....	33
4.2 Caracterización por reducción a temperatura programada (TPR)	37
4.3 Pruebas de actividad a condiciones atmosféricas, catalizadores oxidados	43
4.4 Pruebas de actividad a condiciones atmosféricas, comparación con catalizadores reducidos	47
4.5 Desactivación con el tiempo de catalizadores de W	50
4.6 Reproducibilidad de catalizadores	54
4.7 Efecto de la presencia de CO ₂	57
4.8 Pruebas con CO ₂ , H ₂ y O ₂ : Producción in situ de H ₂ O ₂	61
4.9 Descomposición de H ₂ O ₂	65
4.10 Pruebas de adsorción	68
CONCLUSIONES	73
REFERENCIAS	75
APÉNDICES	
Apéndice A – Análisis TPR	80
Apéndice B – Modelo de cinética de pseudo-primer orden	82
Apéndice C – Yodometría	84
Apéndice D – Propiedades Fisicoquímicas de las sustancias	86

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Catalizadores soportados sobre carbón activado.....	28
---	----

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Contenido de V y W en los catalizadores. Análisis elemental.....	37
4.2 Contenido de V reducible en catalizadores de V. Análisis por TPR	39
4.3 Contenido de V reducible en catalizadores bimetálicos W-V.....	41
4.4 Contenido de V reducible en catalizadores bimetálicos W-V preparados por segunda vez.....	43
4.5 Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores de V oxidados.....	45
4.6 Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores W-V oxidados.....	46
4.7 Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores W-V oxidados y parcialmente reducidos.....	50
4.8 Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores W-V con 3 meses de edad.....	54
4.9 Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores W-V. Reproducibilidad.....	57
4.10 Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores W-V en presencia de CO ₂	60
4.11 Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores W-V parcialmente reducidos a 30 y 60°C.....	61
4.12 Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden en presencia de CO ₂ , H ₂ y O ₂	62
4.13 Capacidad adsorbente de DBT y DBTO ₂	69
4.14 Coeficientes de distribución de DBT y DBTO ₂	70
4.15 Capacidad adsorbente de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.....	71
4.16 Coeficientes de distribución de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

CAPÍTULO II. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Grupos oxigenados en la superficie de carbón activado.....	17
2.2 Perfil de reducción de muestra patrón Ag ₂ O.....	20
2.3 Reacción de oxidación de DBTs.....	22
2.4 Mecanismo de reacción de la oxidación de DBT.....	23
2.5 Reacciones involucradas en la síntesis de H ₂ O ₂	25

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Reactor por lotes a presión atmosférica.....	31
3.2 Reactor por lotes a alta presión.....	32

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Micrografía y mapeo elemental del catalizador V5.....	34
4.2 Micrografía y mapeo elemental del catalizador W3V5.....	35
4.3 Micrografía y mapeo elemental del catalizador W5V5.....	36
4.4 Micrografía y mapeo elemental del catalizador W10V5.....	36
4.5 Termograma de reducción de catalizadores de V	39
4.6 Termograma de reducción de catalizadores W-V.....	40
4.7 Termogramas de reducción de catalizadores W-V preparados por segunda vez.....	42

APÉNDICES

A1. Perfil de reducción de la muestra patrón de Ag ₂ O	81
---	----

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Pág.
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 Conversión de DBTs con V7 y V15, 60°C y presión atmosférica.....	44
4.2 Conversión de DBTs con W3V5 y W10V5, 60°C y presión atmosférica.....	46
4.3 Conversión de DBTs con W5V5 y W5V5 red, 60°C y presión atmosférica.....	48
4.4 Conversión de DBTs con W10V5 y W10V5 red, 60°C y presión atmosférica.....	49
4.5 Conversión de DBTs con W5V5 y W5V5 tres meses, 60°C y presión atmosférica.....	51
4.6 Conversión de DBTs con W5V5 red y W5V5 red tres meses, 60°C y presión atmosférica.....	52
4.7 Conversión de DBTs con W10V5 red y W10V5 red tres meses, 60°C y presión atmosférica.....	53
4.8 Conversión de DBTs con W5V5 red original y W5V5 red preparado nuevamente, 60°C y presión atmosférica.....	55
4.9 Conversión de DBTs con W10V5 red original y W10V5 red preparado nuevamente, 60°C y presión atmosférica.....	56
4.10 Conversión de DBTs con W10V5 red, 60°C, presión atmosférica y 12 atm de CO ₂	58
4.11 Conversión de DBTs con W10V5 red, 60°C, 24 y 48 atm de CO ₂	59
4.12 Modelo cinético de conversión de DBTs, 30°C y presión total de 24 atm.....	63
4.13 Relación O/S, catalizador W10V5 red, 30°C y presión total de 24 atm.....	64

4.14 Relación O/S, catalizador W10V5 red – Au25Pd25, 30°C y presión total de 24 atm.....	65
4.15 Relación O/S, catalizadores W5V5 red y W10V5 red, 60°C, presión atmosférica y 12 atm de CO ₂	66
4.16 Relación O/S, catalizador W10V5 red, 30 y 60°C.....	67

INTRODUCCIÓN

Debido a la creciente necesidad del cuidado ambiental, nuevas normas y regulaciones son aplicadas en la producción y calidad de combustibles fósiles. Sumado a esto, hay una creciente demanda en el consumo de combustibles, ya sea en la industria o para uso doméstico, la rapidez de producción, la calidad de vida y comodidades que se perciben como necesarias requieren una cantidad inmensa de combustibles procesados diariamente.

Actualmente, la NOM-086-SENER-SEMARNAT-2005 exige que el contenido de azufre en el diesel sea menor de 15 ppm, un desafío para la producción de diesel en México y que muchas veces resulta en la importación de combustibles ya procesados o en el desperdicio de fracciones con alto contenido de azufre.

El crudo contiene cantidades considerables de azufre en forma de sulfuros, bisulfuros, tiofenos y derivados de dibenzotiofeno que lo acompañan desde su extracción, de tal manera que al refinar el crudo se emite ácido sulfhídrico y al quemar el combustible se emiten óxidos de azufre. Estos últimos son causantes de diversos problemas de salud, principalmente provocan daños al sistema respiratorio; además, permiten la formación de la lluvia ácida y representan un problema ambiental (INECC, 2013).

Para aminorar el efecto nocivo de los compuestos de azufre, en la industria petrolera se lleva a cabo la desulfuración del petróleo. Uno de los procesos más utilizados para este fin es la hidrodeshulfuración (HDS), la cual se lleva a cabo tratando el combustible con hidrógeno a altas presiones (50 a 150 atm) y temperaturas (270-400°C). La HDS es un proceso en el cual el combustible derivado del petróleo es calentado, mezclado con hidrógeno y alimentado a un reactor empacado con pellets catalíticos. Sin embargo, se ha reportado que para esta tecnología principalmente los compuestos organoazufrados como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son difíciles de remover, debido a su impedimento estérico, incluso a condiciones de alta presión y temperatura (Song, 2003).

Otro método seguido para obtener la desulfuración del petróleo es la desulfuración oxidativa (ODS). La ODS consiste en convertir los compuestos organoazufrados presentes en los combustibles líquidos mediante el uso de diversos agentes oxidantes, el más comúnmente utilizado es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). De la reducción del H_2O_2 se produce oxígeno reactivo para la oxidación de los compuestos organoazufrados produciendo sulfonas y agua, siendo esta última un agente inhibidor de la reacción. La ODS presenta grandes ventajas sobre la HDS, dado que opera a condiciones suaves de temperatura y de presión (Otsuki, 2000).

La ODS se considera como un tratamiento posterior a la HDS convencional para llegar a una desulfuración profunda, debido a que los compuestos refractarios en HDS son altamente reactivos en la ODS. 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 (Alvarez y col., 2012).

El proceso de ODS se realiza a tres fases, dos de éstas son líquidas y la tercera es sólida: las dos fases líquidas las constituyen el combustible y el disolvente de extracción. La fase del disolvente es la encargada de remover del combustible los compuestos organoazufrados y es en la cual el agente oxidante reacciona con los DBTs para producir las sulfonas. La fase sólida está compuesta por el catalizador.

La ODS a dos fases se realiza suponiendo que los compuestos organoazufrados presentes en el combustible han sido extraídos a la fase disolvente, por lo que sólo participa una fase líquida y una fase sólida, la fase sólida corresponde al catalizador y la fase líquida corresponde a los compuestos organoazufrados disueltos en el disolvente de extracción.

Existen diferentes disolventes que pueden ser empleados para la extracción, por ejemplo, la 4-butirolactona ($C_4H_6O_2$), acetonitrilo (C_2H_3N), dimetilformamida (C_3H_7NO), etc. Aunque bajo ciertas condiciones de reacción ($60^\circ C$) la mejor remoción de compuestos se da con el acetonitrilo y en consecuencia se tiene una mayor producción de sulfonas (Gómez, 2005).

Los procesos de extracción y oxidación de los compuestos organoazufrados pueden ocurrir simultáneamente, aunque también puede suceder que los compuestos se extraen a la fase del disolvente polar y luego son oxidados.

Catalizadores conteniendo óxidos de V han sido utilizados en la ODS y sus resultados indican que su desempeño depende del tipo de soporte catalítico utilizado, así como del método de preparación y la dispersión de la fase activa, catalizadores bimetálicos de tungsteno y vanadio también han mostrado actividad catalítica prometedora a condiciones suaves de operación, 60°C y presión atmosférica (Santiago, 2014).

Como se mencionó anteriormente, el agente oxidante más comúnmente utilizado es el H₂O₂. Este agente oxidante ha permitido obtener los valores de conversión de DBTs más altos en acetonitrilo, la relación oxígeno azufre que presenta los mejores resultados es O/S= 6. Esta relación presenta un balance entre el exceso estequiométrico de oxígeno que promovería la reacción y el contenido de agua en el reactor que inhibe la reacción catalítica.

En este trabajo se presentan experimentos realizados para obtener la formulación de catalizadores de V y W para llevar a cabo la ODS a condiciones suaves de operación, intentando cumplir la doble función de producir peróxido de hidrógeno in situ (H₂O₂) para llevar a cabo la oxidación de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar un catalizador a base de óxidos de W y V soportado sobre carbón activado cuya formulación presente una alta actividad catalítica en la desulfuración oxidativa a condiciones suaves de operación (60°C y 1 atm) y que presente la doble funcionalidad de permitir la síntesis in situ de H₂O₂ a partir de H₂ y O₂.

OBJETIVOS PARTICULARES

-Sintetizar catalizadores de V y catalizadores bimetalicos de W-V soportados sobre carbón activado mediante impregnación incipiente.

-Caracterizar los catalizadores mediante microscopía electrónica de barrido y energía dispersa de rayos X (SEM-EDX) y análisis de especies reducibles en la superficie catalítica mediante análisis por TPR (reducción a temperatura programada).

-Evaluar la actividad de catalizadores de V soportados sobre carbón activado para determinar la carga de V que presenta la mayor actividad catalítica.

-Evaluar la actividad de catalizadores W-V con distinta carga de W-V y la actividad catalítica presentada por la fase activa oxidada y parcialmente reducida.

-Evaluar la actividad de catalizadores W-V a distintas presiones de CO₂ para conocer si son apropiados para llevar a cabo la doble función deseada para la síntesis de H₂O₂.

-Evaluar la capacidad de los catalizadores W-V para la síntesis de H₂O₂ in situ a partir de H₂ y O₂.

-Evaluar el carácter adsorbente del carbón activado. Adsorción de DBTs.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Este capítulo presenta brevemente las nociones básicas sobre la catálisis en general y específicamente sobre la catálisis heterogénea. Así mismo, se discute sobre los componentes de un catalizador sólido y los fenómenos de desactivación catalítica. Se habla también sobre el fenómeno de adsorción en la catálisis heterogénea y las características de los metales de transición que les otorgan funciones catalíticas. Se tratarán también temas específicos al trabajo aquí presentado, se describe la preparación de catalizadores por el método de impregnación incipiente, caracterización mediante SEM-EDX y análisis por TPR. Finalmente se habla sobre la desulfuración oxidativa (ODS) y la producción catalítica de H_2O_2 .

2.1 CATÁLISIS

La catálisis es un fenómeno químico que se ha estudiado y aprovechado desde hace mucho tiempo que puede ser definido como el incremento en la rapidez de reacción inducido por la presencia de una especie química que conserva su identidad química al final de la reacción. Inicialmente el hombre aprovechó varias reacciones catalíticas sin en realidad comprender lo que estaba pasando; la reacción catalítica más antigua documentada y promovida por el hombre es la de la fermentación del vino (5000 años a.C.). Es una reacción de catálisis enzimática, en la cual una enzima transforma selectivamente los azúcares en alcohol.

En la Edad Media, el poco entendimiento y los conocimientos relacionados con este fenómeno químico provocó que las transformaciones químicas fueran manejadas como algo mágico, sumado a la observación que la presencia de materiales extraños provocaba cambios en las mezclas reactivas, se llegó a pensar en la existencia de una sustancia que cambiaría metales comunes como el plomo y el hierro en oro. A esta imaginaria sustancia se le conoció como la piedra filosofal.

Fue hasta el siglo XIX cuando experimentos permitieron un mayor entendimiento y definición de la catálisis. En 1812 Thenard observó la descomposición espontánea del agua oxigenada al adicionar polvos metálicos, mientras que en 1817 Sir Humphrey Davy reportó que un hilo de platino en contacto con alcohol producía

ácido acético e incandescencia. En 1831 puede encontrarse la primera patente para la oxidación de SO_2 , proceso catalizado por esponja de platino. La acumulación de experiencias y observaciones, llevó a la concentración de estos fenómenos bajo una definición propuesta por Berzelius en 1836 “ Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas (...) Esta nueva fuerza desconocida hasta hoy es común a la naturaleza orgánica e inorgánica (...) Yo la llamaré fuerza catalítica y llamaré a la descomposición de sustancias por esta fuerza catálisis... “

A principios del siglo XX, Mittascht desarrolló exitosamente el proceso de producción de amoníaco a través de una serie sistemática de experimentos que lo llevaron a encontrar la formulación catalítica correcta, y a mediados de los años 1920 estudios de mecanismos catalíticos fueron posibles debido al modelo cinético Langmuir-Hinshelwood. La implementación de la espectroscopía, iniciando con la espectroscopía infrarroja, seguida por una amplia variedad de técnicas de caracterización de catalizadores abrieron la oportunidad de relacionar propiedades catalíticas con la composición y estructura de los materiales.

Actualmente con el alto desarrollo de técnicas de caracterización, es posible entender cualitativamente la relación entre la composición y estructura superficial de un catalizador para cierta reacción química, siempre y cuando la superficie sea relativamente simple y bien definida. Sin embargo, aún es imposible el diseño de un catalizador sin el conocimiento previo de pruebas experimentales (Chorkendorff y Niemantsverdriet, 2003).

2.2 CATALIZADOR

Un catalizador es una sustancia que incrementa la rapidez con la cual una reacción se acerca al equilibrio, sin que éste sufra un cambio permanente o altere las condiciones de equilibrio durante la reacción. Ya que el catalizador no afecta el equilibrio, el cambio en la energía libre de Gibbs estándar ($\Delta^{\circ}G$) y la constante termodinámica de equilibrio (K) para la reacción deben de presentar valores iguales a los de la reacción no catalizada. Por lo tanto, la reacción no catalizada debe de ser termodinámicamente posible, aunque proceda muy lentamente en la ausencia de un catalizador (Winterbottom y King, 1999).

Debido a que las condiciones de equilibrio no son afectadas y como la rapidez de ambas reacciones reversibles es igual en el equilibrio, se concluye que el catalizador debe de incrementar igualmente la rapidez de ambas reacciones.

2.3 CATÁLISIS HOMOGÉNEA

En la catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, gaseosa, o más comúnmente en fase líquida. La catálisis homogénea suele ser no muy específica, y la rapidez de reacción es función de la concentración del catalizador. El caso en el que uno de los reactivos es un gas y que los otros reactivos junto con el catalizador se encuentren en fase líquida, y que debido a la solubilidad del gas la reacción química se lleve a cabo en todo el líquido y no sólo en la interface, se considera como catálisis homogénea (Tomás y Ruiz, 1996).

2.4 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

En la catálisis heterogénea, el catalizador y los reactivos se encuentran en distintas fases, siendo la combinación más común en la cual el catalizador se encuentra en estado sólido y los reactivos en estado líquido o gaseoso. La catálisis heterogénea es más específica que la catálisis homogénea y la rapidez de reacción es dependiente del área superficial específica del catalizador. La mayor parte de los

catalizadores sólidos son metales y suelen estar dispersos en un material de soporte, lo cual mejora sus propiedades térmicas, mecánicas y expone una mayor área de la fase activa. El soporte interactúa con el metal y con los reactivos, por lo tanto puede influir en la actividad catalítica y en la selectividad (Tomás y Ruiz, 1996).

2.5 COMPARACIÓN ENTRE CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA

Catálisis Homogénea:

- Actividad catalítica dependiente de la concentración del catalizador.
- Mayor dificultad para separar el catalizador del medio de reacción ya que se encuentran en la misma fase.
- Menor resistencia a la transferencia de masa y calor debido a la presencia de una sola fase.

Catálisis Heterogénea :

- Actividad catalítica dependiente del número de sitios activos presentes por volumen de reactor.
- Mayor facilidad de separación del catalizador ya que se encuentra en una fase distinta a la del medio de reacción.
- Mayor resistencia a la transferencia de masa y calor de la mezcla reactiva y el catalizador, así como en las estructuras internas del catalizador (poros).

2.6 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR SÓLIDO

La formulación de un catalizador exitoso de uso comercial requiere de la consideración de muchos factores que aseguren la función deseada y la viabilidad económica del proceso. El punto principal a considerar es la actividad catalítica y la selectividad para acelerar la rapidez de la reacción deseada, incluso evitando o disminuyendo la rapidez de posibles reacciones paralelas o en serie no deseadas.

Los catalizadores industriales generalmente constan de una fase activa, que es la especie que presenta la actividad catalítica, soportada sobre un material de alta área superficial que podría o no tener actividad catalítica por sí solo. A parte de una alta área superficial, la porosidad en la estructura del soporte debe permitir la transferencia reactivos y productos dentro y fuera de la estructura del sólido.

El tiempo de vida de un catalizador es otro factor que juega un papel clave en la determinación de la viabilidad económica del proceso. El tiempo de vida de un catalizador se ve afectado por las propiedades mecánicas, térmicas y la estabilidad de la estructura. La resistencia al envenenamiento, así como a otros factores de desactivación del catalizador es una cualidad también requerida en catalizadores con aplicación industrial (Tomás y Ruiz, 1996).

Un catalizador consta comúnmente de varios componentes, la integración de las distintas cualidades físicas y químicas de los componentes dan como resultado un catalizador funcional. Los componentes comúnmente encontrados en los catalizadores pueden clasificarse en: fase activa, soporte catalítico y promotores.

Componentes

-Fase activa: La fase activa es la o las especies químicas que incrementan la rapidez de reacción. Comúnmente se utilizan metales de transición cuyos estados de oxidación pueden ser afectados fácilmente, estas especies son especialmente útiles para reacciones de hidrogenación y oxidación. El alto costo de la fase activa

(platino, rodio, etc.) o una alta sensibilidad a la temperatura significarían la necesidad de dispersar la fase activa sobre un soporte.

-Soporte catalítico: Es el material de alta área superficial en el cual la fase activa se soporta, permite el aumento en el área catalítica expuesta y, en algunos casos, también presenta influencia química y física sobre los compuestos activos depositados sobre la superficie. El soporte también puede influenciar la interacción con los reactivos, como la selectividad de moléculas mediante el tamaño de poros y otros fenómenos como la adsorción. Los materiales más empleados como soportes son: alúmina, carbón activado y zeolitas.

-Promotor: Los promotores se clasifican en texturales y electrónicos. Los promotores texturales son aquellos que sirven para mantener la estructura de la fase activa y evitar la pérdida de superficie activa durante la operación. A estos aditivos generalmente se les llama estabilizadores. Un promotor electrónico es una sustancia agregada para mejorar las propiedades químicas, estas especies químicas son poco activas, o no lo son, pero en conjunto con la fase activa permiten una mayor actividad, selectividad o resistencia a la desactivación (Conesa, 2006).

2.7 FENÓMENOS DE DESACTIVACIÓN DE UN CATALIZADOR

La estabilidad de un catalizador se define como su capacidad de mantener la actividad catalítica y la selectividad. Generalmente los catalizadores no mantienen su actividad catalítica durante periodos indefinidos, en la mayoría de los casos, la actividad catalítica disminuye con el paso del tiempo. Este fenómeno se conoce como desactivación catalítica, existen diferentes causas para que un catalizador experimente la desactivación. Comúnmente se mencionan los siguientes tipos de desactivación:

- Envenenamiento: Es la quimisorción de reactivos, productos o impurezas sobre sitios activos, la adsorción de estas especies puede ser reversible o irreversible (Calvin, 2001).

-Sinterización: Ocurre usualmente cuando se opera a altas temperaturas en el reactor, debido a que las partículas de la fase activa se aglomeran, lo cual provoca una reducción en el área activa. El proceso de sinterización suele ser acelerado en presencia de vapor de agua (Calvin, 2001).

-Ensuciamiento: Es provocado por el depósito de carbono o de otro material sobre la superficie que bloquea el acceso a los sitios activos (Calvin, 2001).

-Sublimación: Cuando los agentes catalíticos dispersos sobre el soporte subliman a causa del incremento de la temperatura en puntos calientes del catalizador (Calvin, 2001).

-Lixiviación: En algunas ocasiones el medio de reacción (solvente) puede provocar la lixiviación de la fase activa dispersa sobre el soporte, provocando una disminución en la actividad catalítica. Este fenómeno también puede ser utilizado en la regeneración de catalizadores ya que es posible provocar la lixiviación de venenos o partículas que provocan el ensuciamiento del catalizador (Tovar y col., 2010).

2.8 ADSORCIÓN Y CATÁLISIS

Puede considerarse a la adsorción como la primera etapa de la catálisis, ya que ésta implica la unión previa de los reactivos (adsorbatos) y la superficie del catalizador (adsorbente) para después, dar lugar a una transformación química.

Siempre que una superficie se expone a un gas aparecerá sobre la superficie una concentración de moléculas de gas superior a la existente en la fase gaseosa. Esta presencia preferencial de una especie en la interfase entre dos fases se denomina “adsorción”, y tiene lugar en puntos llamados centros activos, que suelen coincidir con las irregularidades y defectos sobre la superficie del sólido. Estas diferencias en la superficie catalítica provocan variaciones en la energía, estructura cristalina y composición química del sólido. Los átomos que conforman la superficie también presentan cualidades que les facilitan participar en el fenómeno de adsorción, su número de coordinación es menor que el de los átomos en el seno del sólido y este

desequilibrio superficial de fuerzas genera interacciones entre las moléculas de los reactivos con estas valencias libres.

La adsorción de reactivos sobre la superficie de un catalizador puede ser denominada adsorción física o química, siendo la principal diferencia la magnitud del cambio de entalpía que tiene lugar en la interacción. Se considera que la quimisorción implica un rearrreglo de electrones entre la molécula que interacciona y el sólido, el rearrreglo de electrones proviene de la transferencia o compartición de los mismos, por lo tanto implica la formación de un enlace químico.

La adsorción física se asocia con las fuerzas de Van der Waals, y en ella no tiene lugar un reordenamiento electrónico y por lo tanto no ocurre la formación de un enlace químico. La energía liberada por la adsorción física es aproximadamente de 2 a 6 kcal/mol, mientras que el cambio de entalpía relacionado con la quimisorción es de entre 10 y 50 kcal/mol. La catálisis puede involucrar a ambos tipos de adsorción, pero la adsorción física por sí sola no puede generar un cambio químico (Tomás y Ruiz, 1996). Una reacción catalítica heterogénea está compuesta por una secuencia de procesos físicos y químicos, entre ellos la adsorción. Hougen y Watson dividieron las etapas que ocurren en la forma siguiente:

1. Transferencia de masa de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie exterior de la partícula catalítica.
2. Difusión molecular de los reactivos desde la superficie exterior de la partícula catalítica hacia la estructura porosa interior.
3. Quimisorción de uno o de los reactivos sobre la superficie catalítica.
4. Reacción sobre la superficie
5. Desorción de los productos adsorbidos sobre la superficie catalítica.

6. Difusión molecular de los productos desde el interior de los poros hacia la superficie exterior de la partícula catalítica.

7. Transferencia de masa de los productos desde la superficie exterior de la partícula catalítica hacia el seno del fluido.

2.9 CATALIZADORES METÁLICOS

La efectividad de un catalizador dependerá de las características globales de los materiales que lo conforman, sin embargo también depende fuertemente de las características estructurales que a su vez dependen del método de preparación y de defectos locales en la fase activa y soporte.

Mientras que el tipo de enlace en el seno de la fase activa conduce a propiedades como la estructura cristalina y su dimensión, temperatura de fusión, fuerza mecánica, estado magnético y conductividad eléctrica, los enlaces superficiales determinan la adsorción y demás mecanismos superficiales. La capacidad de una molécula para enlazarse con la superficie depende de dos factores: geométricos y electrónicos (Tomás y Ruiz, 1996).

El factor geométrico se asocia normalmente con los parámetros de la red cristalina de un catalizador sólido, el espaciado de la red cristalina, por ejemplo, afecta los valores de las energías de activación y la entalpía de adsorción. El factor electrónico es un término que incluye todas las hipótesis relacionadas con las propiedades electrónicas de metales, aleaciones y semiconductores y su efecto en la actividad catalítica.

Los catalizadores metálicos pertenecen al grupo de los metales de transición, pues solamente estos metales son capaces de quimisorber reversiblemente y poseer una función catalítica, resultado de la presencia de átomos coordinados de forma incompleta con orbitales d disponibles o con electrones desapareados listos para formar un enlace estabilizando los posibles intermediarios y disminuyendo la energía de activación. Dowden y cols. (1950), llegaron a la conclusión de que la actividad

catalítica de estos compuestos depende del número de electrones presentes en los orbitales del catión. Por ejemplo, en reacciones llevadas a cabo en atmósfera reductora, la actividad catalítica presenta valores mínimos para óxidos cuyos cationes tienen configuración d^0 (TiO_2), d^5 (Fe_2O_3) y d^{10} (CuO). Los valores máximos de actividad se obtienen con metales de configuración intermedia. El comportamiento diferente puede estar relacionado con el valor de la energía de estabilización del campo cristalino de los complejos superficiales que se forman durante el proceso catalítico.

Otros óxidos metálicos que forman compuestos estequiométricos y son carentes de electrones libres, dan lugar a intermediarios iónicos de tipo ion carabonio o carbanión durante el proceso catalítico, esto es posible debido a su carácter ácido o básico. Los ejemplos más típicos son las alúminas, zeolitas y sílice (Tomás y Ruiz, 1996).

2.10 CARBÓN ACTIVADO COMO SOPORTE

El carbón activado es una forma amorfa y no cristalina de carbón que posee un gran número de poros y una alta área superficial. El área superficial presente en el carbón activado puede exceder $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Las propiedades del carbón activado dependen del volumen de poro y de la distribución del tamaño de poros, también depende de los grupos funcionales presentes en la superficie. En estos materiales, el tamaño de poro varía entre 10 y 100 \AA , además de la porosidad, otros parámetros físicos importantes incluyen: distribución de tamaño de partícula, resistencia a la atrición, dureza y densidad. Entre las propiedades químicas de un carbón activado se encuentran: temperatura de ignición, contenido de ceniza, humedad y pH en solución acuosa. Dependiendo de la aplicación deseada, el carbón activado es producido en polvo, gránulos, pellets y extruidos. En catálisis, el carbón activado se utiliza generalmente en forma de polvo o pellets como soporte de la fase activa. Para mejorar el desempeño adsorbente o su interacción con la fase activa, el carbón activado puede ser impregnado con distintos compuestos químicos: sales de zinc, compuestos de fósforo y yodo, azufre elemental, sales de hierro o plata, etc.

Materias prima de bajo costo como madera, cáscaras de nueces, carbón, petróleo, coque, materiales de desperdicio, etc. pueden ser utilizadas para la generación de carbón activado. El material de origen del carbón activado parece afectar la distribución del tamaño de poro presente en el producto final, el carbón activado proveniente de madera generalmente presenta mayoritariamente macroporos, mientras que el carbón activado con carbón como materia prima presenta mayoritariamente mesoporos en su estructura. Carbón activado con microporos puede ser preparado a partir de cáscaras de nueces. Existen dos métodos para la síntesis de carbón activado incluyendo la activación térmica y la activación química.

El primer método es llevado a cabo en dos etapas, en la primera, la materia prima es sometida a un proceso de pirólisis para provocar la carbonización del material. El material carbonizado es después activado a una temperatura de 800 a 1400 K en un medio oxidante como vapor de agua, CO_2 y aire. Durante el proceso de activación, el gas oxidante reacciona con el material para formar productos gaseosos (CO , CO_2 y H_2), al mismo tiempo canales y poros son formados al interior de las partículas de carbón. Como se mencionó anteriormente, el carbón activado puede ser sometido a un tratamiento adicional para mejorar su desempeño en ciertas funciones, lavados con agua, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, etc. pueden ser utilizados para remover impurezas y favorecer la presencia de distintos grupos funcionales sobre la superficie.

En el caso de la activación química, la materia prima es mezclada con agentes deshidratantes (cloruro de zinc, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, etc.) para descomponerla químicamente. Generalmente, la pasta formada en el paso anterior es mezclada antes de ser extruida, secada y calcinada. Durante la activación el agente deshidratante es recuperado. Este proceso es principalmente utilizado para producir carbón activado a partir de aserrín o turba (material orgánico rico en carbono).

En adición a sus aplicaciones como soporte catalítico, el carbón activado tiene la función principal de ser un material adsorbente. Su alta área superficial le da la cualidad de adsorber principalmente moléculas orgánicas mediante interacciones de

Van der Waals. Por ejemplo, se ha intentado aplicar este carácter adsorbente para remover compuestos aromáticos azufrados presentes en el petróleo y que son difíciles de remover mediante otros procesos químicos (HDS). En esta aplicación se encontró la siguiente selectividad por los compuestos azufrados: BT>DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT. Este orden sugiere que el proceso de adsorción fue dominado por el volumen de las moléculas, por lo tanto, en este caso las características físicas como el área superficial, volumen de poro y la distribución del tamaño de poro determinan la eficiencia del carbón activado en este proceso. En su aplicación como soporte catalítico las propiedades químicas (grupos funcionales en la superficie) jugarán también un rol importante en la interacción del material con la fase activa y los reactivos (Furmisky, 2008).

2.11 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN INCIPIENTE

La preparación de un catalizador sólido soportado mediante la impregnación por volumen de poro o incipiente consiste en poner en contacto el material de soporte con una solución que contiene al precursor de la fase activa (ej. sal metálica) por un tiempo de maduración determinado, el volumen de la solución utilizada para llevar a cabo la impregnación es igual al volumen de poro del soporte a impregnar.

Después del tiempo de maduración se procede a secar el catalizador, en esta etapa se elimina el exceso de disolvente por evaporación y el precursor de la fase activa queda disperso sobre el soporte. El calentamiento en todo tratamiento térmico debe de ser gradual para evitar la rápida evaporación del disolvente que podría provocar la pérdida de fase activa y de estructuras porosas en el soporte. La última etapa corresponde a la activación del catalizador, que se logra mediante la calcinación a altas temperaturas, la temperatura de calcinación se elige para provocar la descomposición de la sal precursora al mismo tiempo que se permite una alta dispersión de la fase activa y la conservación de la estructura porosa del soporte (Basaves, 2014).

La etapa de activación del catalizador está relacionada directamente con la descomposición de la sal precursora y las interacciones metal-soporte y metal-metal. En el caso de catalizadores soportados sobre carbón activado, los grupos funcionales en la superficie del soporte son de gran importancia para la interacción metal-soporte. En la figura 2.1 se pueden observar los grupos funcionales que más comúnmente se encuentran en el carbón activado comercial, la naturaleza y número de grupos funcionales oxigenados en la superficie del carbón activado puede ser afectado al someterlo a un tratamiento adicional con ácido fosfórico (Anisuzzaman y col., 2015).

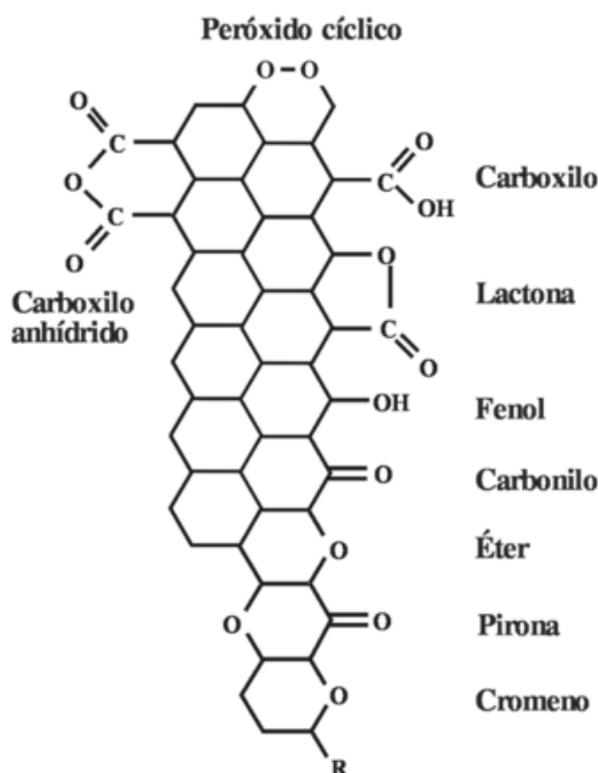
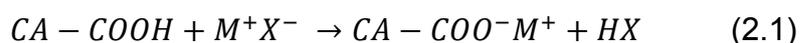


Figura 2.1. Grupos oxigenados en la superficie de carbón activado comercial.

La presencia de estos grupos funcionales es muy importante ya que provee al carbón activado de un carácter más hidrofílico lo que le permite una mayor interacción con la solución precursora (solución acuosa de alguna sal metálica, por ejemplo) y una mayor interacción con el metal, lo cual da como resultado una mayor dispersión de la fase activa sobre el soporte. Los grupos funcionales también podrían funcionar como sitios de anclaje preferenciales para los iones metálicos

sobre la superficie del soporte debido a las fuertes interacciones entre estos y el metal. Algunos grupos funcionales como los carboxilos (-COOH) podrían incluso participar en un intercambio de iones con iones metálicos (M^+), el metal sustituiría al hidrógeno del grupo carboxilo ($-COO^-M^+$) mientras el protón liberado formaría un ácido con el anión de la sal metálica (HX). La interacción entre el ion metálico y los grupos carboxilo en la superficie del carbón activado (CA) está descrita en la ecuación 2.1 (Chen, 2015).



2.12 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES – SEM-EDX

La microscopía electrónica de barrido SEM por sus siglas en inglés es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra opaca a los electrones un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0.1kV hasta 30 kV. El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido. La variación morfológica de la muestra produce diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos X, etc.) que son recibidas por distintos detectores que permiten la observación, caracterización y microanálisis de los materiales. Cuando los electrones colisionan con la muestra se producen varios fenómenos:

-Electrones secundarios: La muestra emite electrones secundarios debido a la colisión con el haz de electrones para generar imágenes tridimensionales de alta resolución, los electrones secundarios provienen de los primeros nanómetros de la superficie.

-Electrones retrodispersados: Algunos electrones primarios son reflejados o retrodispersados tras interactuar con los átomos de la muestra. La intensidad de emisión de estos electrones está directamente relacionada con el número atómico medio de la muestra, los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, permitiendo la obtención de imágenes planas de composición y topografía de la superficie.

-Absorción de electrones: La muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición, esto produce la diferencia de contraste en la imagen.

-Emisión de rayos X: Cuando los electrones de niveles internos son expulsados por la interacción de los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, esta energía y longitud de onda están relacionadas con la composición elemental, permitiendo realizar análisis químicos mediante espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX) (Reed, 2005).

2.13 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES – ANÁLISIS POR TPR

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica utilizada para la caracterización de óxidos metálicos, óxidos de mezclas de metales y óxidos de metales dispersos en un soporte. El análisis por TPR obtiene información cuantitativa de la reducibilidad de las especies químicas presentes en la muestra, de igual manera, permite conocer la heterogeneidad de la superficie reducible.

En el análisis por TPR un gas reductor (comúnmente 3% a 30% de hidrógeno diluido en argón o nitrógeno) fluye a través de la muestra que es calentada con una rampa de calentamiento controlada y que reacciona con el hidrógeno presente en la mezcla de gases. Un detector de conductividad térmica es utilizado para medir los cambios en la composición en la corriente gaseosa de salida. La señal del detector es convertida para conocer la cantidad de hidrógeno consumida mediante una calibración. Un óxido metálico de grado analítico (ej. Ag_2O) puede ser utilizado como patrón para relacionar el área bajo el pico de señal TCD (detector de conductividad térmica) vs. temperatura con el consumo de H_2 total. En la figura 2.2 se presenta el ejemplo de un perfil de reducción obtenido mediante un análisis por TPR para una muestra de Ag_2O .

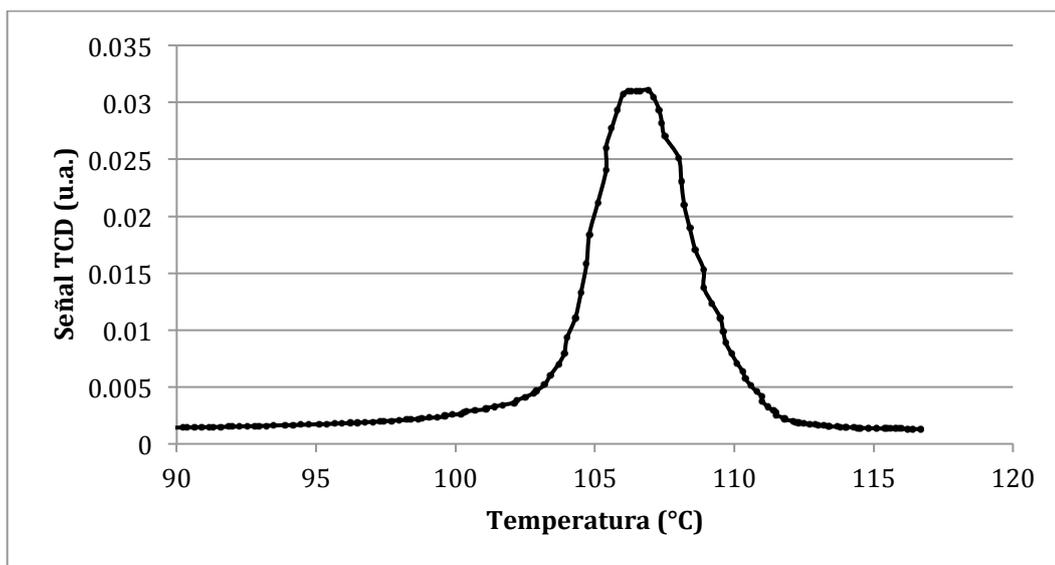


Figura 2.2. Perfil de reducción de muestra patrón de Ag_2O .

Este método puede ser utilizado también para conocer la reproducibilidad de un catalizador y para conocer los cambios químicos provocados por la presencia de promotores o la interacción metal/soposte. Cambios en la dispersión o en el tamaño de partícula de la fase activa resultaran en cambios en el perfil de reducción. Los picos máximos de reducción representan la temperatura (T_{max}) en la cual se da la reducción con mayor rapidez, un incremento en la T_{max} significaría un incremento en el tamaño de partícula y una menor interacción con el soporte (Moulijn, 1993).

2.15 DESULFURACIÓN OXIDATIVA

El proceso de la desulfuración oxidativa (ODS) consiste en oxidar los compuestos organoazufrados presentes en combustibles líquidos mediante el uso de diversos agentes oxidantes, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es el agente oxidante más comúnmente utilizado. En la reducción del H_2O_2 se produce oxígeno reactivo para la oxidación de los compuestos azufrados, obteniendo como producto sulfonas y agua. La presencia de agua actúa como un inhibidor de la reacción catalítica (Aida, 2000).

La ODS presenta grandes ventajas sobre la HDS, debido a que utiliza condiciones de reacción más suaves, temperatura menor a 100°C y presión atmosférica. El objetivo de la ODS no es reemplazar la HDS, sino ser un proceso complementario,

ya que los compuestos DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT que son altamente refractarios en la HDS, reaccionan fácilmente en el proceso de desulfuración oxidativa (ODS), ambos procesos en conjunto podrían conseguir contenidos ultra bajos de azufre en productos derivados del petróleo (Otsuki, 2000).

El proceso de ODS se lleva a cabo a tres fases, dos de las cuales son líquidas y la tercera es sólida. Las fases líquidas son el combustible y un solvente de extracción, la fase de extracción se encarga de remover los compuestos organoazufrados y es en la cual el agente oxidante reacciona con los DBTs para producir las sulfonas. La fase sólida está constituida por el catalizador.

Los procesos de extracción y oxidación ocurren de forma consecutiva, los compuestos de azufre se extraen y luego se oxidan en la fase disolvente. En la fase del disolvente se encuentra disuelto el agente oxidante y de no existir la fase de extracción no se puede llevar a cabo la reacción de oxidación (Cedeño y col., 2011).

Existen distintos disolventes que pueden ser empleados para la extracción, por ejemplo, 4-butirolactona ($C_4H_6O_2$), acetonitrilo (C_2H_3N), dimetilformamida (C_3H_7NO), etc. Bajo una temperatura de reacción de $60^\circ C$, la mejor remoción de compuestos azufrados se logra con el acetonitrilo (Gómez y Cedeño, 2005). La selección del oxidante y del catalizador son aspectos fundamentales para la ODS, ya que la interacción entre el agente oxidante y el catalizador permite la formación de peroxocomplejos, los cuales reaccionan con los dibenzotiofenos para producir la sulfona correspondiente. Experimentalmente el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) ha mostrado los mejores resultados (Campos y col., 2010).

En la figura 2.3 se muestran las reacciones de oxidación de los DBTs, en el primer paso el compuesto organoazufrado es oxidado por H_2O_2 para formar el sulfóxido y una molécula de agua.

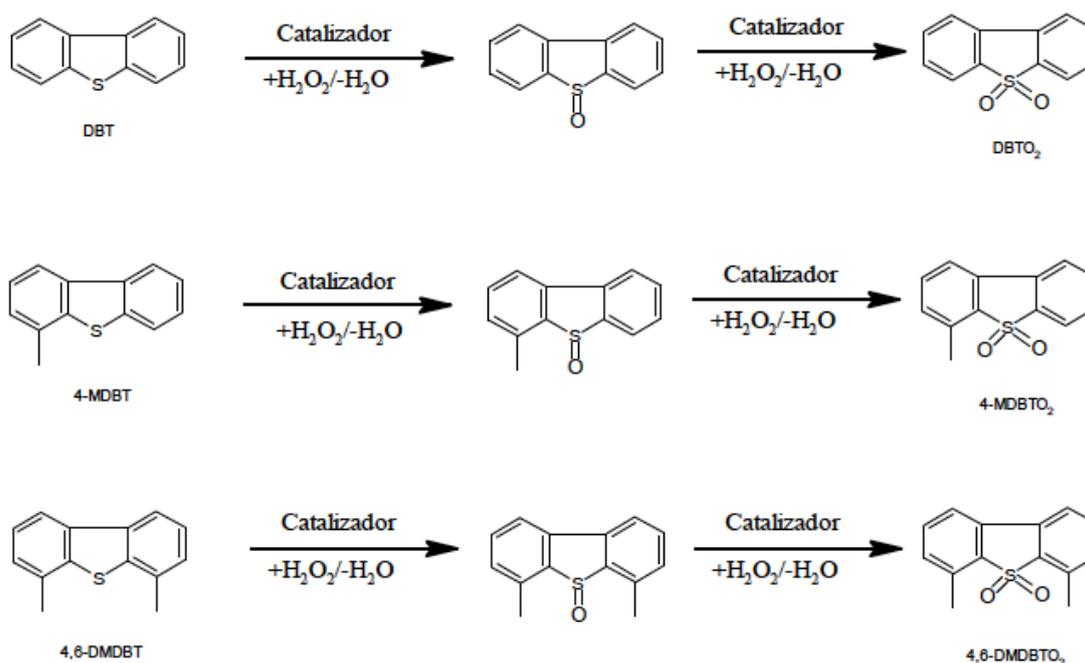


Figura 2.3. Reacción de oxidación de DBTs.

El sulfóxido formado es altamente inestable por lo que reacciona nuevamente con el agente oxidante para producir la sulfona y otra molécula de agua. En la figura 2.4 se muestra un mecanismo para la reacción ODS catalizada propuesto por García y col. (2008) para el sistema $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando H_2O_2 como agente oxidante. En (1) puede observarse el ataque nucleofílico del peróxido de hidrógeno sobre las especies de molibdatos soportados sobre la superficie catalítica formando un grupo hidroperoximolibdato en (2). En (3) se puede observar la pérdida de una molécula de agua para formar el peroxocomplejo, que reacciona con DBT para producir el sulfóxido (4). En (5) se observa la reacción del sulfóxido con un nuevo peroxocomplejo para producir la sulfona (6).

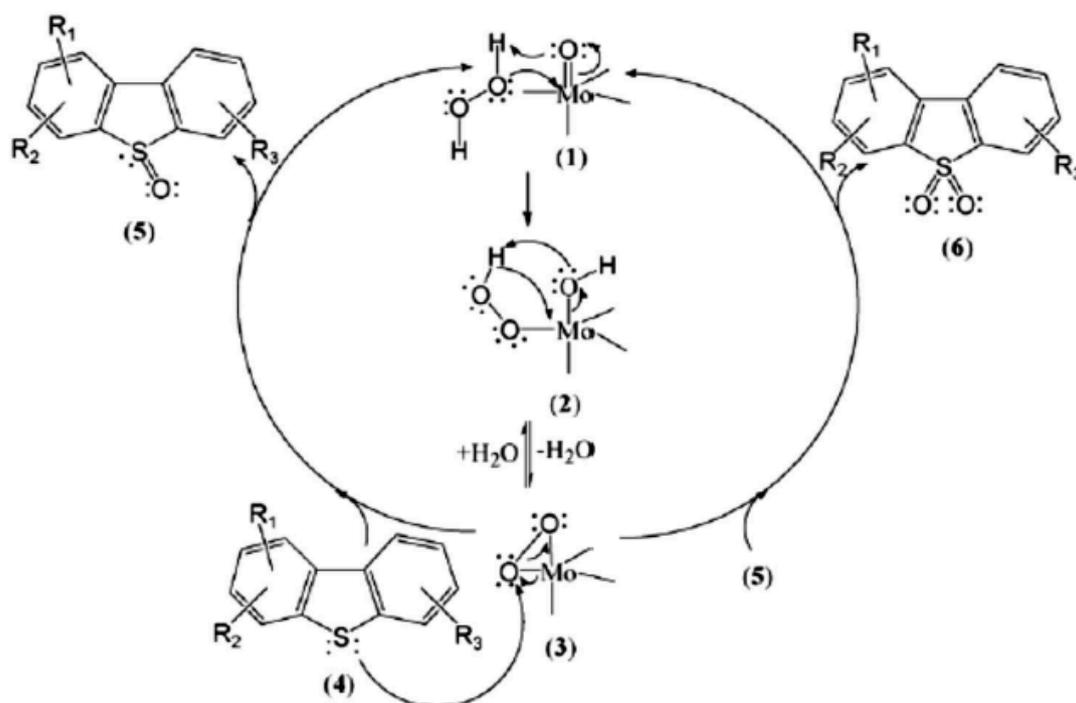


Figura 2.4. Mecanismo de reacción de la oxidación de DBT (García y col., 2008)

La mayoría de los catalizadores sólidos para la ODS tienen como fase activa algún metal de transición o su óxido como Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, W. Los soportes estudiados son ceria, alúmina, titania, sílice, niobia y óxidos mixtos de alúmina-titania y sílice-alúmina (Anisimov y col., 2009).

La relación estequiométrica entre oxígeno reactivo y azufre para la formación de sulfona es de 2 ($O/S=2$), se han estudiado diferentes relaciones debido a que un bajo contenido de agente oxidante disminuiría la rapidez de reacción o la detendría por completo, sin embargo, grandes cantidades de H₂O₂ significarían una mayor presencia de agua en el sistema debido a que el agente oxidante es una solución acuosa y además se descompone en presencia del catalizador y a temperaturas elevadas. Se ha encontrado que una relación $O/S=6$ permite los mejores resultados de conversión de DBTs (Cedeño y col., 2005).

2.16 PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE H₂O₂

Actualmente el peróxido de hidrógeno es producido mediante el proceso Riedl-Pfleiderer, el cual consiste en la hidrogenación secuencial y la oxidación de 2-etilntraquinol disuelto en una mezcla de disolventes: n-octilcaprolactam y Shellsol (combinación de hidrocarburos aromáticos). Mediante este proceso se obtiene cerca del 95% de la producción mundial de H₂O₂. Sin embargo, presenta varias desventajas como el uso de disolventes tóxicos, disminución de la selectividad con el tiempo y el proceso necesario para la purificación del peróxido de hidrógeno (Hutchings, 2007).

Una opción ecológica alternativa sería la producción directa de H₂O₂ a partir de H₂ y O₂. El subproducto de la reacción sería agua, se disminuiría la cantidad de solventes orgánicos utilizados, el consumo de energía durante el proceso de síntesis sería menor y se evitarían los riesgos de transportar y manipular soluciones de H₂O₂ altamente concentradas. El impedimento principal en este método sería la formación de mezclas explosivas de H₂ y O₂, lo cual puede ser solucionado utilizando CO₂ como diluyente.

La mayoría de los procesos de producción de H₂O₂ se llevan a cabo en solventes orgánicos debido a que H₂ y O₂ presentan una mayor solubilidad en éstos. Debido al carácter exotérmico de la reacción, las temperaturas bajas favorecen la síntesis. Presiones altas se utilizan para aumentar la solución de los gases reactivos, además, aditivos como ácidos y iones haluros se utilizan para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno y aumentar la selectividad, respectivamente (Voloshin y col., 2007).

Catalizadores generalmente a base de paladio y platino han sido estudiados para conocer su utilidad en la síntesis directa de H₂O₂, sin embargo, se ha encontrado que las nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos pueden catalizar a bajas temperaturas reacciones de oxidación e hidrogenación (Hutchings, 2005). Se han llevado a cabo investigaciones sobre la actividad catalítica de Au para la síntesis de H₂O₂ en diferentes soportes como TiO₂, CeO₂, entre otros. Las propiedades

catalíticas se le atribuyen a el tamaño de partícula, interacciones electrónicas y a la dispersión alcanzada por la fase activa sobre el soporte (Ntainjua y col., 2011).

En la figura 2.5 se presentan las reacciones que involucran la síntesis de H_2O_2 . La reacción (1) es la formación de peróxido de hidrógeno, mientras que la reacción (2), que es una reacción paralela, corresponde a la formación de agua. La reacción (3) es la hidrogenación de H_2O_2 para formar agua y la reacción (4) es la descomposición del peróxido de hidrógeno para producir agua y oxígeno.

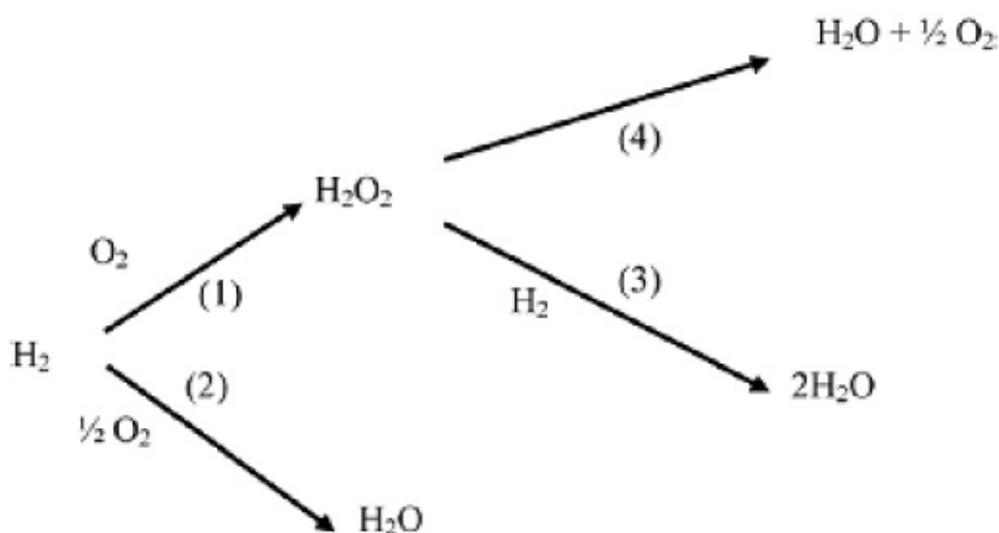


Figura 2.5. Reacciones involucradas en la síntesis de H_2O_2 .

2.17 SOLVENTES EXPANDIDOS CON DIÓXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono es bastante soluble en muchos solventes orgánicos, la disolución de CO_2 en líquidos generalmente es acompañada de una expansión considerable en el volumen total del líquido, puede alcanzar volúmenes de hasta 10 veces el valor original. Las propiedades de los solventes expandidos son muy diferentes de las del solvente original, la viscosidad, tensión interfacial y difusividad en el medio se ven afectadas con efectos beneficiosos en la transferencia de masa debido a la presencia de CO_2 . Cambios drásticos en la solubilidad pueden observarse, generalmente el poder de solvatación de moléculas polares disminuye,

los solutos gaseosos pueden ser disueltos más fácilmente en los solventes expandidos.

En catálisis, los solventes expandidos se utilizan para disminuir la resistencia a la transferencia de masa e incrementar la rapidez de reacción en reacciones que involucran gases disueltos en el medio. Las propiedades del solvente expandido pueden ser afectadas cambiando la presión de CO₂ y la temperatura, lo cual permite un adaptación del medio para obtener resultados óptimos (Duarte y Duarte, 2010).

Experimentalmente se ha encontrado que la presencia de CO₂ afecta la polaridad global y local del disolvente, lo cual modifica las cualidades de solvatación y la interacción entre el solvente y los reactivos disueltos, así como un cambio en la interacción interfacial entre el solvente y el catalizador (Ford y col., 2008).

La desulfuración oxidativa mediante catálisis heterogénea representa una gran oportunidad para controlar los daños ambientales y de salud pública provocados por la emisión de óxidos de azufre a la atmósfera. La formulación y caracterización de catalizadores permite optimizar este proceso para obtener ultra bajos contenidos de azufre en condiciones suaves de operación. En este trabajo se presentan las características y funcionalidad de catalizadores de óxidos de V y de W-V soportados sobre carbón activado para aprovechar sus propiedades estructurales y su creciente presencia en la catálisis heterogénea como soporte catalítico. Otra posible aplicación de los catalizadores utilizados en este trabajo experimental, es la de la producción in situ de H₂O₂ que eliminaría la necesidad de almacenar y manipular soluciones de peróxido de hidrógeno altamente concentradas. La producción catalítica de H₂O₂ a partir de H₂ y O₂ es apoyada mediante la expansión del solvente de reacción para disminuir la resistencia a la transferencia de masa.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

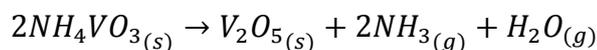
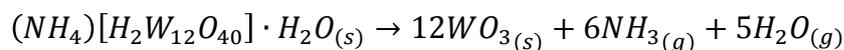
El trabajo aquí presentado se ha dividido en la síntesis de catalizadores de V y de W-V soportados sobre carbón activado. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante análisis por TPR y análisis SEM-EDX. Después se llevaron a cabo pruebas de actividad catalítica a diferentes condiciones de presión y temperatura. Finalmente se estudió el carácter adsorbente del soporte y los catalizadores, así como la descomposición del agente oxidante.

3.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Para la preparación de los catalizadores bimetálicos de W y V se partió de las sales precursoras: NH_4VO_3 y $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\text{H}_2\text{O}$. La cantidad de estas sales fue determinada de acuerdo al porcentaje en peso deseado para cada formulación de catalizador. Las sales fueron disueltas en agua, esta solución fue después utilizada para realizar una impregnación incipiente del soporte. El volumen de poro del carbón activado Sigma-Aldrich utilizado es de 2.14 mL/g. Las sales permanecieron en agitación constante en el disolvente, se utilizó ácido oxálico para favorecer la disolución de las sales precursoras de vanadio. En el caso de los catalizadores de V la única diferencia fue que sólo se disolvió la cantidad necesaria de metavanadato de amonio.

Una vez disueltas las sales precursoras se procedió con la impregnación del carbón activado. La impregnación se llevó a cabo en un vaso de precipitados para lograr una impregnación homogénea. Después de la impregnación se dejó madurar el catalizador por 6 horas para lograr un estado de equilibrio en la interacción del soporte con los precursores. Posteriormente, se realizó un secado a 120°C durante 24 horas para eliminar el agua que fue utilizada como disolvente. Finalmente, el catalizador fue calcinado a 400°C por dos horas en un ambiente dinámico con un flujo de 14mL/min de N_2 para provocar la descomposición de las sales precursoras y obtener la fase activa oxidada.

Durante la calcinación suceden las siguientes reacciones:



Para obtener los catalizadores parcialmente reducidos se tomaron muestras de 0.25g del catalizador resultante del tratamiento de calcinación y fueron sometidas a una reducción a temperatura programada (TPR). La reducción parcial se llevó a cabo en un reactor de cuarzo tubular con un flujo hidrógeno-argón (30% H₂ v/v) con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta una temperatura de 450°C. En la sección 3.2 se presentan las reacciones que tienen lugar durante la reducción a temperatura programada, los catalizadores fueron denominados parcialmente reducidos debido a que a la temperatura alcanzada (450°C) se logra principalmente la reducción de los óxidos de V.

En la tabla 3.1 se presentan los catalizadores preparados y su contenido de V y W (% peso) nominal, así como su nomenclatura.

Tabla 3.1. Catalizadores soportados sobre carbón activado.		
Catalizador	%V	%W
V5	5	0
V7	7	0
V10	10	0
V15	15	0
W3V5	5	3
W5V5	5	5
W10V5	5	10
W3V5red	5	3
W5V5red	5	5
W10V5red	5	10

Los catalizadores red se encuentran parcialmente reducidos.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Las técnicas de caracterización análisis por TPR y análisis SEM-EDX nos permiten conocer la distribución y composición elemental de la fase activa, también nos permite conocer la reducibilidad de la fase activa. Así mismo, nos permiten hacer una comparación entre catalizadores para determinar la reproducibilidad de éstos.

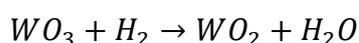
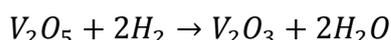
-Análisis SEM-EDX (Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive X-ray)

Es una técnica utilizada para la caracterización de la superficie y para conocer la composición química de ésta. En esta técnica se toma una pequeña muestra del catalizador y se realizan micrografías y mapeos de la superficie para conocer el tamaño de las partículas depositadas sobre la superficie (SEM). Para el análisis EDX se tomaron 20 puntos aleatorios para realizar el análisis y obtener un promedio en la composición del catalizador.

- Análisis por TPR (Temperature Programmed Reduction)

Es una técnica utilizada para conocer la reducibilidad de la fase activa soportada y da un indicio cualitativo de la dispersión alcanzada por ésta. Para la reducción de los catalizadores se pesó 0.25g de muestra y se colocó en un reactor tubular de cuarzo. Se hizo pasar un flujo de hidrógeno-argón (30% H₂ v/v) con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta una temperatura de 450 °C para evitar pérdidas de soporte por ignición. El consumo de hidrógeno se obtuvo de manera indirecta mediante un detector de conductividad térmica que permite obtener un perfil de reducción.

A temperaturas menores de 450 °C suceden las siguientes reacciones durante el análisis TPR:



La reducción de WO₃ sucede mayoritariamente a partir de 700°C.

3.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD

Mediante pruebas de actividad se evaluó la efectividad de cada formulación catalítica, también se estudió la diferencia en actividad catalítica para las fases activas oxidadas y parcialmente reducidas. De igual manera, se evaluó el efecto que distintas condiciones de presión y temperatura tienen sobre la actividad catalítica. En las pruebas de actividad se utilizó una mezcla reactiva con 1g de DBT, 1g de 4-MDBT y 1g de 4,6-DMDBT por litro de acetonitrilo, las reacciones fueron llevadas a cabo con 0.1g de catalizador y se empleó H_2O_2 al 30% (% peso) como agente oxidante, en el apéndice D se muestran las características fisicoquímicas de estas sustancias.

El seguimiento de la reacción se hizo a través de cromatografía de gases para cuantificar la formación de productos y de yodometría (ver apéndice C) para seguir la descomposición del agente oxidante. La cromatografía de gases se realizó con un cromatógrafo 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).

-Pruebas de actividad a presión atmosférica: Las pruebas a condiciones atmosféricas se llevaron a cabo en un reactor por lotes de vidrio, el cual consistió en un matraz de fondo redondo de tres bocas provisto de agitador magnético, termómetro y sistema de reflujo para evitar la pérdida de mezcla reactiva. En este reactor se utilizó 50 mL de mezcla reactiva, 0.5mL de H_2O_2 inicial y una temperatura de 60°C. Subsecuentes adiciones de H_2O_2 fueron decididas mediante yodometría, al tener una relación O/S menor a 2 se agregó más agente oxidante para mantener la relación O/S lo más cercano a 6 posible. Se tomaron muestras a los tiempos 15, 30, 60 y 90 minutos. En la figura 3.1 se muestra el sistema utilizado en las pruebas de actividad catalítica a condiciones atmosféricas.



Figura 3.1 Reactor por lotes a presión atmosférica utilizado en pruebas de actividad catalítica.

-Pruebas de actividad a diferentes presiones: Las pruebas a distintas presiones de CO_2 (12, 24 y 48 atm) y las pruebas realizadas con 16 atm de CO_2 , 4 atm de H_2 y 4 atm de O_2 se llevaron a cabo en un reactor Parr (reactor por lotes presurizado). El reactor Parr estuvo equipado con un sistema de medición de temperatura, agitador, puerto de muestreo, barómetro aneroide y un baño de agua para controlar la temperatura. En este reactor se utilizó 70mL de mezcla reactiva y 0.7mL de H_2O_2 inicial, se utilizaron temperaturas de 30 y 60°C. Debido a las características del sistema, no se realizaron adiciones de H_2O_2 . Se tomaron muestras en los tiempos 15, 30, 60, 90 y 100 minutos, la muestra a los 100 minutos se tomó despresurizando el reactor. En la figura 3.2 se muestra el sistema utilizado en las pruebas de actividad catalítica a distintas presiones.

-Pruebas de adsorción: En las pruebas de adsorción de DBT y/o DBTO₂ se utilizó 0.1g del material adsorbente (carbón activado o catalizador). Se inició por poner en contacto el adsorbente con 50mL de solución de DBT (1g/L) durante 24 horas y se analizó el contenido de DBT en la solución resultante mediante cromatografía de gases. Después se agregó la sulfona (DBTO₂) con la misma relación (1g/L) y se dejó en contacto con el adsorbente durante 24 horas, la adsorción de DBT y sulfona se cuantificó mediante cromatografía de gases.

Para la prueba de adsorción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT se utilizó 50mL de mezcla reactiva (1g/L de cada adsorbato) y se puso en contacto con 0.1g de material adsorbente. La cuantificación de la adsorción de los adsorbatos se llevó a cabo mediante cromatografía de gases, en todas las pruebas de adsorción se utilizó agitación magnética constante.



Figura 3.2 Reactor a alta presión utilizado en pruebas de actividad catalítica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos mediante la caracterización y pruebas de actividad de los catalizadores. Se muestra también la comparación de actividad para fases activas oxidadas y parcialmente reducidas, así mismo, se evalúa la actividad en distintas presiones de CO_2 y la descomposición del agente oxidante. Finalmente, se muestran resultados sobre la producción in situ de H_2O_2 .

4.1 CARACTERIZACIÓN POR MICRISCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (SEM-EDX)

A continuación se muestran las micrografías y mapeos elementales para el catalizador V5 y para la serie de catalizadores de W-V conformada por: W3V5, W5V5 y W10V5. En la figura 4.1 pueden observarse los resultados obtenidos para el catalizador V5, el cual presenta una buena distribución de V sobre la superficie del carbón activado. La superficie muestra mayoritariamente partículas de tamaño similar, sin embargo, cristales de tamaño considerable pueden ser observados principalmente en la parte superior de la figura 4.1.a.

El mapeo elemental mostrado en la figura 4.1.b presenta una distribución predominantemente uniforme de V, las áreas más brillantes representan un mayor contenido del elemento analizado. Es importante notar que las zonas con mayor cantidad de oxígeno coinciden con el patrón presentado por vanadio (V_2O_5), la serie de catalizadores de V presentó resultados similares.

Como fue presentado en el capítulo anterior, la preparación de la serie de catalizadores bimetálicos no fue distinta a la preparación de la serie de V, sólo se agregó la sal precursora de W en la solución impregnante. En las siguientes figuras se presentan las micrografías y mapeos elementales para la serie de catalizadores W-V. Como noción principal puede decirse que se obtuvo una distribución de V mayor a la obtenida en el catalizador V5, W presenta una distribución menor en comparación a V en toda la serie W-V.

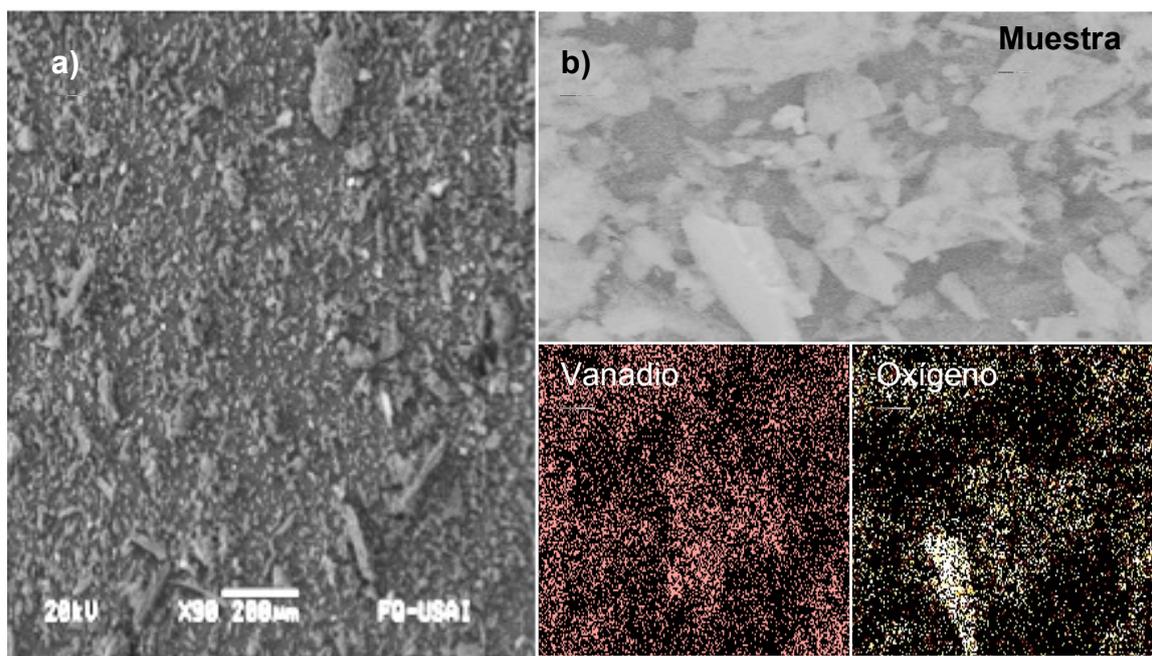


Figura 4.1. a) Micrografía y b) mapeo elemental del catalizador V5.

En la figura 4.2 se pueden observar los resultados obtenidos para el catalizador W3V5, puede notarse que la micrografía presenta una superficie con partículas de tamaño predominantemente homogéneo con partículas o crecimientos cristalinos mayores en la parte superior de la figura. La figura 4.2.b muestra los mapeos elementales para este catalizador, se puede distinguir, como fue mencionado anteriormente, que la distribución de V es muy buena. En el caso de W, se presentan puntos o áreas de una mayor acumulación del elemento, resultado de cristales de mayor tamaño. Las áreas de mayor contenido de W coinciden con áreas de mayor contenido de oxígeno, debido a la presencia de óxidos de W y V.

En la figura 4.3 se presentan la micrografía y mapeos obtenidos para el catalizador W5V5. Puede apreciarse en la micrografía que hay un número superior de partículas de mayor tamaño en comparación al catalizador anterior. Puede notarse también, que la distribución alcanzada para W es menor, pueden encontrarse zonas de acumulación de W que coinciden con partículas de mayor tamaño en la muestra. En este caso, V presenta una vez más una muy buena distribución.

El contenido de W afecta el grado de distribución alcanzado en la superficie del catalizador, por lo tanto afecta el tamaño de las partículas sobre la superficie. Como

puede observarse en la figura 4.4, el incremento del contenido de W aumenta el tamaño de las partículas sobre la superficie. Esto puede ser distinguido también en el mapeo elemental para W10V5 (figura 4.4.b), en donde W presenta más puntos de acumulación en comparación a los catalizadores con menor contenido de W.

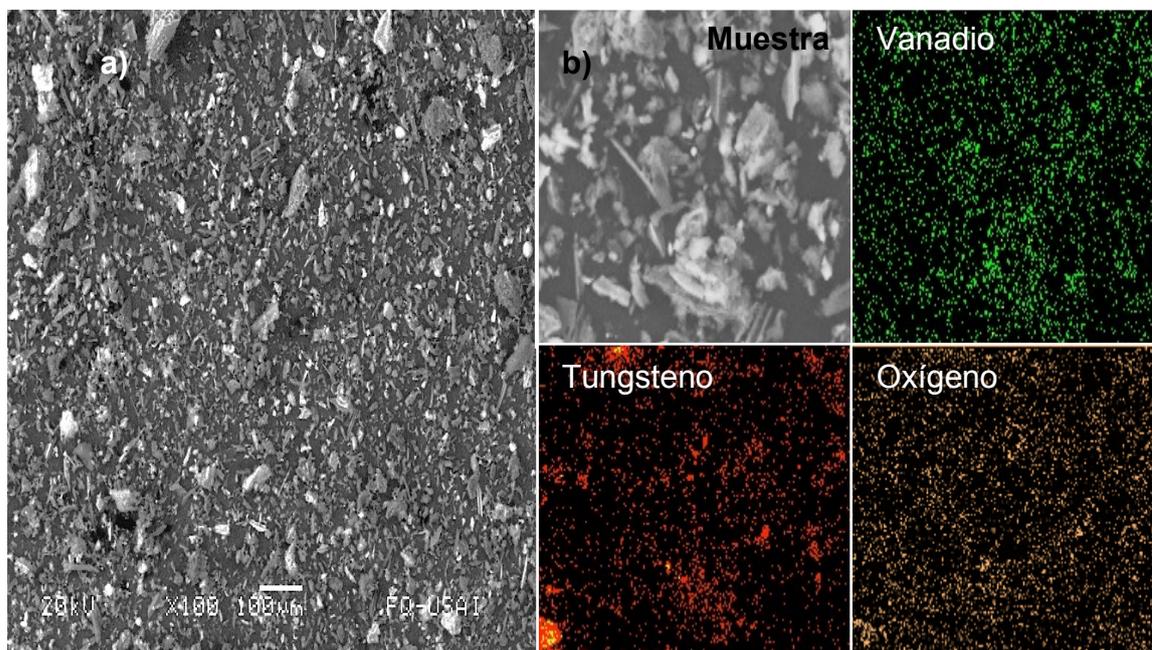


Figura 4.2. a) Micrografía y b) mapeo elemental del catalizador W3V5.

La disminución de la distribución de W con el incremento en su contenido se debe a que con mayor cantidad de W se promueve la formación de un mayor número de cristales sobre la superficie, también se promueve un mayor tamaño de éstos y la posible sinterización de las partículas. Sin embargo, aunque la cantidad de V sea mayor a la de W (W3V5), continúa presentándose una mejor distribución que la de W. Esto puede deberse a muchos factores, como la movilidad de los precursores de cada metal en solución durante la preparación, la interacción de las especies adsorbidas con la superficie y entre ellas durante la impregnación, secado y calcinación del catalizador. Es importante mencionar que la temperatura de calcinación (400°C) es mayor a la temperatura Tamman para V_2O_5 (370°C) lo cual permite una mayor movilidad de las especies de V sobre la superficie, sin embargo, la temperatura Tamman de WO_3 es de 873°C y no es alcanzada durante la calcinación.

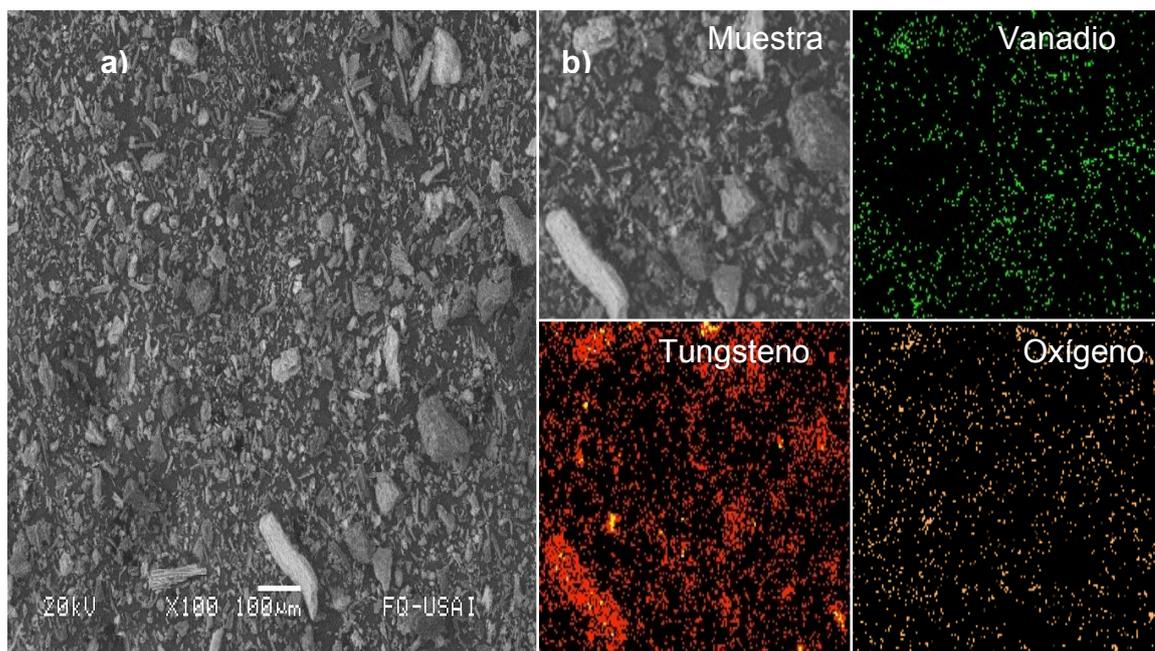


Figura 4.3. a) Micrografía y b) mapeo elemental del catalizador W5V5.

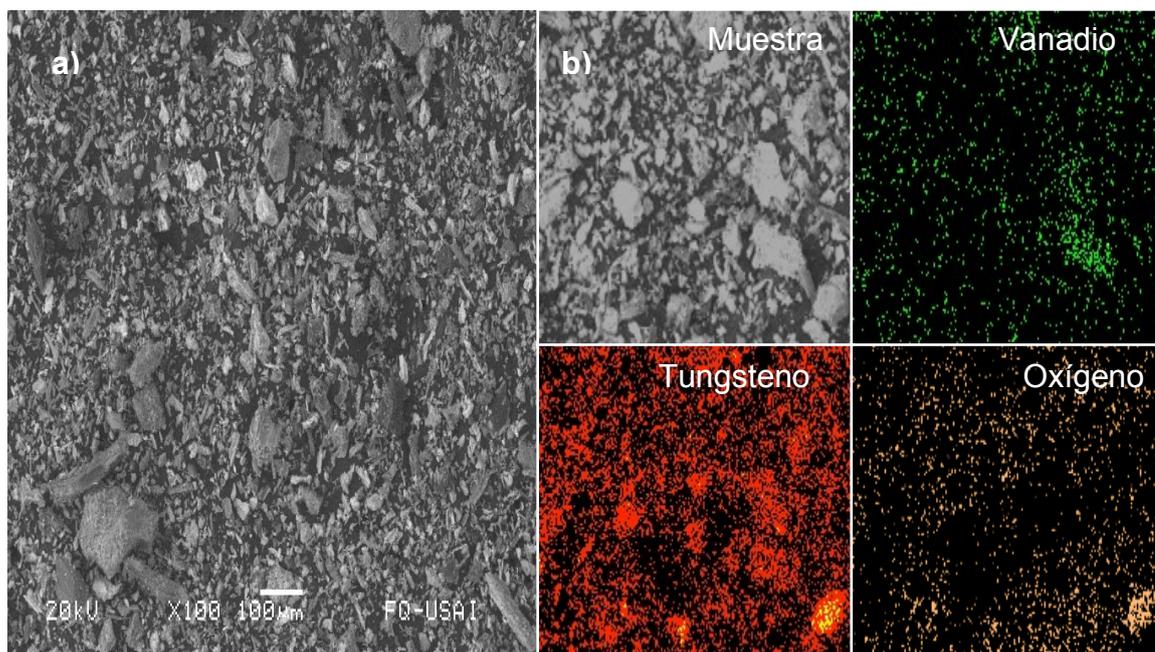


Figura 4.4. a) Micrografía y b) mapeo elemental del catalizador W10V5.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos por análisis SEM-EDX, puede notarse que los resultados son cercanos a los teóricos. Existen variaciones en el contenido para W y V, las diferencias se pueden deber a una distribución de la fase activa que no es completamente homogénea, lo que da como resultado diferencias en la cantidad de metal en los puntos de superficie analizados (Reed, 2005).

Tabla 4.1. Contenido de V y W en los catalizadores soportados sobre carbón activado. Análisis elemental.

Catalizador	Contenido (% peso)	
	V	W
V5	5.30	0
V7	7.46	0
V10	8.24	0
V15	12.36	0
W3V5	4.17	3.80
W5V5	4.70	6.32
W10V5	4.08	9.88

4.2 CARACTERIZACIÓN POR REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

En esta sección se presentan los perfiles de reducción de la serie de catalizadores de V y de la serie de W-V. El análisis por TPR permite identificar las especies que conforman la fase activa y su interacción con el soporte. El perfil de reducción también permite conocer si existe interacción entre los dos metales que conforman la fase activa en los catalizadores bimetalicos, también permite evaluar la reproducibilidad de los catalizadores aquí presentados. Se incluyen datos cuantitativos sobre la cantidad de óxido metálico reducible presente en el catalizador.

En la figura 4.5 se presentan los termogramas obtenidos para la serie de catalizadores de V, se observa que el pico de reducción característico de V_2O_5 inicia alrededor de 210°C y presenta su valor máximo cerca de 310°C (V7 y V10), resultados similares para esta fase activa han sido reportados anteriormente (Álvarez y Cedeño, 2012).

Como es de esperarse, el área del pico de reducción aumenta con el incremento de la cantidad de V presente en el catalizador, lo cual coincide con el incremento de especies reducibles. Se puede notar que existen disparidades en el valor máximo del pico de reducción para los catalizadores V5 y V15, siendo mayor para V15. Esto puede deberse a una mayor cantidad de especies reducibles que no interactúan con el soporte y se encuentran menos dispersas, un mayor tamaño de partícula puede provocar este desplazamiento en la temperatura a la cual el pico de reducción presenta su valor más alto (T_{max}), la mayor cantidad de V muy probablemente provoca este comportamiento.

Notoriamente, el catalizador V5 presenta también una T_{max} mayor (325°C) respecto a V7 y V10. Mientras que el incremento en su temperatura máxima de reducción (T_{max}) indica la presencia de partículas de mayor tamaño (en comparación a V7 y V10), la pendiente anterior a la T_{max} es ligeramente menos pronunciada debido a la presencia de una cantidad considerable de partículas dispersas que interactúan con el soporte. Las características anteriores se deben seguramente a una menor dispersión de la fase activa resultado de variaciones no intencionales en su preparación.

Se observa que entre 100 y 150°C hay un pico presente en todos los catalizadores y en el soporte (C). Esto puede deberse a una interacción entre H_2 y el soporte, probablemente sobre grupos funcionales en la superficie y que es favorecida a esta temperatura.

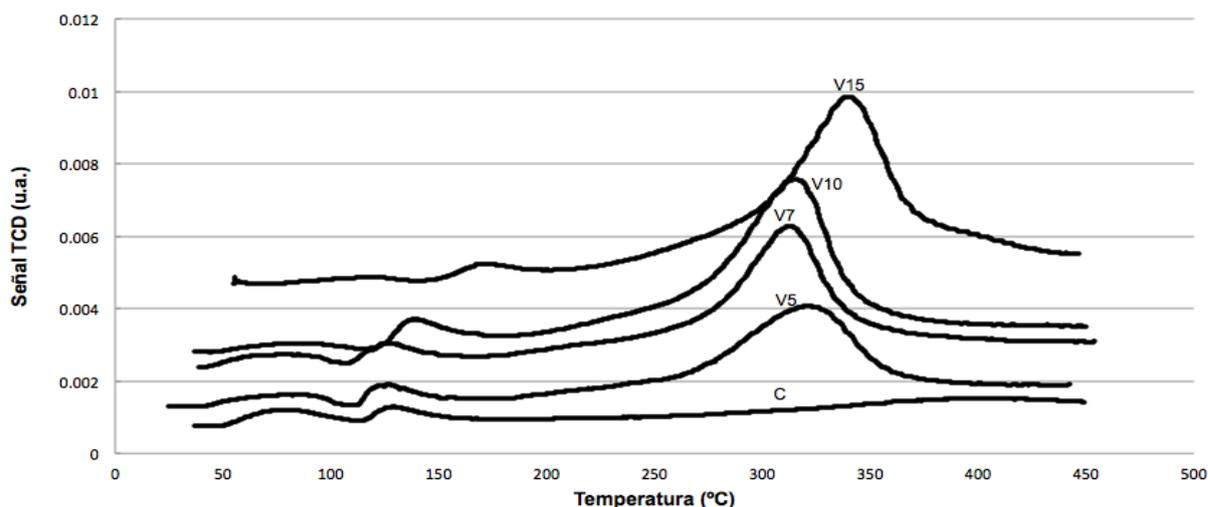


Figura 4.5. Termogramas de reducción de la serie de catalizadores de V. C representa al soporte (carbón activado).

En la tabla 4.2 se muestran los resultados cuantitativos obtenidos a partir de los termogramas anteriores. Los valores se obtuvieron mediante un factor de reducción, el desarrollo matemático se encuentra en el apéndice A. Se puede notar que el contenido de especies de V reducibles aumenta con la carga de V.

La fase activa resultante está compuesta por V con distintos números de oxidación debido al tratamiento realizado (TPR), en la tabla 4.2 se presentan los estados de oxidación promedio (EO) de V calculados para cada catalizador, siendo + 3 el valor promedio.

Tabla 4.2 Contenido de V reducible en catalizadores de V. Análisis por TPR		
Catalizadores reducidos	Contenido de V reducible (%)	EO (+)
V5red	4.96	3
V7red	7.33	2.8
V10red	9.87	3
V15red	13.92	3.2

*EO= Estado de oxidación promedio aproximado después del análisis TPR, inicial(+5)

En la figura 4.6 se muestran los perfiles de reducción para la serie de catalizadores de W-V, los catalizadores fueron reducidos hasta una temperatura de 450°C para evitar pérdidas del soporte por ignición, lo cual da como resultado una reducción

parcial principalmente de las especies de V. Se observa que en el caso de W3V5 el pico de reducción de V inicia alrededor de 210°C y termina alrededor de 400°C lo cual indica un rango mayor de temperatura para la reducción de las especies de V presentes en comparación a los catalizadores monometálicos de V.

La T_{\max} obtenida para este catalizador fue de 325°C, similar a la obtenida para V5, estas características indican que probablemente existe una menor distribución de V en comparación a los catalizadores V7 y V10, lo mismo puede decirse para toda la serie de W-V. La presencia de W parece afectar la dispersión de las especies de V, su interacción con el soporte y su reducibilidad, lo cual indica una cercana interacción con V.

La T_{\max} de reducción para W5V5 y W10V5 se vio incrementada respecto a la obtenida para W3V5 (325°C). W5V5 tuvo una T_{\max} alrededor de 330°C, mientras que el pico de reducción de W10V5 presentó su máximo a una temperatura de alrededor de 360°C. Como ya se ha mencionado antes, el incremento en T_{\max} se debe a la presencia de partículas más grandes con una menor interacción con el soporte, lo cual dificulta su reducción. W5V5 y W10V5 también presentan hombros después de la T_{\max} de reducción, característica mucho más notoria en W10V5, lo cual es provocado por la presencia de partículas con menor dispersión (mayor tamaño) o por una interacción directa con W que cambiaría los patrones de reducción de la fase activa (Moulijn, 1993).

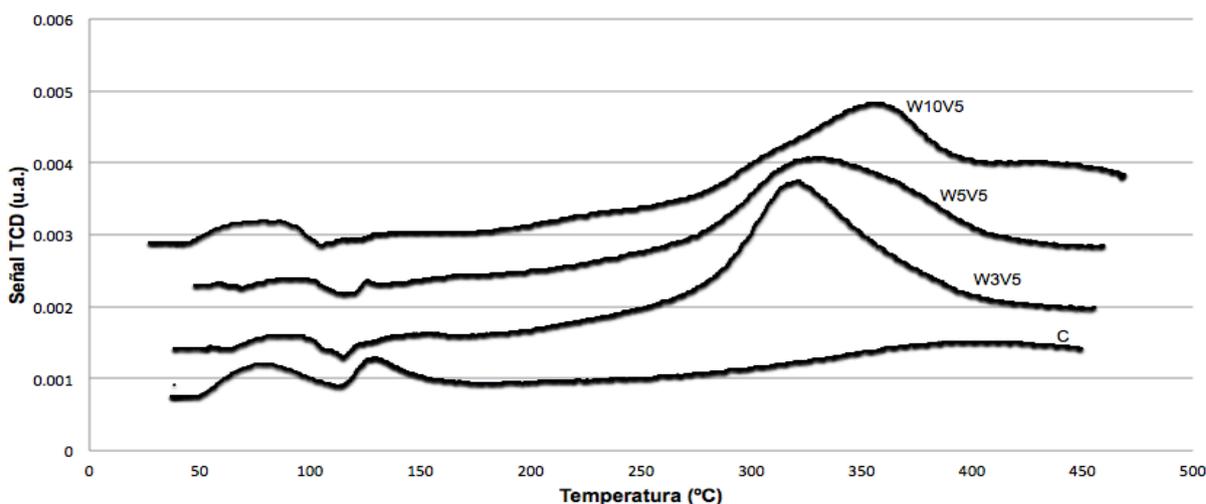


Figura 4.6. Termograma de reducción de la serie de catalizadores de W-V. C representa al soporte (carbón activado).

En la tabla 4.3 se muestra el contenido de V reducible presente en los catalizadores bimetalicos, debido a que la temperatura de reducción alcanzada fue de 450° no se redujo el WO_3 , su reducción inicia a una temperatura alrededor de 700°C. Los resultados presentados y los perfiles de reducción indican que el incremento en el contenido de W en el catalizador disminuye el contenido de especies de V reducible.

Mientras que el incremento en el contenido de W parece disminuir la dispersión de las especies de V y su interacción con el soporte, lo cual se ve reflejado en el incremento de T_{max} de los catalizadores al incrementar el contenido de W (figura 4.6), también parece hacer evidente una interacción directa entre W y V que altera posiblemente las características químicas y fisicoquímicas de las especies soportadas reflejándose en una menor reducibilidad de las especies de V. Cambios en los perfiles de reducción se han reportado para catalizadores bimetalicos de Ni y Fe soportados en zeolita utilizados en la gasificación de biomasa para producir hidrógeno, los cambios se adjudican a la interacción de ambos metales que provoca cambios en las especies químicas presentes en la fase activa y su interacción con el soporte (Eliana y col., 2011).

Tabla 4.3 Contenido de V reducible en catalizadores bimetalicos W-V. Análisis por TPR		
Catalizadores reducidos	Contenido de V reducible (%)	EO (+)
W10V5red	4.34	3.4
W5V5red	4.72	3.1
W3V5red	5.33	2.8

*EO= Estado de oxidación promedio aproximado después del análisis TPR, inicial(+5)

En la figura 4.7 se presentan los termogramas para los catalizadores W5V5 y W10V5 preparados nuevamente debido a la disminución de actividad catalítica por envejecimiento. Los catalizadores presentados en el siguiente termograma fueron preparados siguiendo el mismo método de la serie de W-V anterior.

El termograma de un catalizador puede ser una herramienta cualitativa para evaluar su reproducibilidad, en este caso, la muestra analizada fue de 0.5g siendo diferente

a las muestras evaluadas en el termograma anterior (0.25g). Esta diferencia en el proceso experimental, que dificulta la comparación directa de ambos análisis TPR, fue decidida para utilizar la muestra reducida resultante en diversas pruebas de actividad catalítica que se presentaran a continuación.

En los perfiles de reducción se observa que la reducción de especies de V en ambos catalizadores inició alrededor de los 200°C terminando cerca de 450°C. W5V5 presenta una T_{max} de cerca de 370°C, el pico de reducción de este catalizador presenta pendientes menores en comparación al catalizador W10V5, se puede notar que el pico de reducción es más ancho que el obtenido para W10V5, el mismo resultado puede ser encontrado en la figura 4.6 para la serie de W-V original.

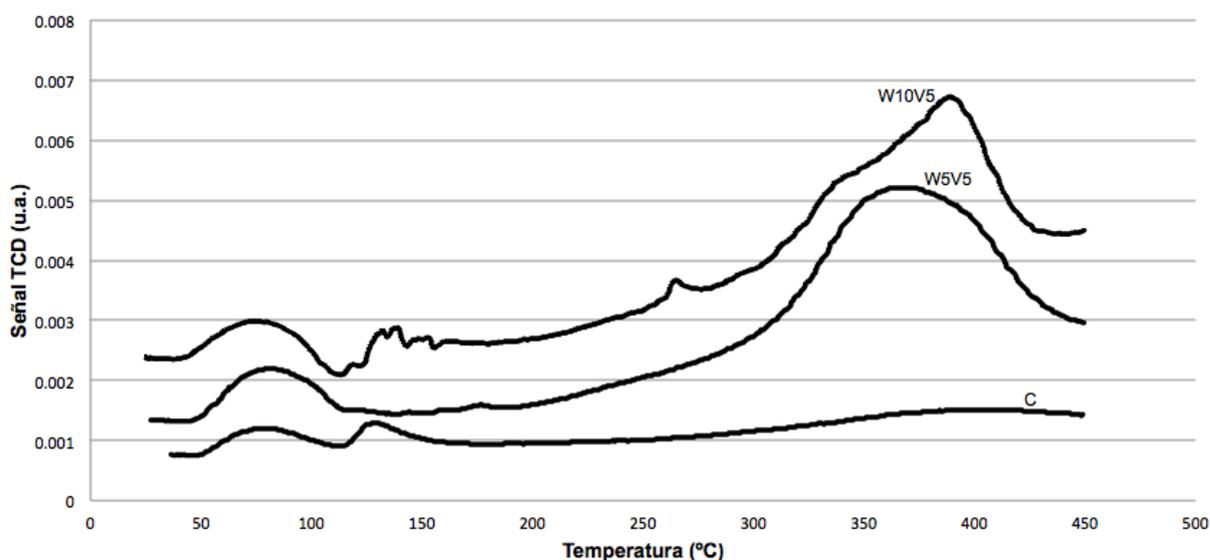


Figura 4.7. Termograma de reducción de la serie de catalizadores de W-V preparados por segunda vez. C representa al soporte (carbón activado).

El catalizador W10V5 presenta una T_{max} alrededor de 490°C lo cual representa una menor dispersión de la fase activa en comparación al catalizador W5V5. También se puede observar un hombro antes de la T_{max} , lo cual es relacionado con la reducción de partículas más pequeñas y dispersas sobre la superficie catalítica. Las irregularidades observadas en los perfiles de reducción entre 100°C y 150°C pueden deberse a una sobresaturación de la señal del detector de conductividad térmica debido a la cantidad mayor de muestra sometida al análisis TPR.

En la tabla 4.4 se muestran los resultados numéricos obtenidos a partir del termograma anterior, la tendencia de resultados es similar a la presentada en la tabla 4.3, el incremento en el contenido de W disminuye la reducibilidad de las especies de V.

Tabla 4.4. Contenido de V reducible en catalizadores bimetálicos W-V preparados por segunda vez. Análisis por TPR		
Catalizadores reducidos	Contenido de V reducible (%)	EO (+)
W10V5red	3.97	3.7
W5V5red	4.63	3.2

*EO= Estado de oxidación promedio aproximado después del análisis TPR, inicial(+5)

4.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD A CONDICIONES ATMOSFÉRICAS, CATALIZADORES OXIDADOS

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de actividad catalítica en dos fases para la serie de catalizadores de V y para la serie W-V. Los resultados presentados en este apartado pertenecen a catalizadores que no fueron sometidos a ningún otro tratamiento después de su calcinación, la fase activa se encuentra en su máximo estado de oxidación (V +5, W +6). El carbón activado por sí solo no presenta actividad catalítica.

En el gráfico 4.1 se observan los perfiles de conversión de los distintos DBTs (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) para los catalizadores V7 y V15, se puede notar claramente que el catalizador V7 presenta mayor actividad y que el ajuste a una cinética de pseudo primer orden permite obtener un modelo matemático que representa cercanamente los resultados experimentales, la línea continua en las gráficas representa el modelo cinético.

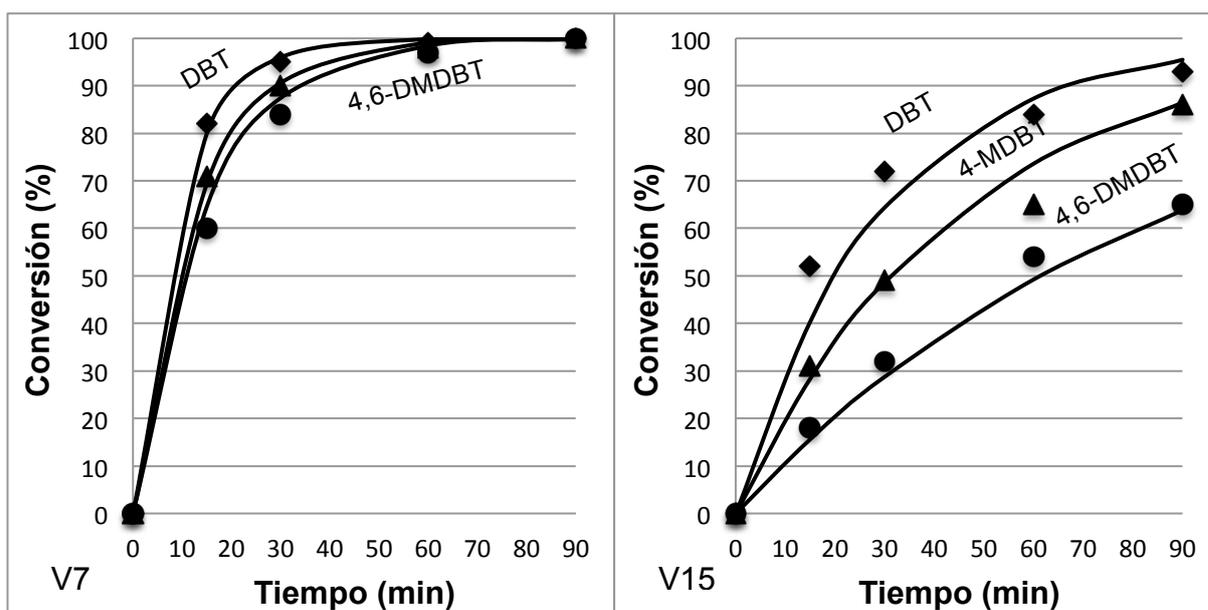


Gráfico 4.1. Perfil de conversión de DBTs con V7 y V15. Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas.

En la tabla 4.5 se presentan los valores de las constantes cinéticas catalíticas para la serie de catalizadores de V soportados sobre carbón activado, los valores fueron obtenidos mediante el ajuste de datos experimentales a una cinética de pseudo primer orden (ver apéndice B). El ajuste a una cinética simple permite observar cuantitativamente las diferencias en actividad catalítica para las diferentes formulaciones. La cinética real de la oxidación de dibenzotiofenos presentará otra función dependiente del mecanismo de reacción; pero, para fines prácticos se decidió trabajar con la aproximación antes mencionada.

Las tendencias para los resultados de la serie de V, presentados en la tabla 4.5, indican que el incremento en la carga de V disminuye la actividad catalítica. Se puede notar que el catalizador V5 presenta los valores máximos de k' (constante catalítica de conversión y producción) representando una mayor conversión de DBTs (k' conversión) y producción de sulfonas (k' producción).

La disminución en la actividad catalítica con el incremento en el contenido de V puede deberse a la pérdida de superficie activa debido a una menor dispersión de las especies de V y a la posible obstrucción de poros en la estructura del soporte. Se

ha reportado anteriormente que cantidades altas de V soportado sobre carbón activado disminuyen el área superficial del catalizador (Ahedo, 2015). Las disparidades entre los valores de k' catalítica de conversión y producción serán discutidas en la sección 4.10.

Tabla 4.5. Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores de V oxidados.

Catalizador	k' (min ⁻¹) Conversión			k' (min ⁻¹) Producción		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
V5	0.1135	0.0972	0.0736	0.0158	0.0197	0.0273
V7	0.0970	0.0788	0.0691	0.0163	0.0204	0.0299
V10	0.0857	0.0521	0.0338	0.0176	0.0222	0.0301
V15	0.0344	0.0222	0.0113	0.0086	0.0097	0.0108

Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas.

En el gráfico 4.2 se presentan los perfiles de conversión de DBTs para los catalizadores W3V5 y W10V5. El contenido de V de esta serie de catalizadores se fijó en 5% peso debido a que esta formulación presentó la mayor actividad catalítica en la serie presentada anteriormente. Se puede notar que ambos catalizadores presentan muy buena actividad catalítica, ambos catalizadores logran una conversión del 100% de los DBTs en un tiempo de reacción de 90 minutos. El catalizador W10V5 logra la conversión de todos los DBTs prácticamente en un tiempo de reacción de 30 minutos, la rapidez en la conversión de los DBTs sigue el orden siguiente: DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT. Esta tendencia es esperada debido al impedimento estérico que presentan los DBTs metil sustituidos, este impedimento es el factor dominante en la catálisis heterogénea en la ODS de dibenzotiofenos ya que influye en la adsorción del reactivo sobre los sitios activos.

En catalizadores CoMo y NiMo para HDS se ha reportado que la selectividad de adsorción de DBTs sobre el catalizador sigue la misma tendencia que la reactividad aquí presentada, los DBTs sustituidos son adsorbidos en menor medida (Ma y col., 2003).

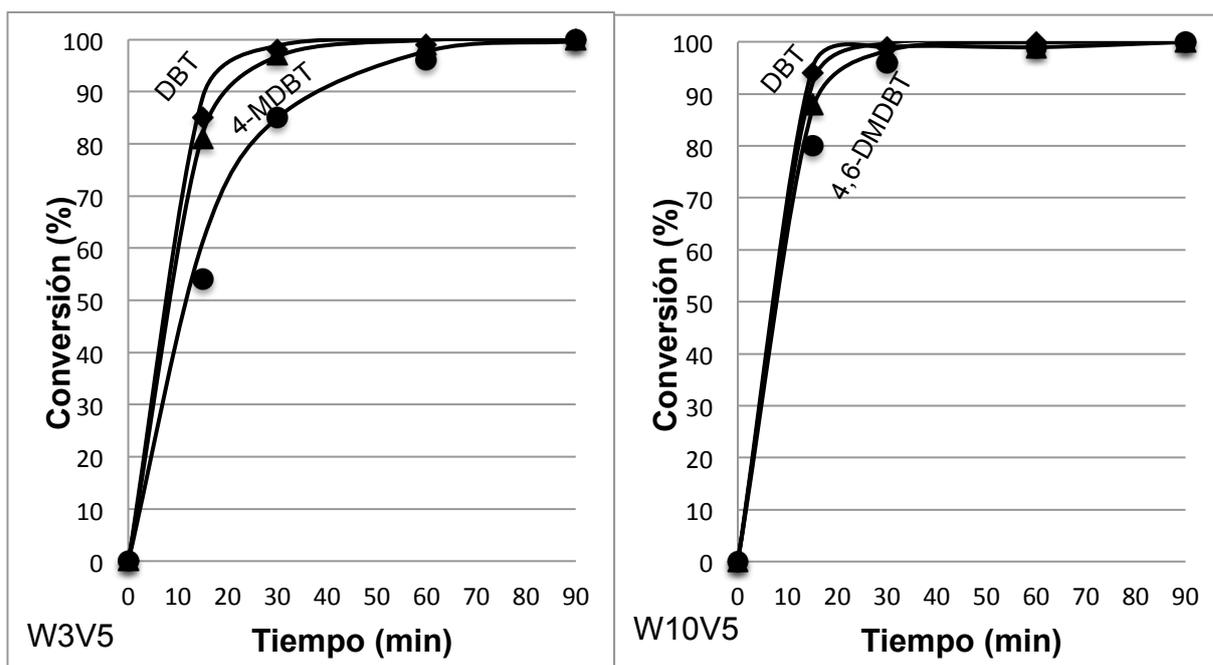


Gráfico 4.2. Perfil de conversión de DBTs con W3V5 y W10V5. Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas.

En la tabla 4.6 se presentan los valores de constantes catalíticas de conversión y producción para la serie de catalizadores W-V. El incremento en la carga de W aumenta la actividad catalítica, sin embargo, W3V5 tiene una actividad ligeramente menor a V5, esto puede deberse a la aparente mayor dificultad de lograr una fase de con W altamente dispersa. Los resultados indican que existe una relación entre ambos metales en su actividad catalítica, es posible que ambos metales actúen en conjunto por lo cual es necesario una cantidad comparable de W para obtener un efecto notable en la actividad catalítica. Se puede notar que el catalizador W10V5 (tabla 4.6) presenta una actividad notablemente mayor que V5 (tabla 4.5), así mismo, es más activo que W3V5 y W5V5.

Tabla 4.6. Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores bimetálicos W-V oxidados.

Catalizador	K (min ⁻¹) Conversión			K (min ⁻¹) Producción		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W3V5	0.1472	0.1143	0.0632	0.0122	0.0169	0.0288
W5V5	0.1535	0.1304	0.1140	0.0137	0.0181	0.0305
W10V5	0.2608	0.1997	0.1360	0.0185	0.0219	0.0309

Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas.

4.4 PRUEBAS DE ACTIVIDAD A CONDICIONES ATMOSFÉRICAS, COMPARACIÓN CON CATALIZADORES REDUCIDOS

La reducción parcial de los catalizadores se obtuvo sometiendo a una reducción a temperatura programada (TPR), la temperatura alcanzada fue de 450°C para evitar pérdidas del soporte por ignición, por lo tanto la fase activa de estos catalizadores es compuesta mayoritariamente por V_2O_3 y WO_3 . La reducción de V_2O_5 a V_2O_3 inicia alrededor de 250°C, mientras que la reducción de WO_3 a WO_2 sucede mayoritariamente a partir de 700°C. Para conocer completamente las especies presentes en la fase activa otras técnicas de caracterización serían necesarias, por ejemplo, difracción de rayos-X, la interacción de W y V probablemente permita la presencia de otras especies químicas distintas a los óxidos mencionados.

Se ha reportado anteriormente la distinta actividad catalítica de especies de V en su estado oxidado y reducido, por ejemplo, Álvarez y Cedeño (2012) reportaron una mayor actividad catalítica en las versiones reducidas de catalizadores de V sobre un óxido mixto de zirconia-alúmina al utilizar H_2O_2 como agente oxidante, sin embargo, las distintas interacciones entre la fase activa y distintos soportes, así como la presencia de otro metal requieren de experimentos para conocer el estado de oxidación de la fase activa que permite una mayor actividad.

En el gráfico 4.3 se muestran los perfiles de conversión para los catalizadores W5V5 y W5V5red. Se puede notar que el catalizador en su estado oxidado presenta una muy buena actividad logrando la conversión del 100% de DBTs en un tiempo de reacción de 60 minutos, sin embargo, la versión parcialmente reducida presenta un incremento en la actividad catalítica, logrando convertir el 100% de los DBTs presentes en la mezcla reactiva en 30 minutos.

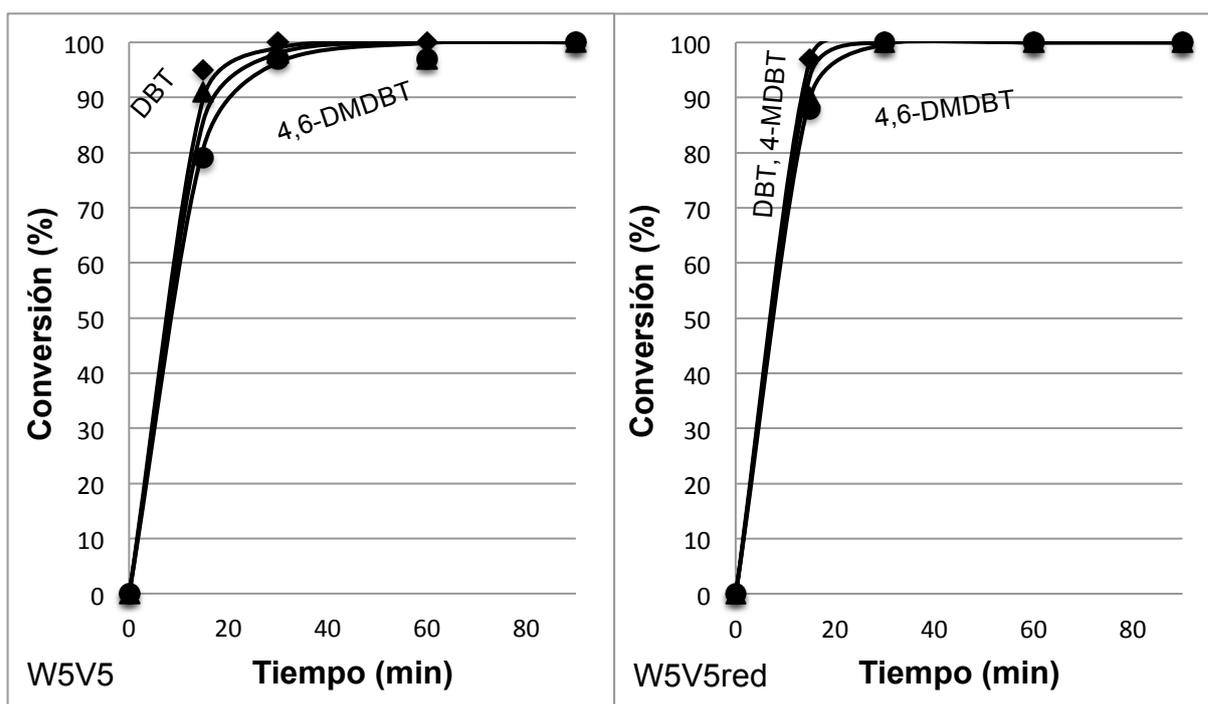


Gráfico 4.3. Perfil de conversión de DBTs con W5V5 y W5V5red. Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas.

En el gráfico 4.4 se presentan los perfiles de conversión de DBTs para los catalizadores W10V5 y W10V5red, se observa que aunque el catalizador oxidado presenta una muy buena actividad catalítica, su versión reducida permite una conversión de DBTs aún más alta. Mientras que el catalizador oxidado convierte el 100% de DBT y 4-MDBT en 30 minutos, el catalizador reducido lo logra en 15 minutos. El catalizador oxidado logra convertir 96% del 4,6-DMDBT presente en la mezcla reactiva en 30 minutos, mientras que en el mismo tiempo de reacción el catalizador reducido permite la conversión del 100% de 4,6-DMDBT. Se puede notar que la diferencia más notable entre ambos catalizadores se presenta en la conversión de DBT y 4-MDBT. La mayor actividad catalítica de los catalizadores con especies reducidas de V puede deberse a que su estado de oxidación facilita la descomposición de H_2O_2 para producir oxígeno reactivo sobre la superficie catalítica.

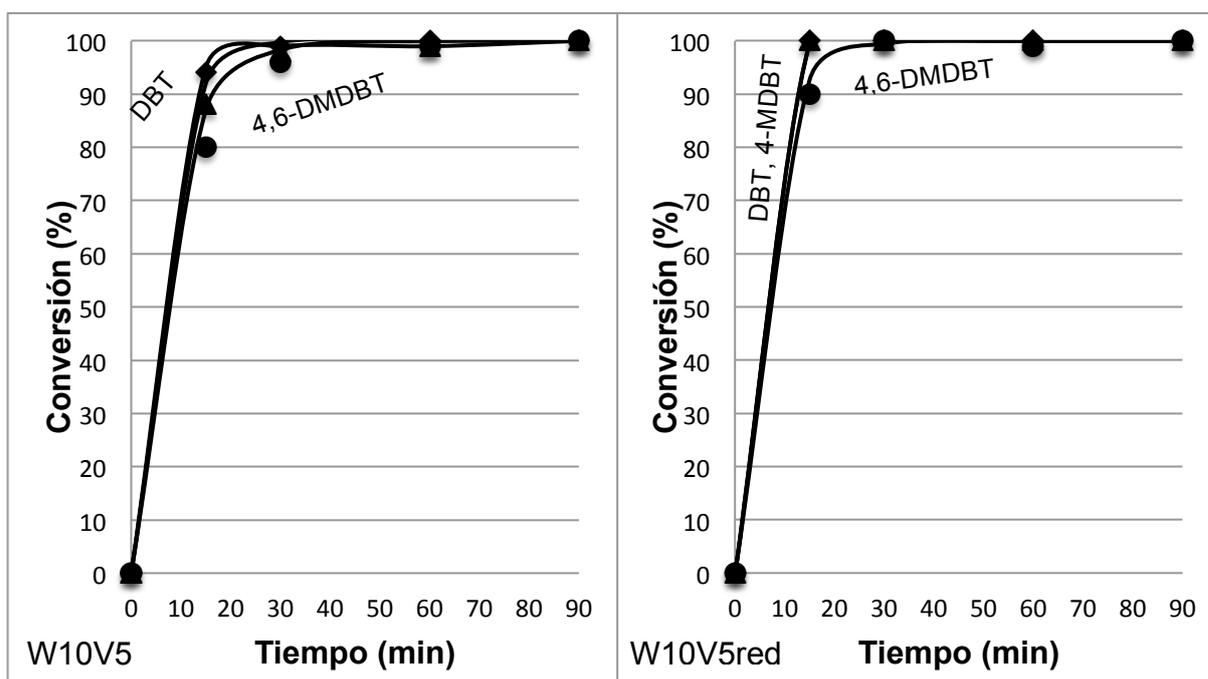


Gráfico 4.4. Perfil de conversión de DBTs con W10V5 y W10V5red. Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas.

En la tabla 4.7 se pueden observar los valores de k' catalítica para la serie W-V, en esta tabla se muestra la comparación del valor de la constante cinética entre los catalizadores oxidados y los parcialmente reducidos. Como se mencionó anteriormente, el incremento en la carga de W aumenta la actividad catalítica, lo cual sigue siendo cierto para los catalizadores reducidos. Es importante notar que la actividad presentada por los catalizadores reducidos es considerablemente más alta que la presentada por los catalizadores que no fueron sometidos a un tratamiento de reducción.

Para el caso del catalizador W3V5red puede notarse un aumento del más del doble en sus constantes cinéticas de conversión en comparación a W3V5. Los catalizadores W5V5red y W10V5red presentan incrementos similares especialmente en los valores de k' de conversión de DBT y 4-MDBT, los valores para 4,6-DMDBT también presentaron incrementos considerables en los catalizadores reducidos.

Los catalizadores reducidos (red) presentan el mismo valor de k' de conversión para DBT debido a que los tres catalizadores convirtieron el 100% del DBT presente en la mezcla reactiva para el primer tiempo de muestreo (15 minutos). Al igual que todos los catalizadores aquí presentados, los catalizadores reducidos presentan valores bajos de k' de producción (en comparación a los valores de k' de conversión) que siguen la misma tendencia, la producción aumenta con la sustitución de los dibenzotiofenos, se discutirá más sobre esto en la sección 4.10.

Tabla 4.7. Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores bimetalicos W-V oxidados y parcialmente reducidos.

Catalizador	k' (min ⁻¹) Conversión			k' (min ⁻¹) Producción		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W3V5	0.1472	0.1143	0.0632	0.0122	0.0169	0.0288
W3V5red	0.3478	0.2608	0.1304	0.0259	0.0165	0.0311
W5V5	0.1535	0.1304	0.1140	0.0137	0.0181	0.0305
W5V5red	0.3478	0.2929	0.1886	0.0272	0.0172	0.0322
W10V5	0.2608	0.1997	0.1360	0.0185	0.0219	0.0309
W10V5red	0.3478	0.3478	0.1739	0.0299	0.0185	0.0314

Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas.

Los catalizadores W5V5red y W10V5red presentan la actividad catalítica más alta de la serie W-V, el catalizador W10V5red presenta una actividad considerablemente más alta para 4-MDBT que W5V5red, sin embargo, su actividad catalítica (k' de conversión) para 4,6-DMDBT es ligeramente menor que la de W5V5red.

4.5 DESACTIVACIÓN CON EL TIEMPO DE CATALIZADORES DE W

Se ha reportado anteriormente la desactivación de catalizadores con fases activas compuestas de W (Basaves, 2014). Mientras que los catalizadores son almacenados en condiciones adecuadas, en frascos cerrados y a temperatura ambiente (temperatura demasiado baja para provocar la sinterización de partículas en la superficie catalítica), los catalizadores conteniendo W siguen presentando una rápida pérdida de actividad catalítica con el tiempo, algo no observado en los catalizadores de V.

En el gráfico 4.5 se observan los perfiles de conversión de DBTs para el catalizador W5V5 durante la primera prueba de actividad y en la prueba llevada a cabo 3 meses después. Puede notarse una clara disminución en la actividad catalítica, lo cual también se refleja en los valores de k' de conversión reportados en la tabla 4.8. La disminución en la actividad catalítica, como se puede notar, es más notoria para 4-MDBT y para 4,6-DMDBT.

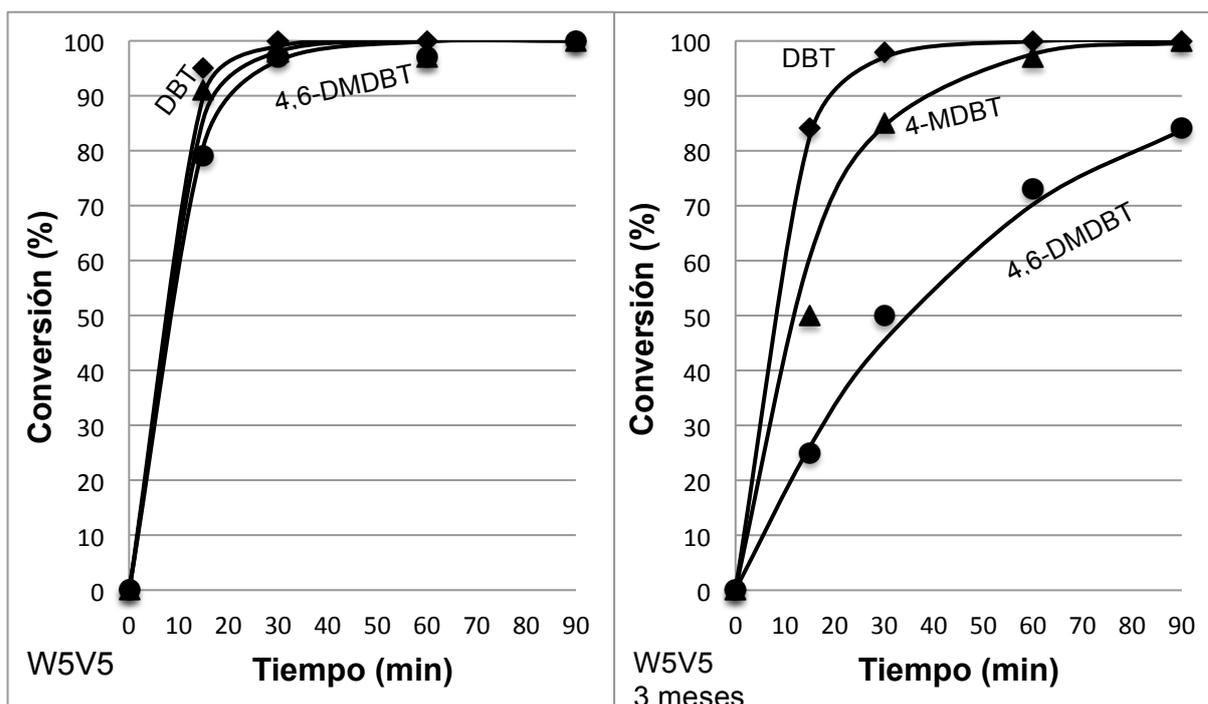


Gráfico 4.5. Perfil de conversión de DBTs con W5V5, prueba original y prueba 3 meses después. Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas.

Aunque el catalizador W5V5 presentó una mayor estabilidad en los valores de k' de conversión, gráficamente se observa una mayor diferencia entre los perfiles de la primer prueba catalítica y la prueba 3 meses después debido a que presenta valores de k' más bajos que los obtenidos para W5V5red y W10V5red.

En el gráfico 4.6 se presentan los perfiles de conversión para el catalizador W5V5red. De igual manera, se observa una clara disminución en la actividad catalítica, en este caso la disminución parece similar para los tres DBTs, no se nota una desactivación mayor para 4,6-DMDBT. La desactivación de W5V5red es más notoria si se considera que en la prueba de actividad original se logró convertir el

100% de los DBTs en 30 minutos, 3 meses después esto no se logra completamente en un tiempo de reacción de 90 minutos.

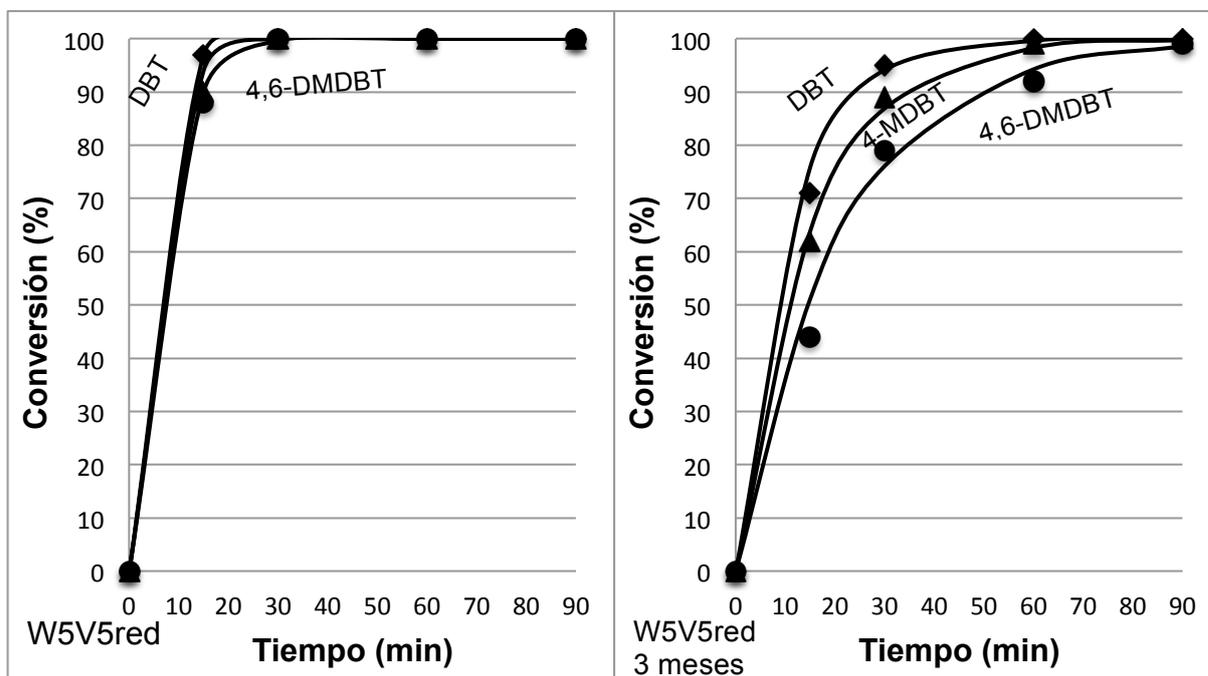


Gráfico 4.6. Perfil de conversión de DBTs con W5V5red, prueba original y prueba 3 meses después. Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas.

En el gráfico 4.7 se presentan los perfiles de conversión para el catalizador W10V5red, este catalizador presenta los valores más altos de actividad (k' conversión) para los tres DBTs presentes en la mezcla reactiva. Al comparar los perfiles conversión originales y los obtenidos 3 meses después, se puede notar una disminución en la actividad, sin embargo, no es tan notorio como lo es para W5V5red. El catalizador W10V5red sigue presentando buena actividad después de 3 meses de su preparación, en un tiempo de reacción de 30 minutos se logra convertir más del 90% de todos los DBTs.

La pérdida de actividad con el tiempo, mientras el catalizador se encuentra almacenado, ha sido también observada en catalizadores de oro sobre alúmina para la oxidación selectiva de CO. Estos catalizadores presentan una importante pérdida de actividad catalítica 1 año después de ser sintetizados, la causa más probable es la aglomeración espontánea de partículas de oro a temperatura ambiente, un fenómeno similar podría ser la causa de la desactivación de catalizadores de W. En

el caso de los catalizadores de Au, agregar Cu como promotor tiene un efecto estabilizante en la actividad catalítica a lo largo del tiempo (Passos, 2012).

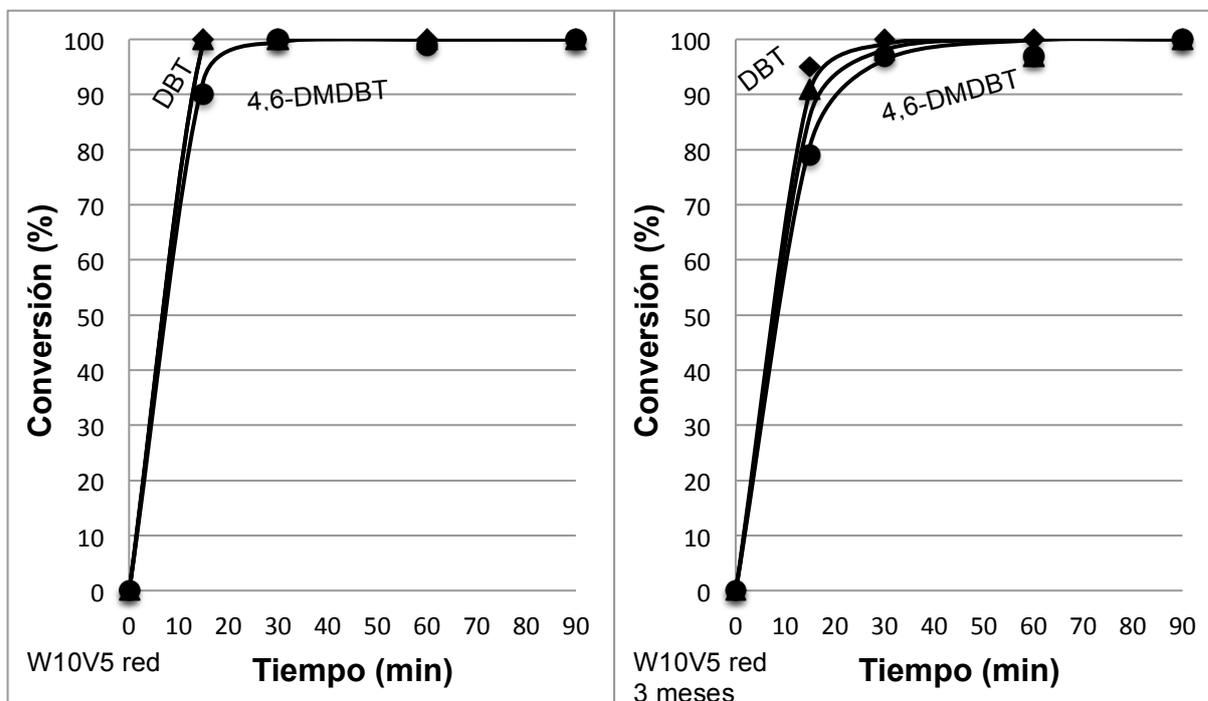


Gráfico 4.7. Perfil de conversión de DBTs con W10V5 red, prueba original y prueba tres meses después. Pruebas de actividad llevadas a cabo a 60°C y condiciones atmosféricas.

En la tabla 4.8 se presenta la comparación entre la actividad catalítica de los catalizadores W5V5 y W10V5 oxidados y parcialmente reducidos al momento de su preparación y 3 meses después de haber permanecido almacenados en las condiciones mencionadas anteriormente. Se puede notar que ambos catalizadores en sus versiones oxidadas y parcialmente reducidas presentaron una disminución bastante notable en su actividad catalítica, la disminución es más notoria en los valores de k' catalítica de conversión de los compuestos metil sustituidos.

Mientras que el catalizador W5V5red parece ser el más afectado (en comparación a la actividad presentada originalmente) por la desactivación con el tiempo, el catalizador W10V5red presenta una menor disminución de actividad catalítica respecto a su homólogo oxidado, por lo que no se puede asegurar si la desactivación afecta más a los catalizadores oxidados o a los reducidos.

Es importante notar que el catalizador W5V5 presentó la mayor estabilidad en los valores de k' de conversión de DBT y 4-MDBT, mientras que el catalizador W10V5red presentó el valor más estable para 4,6-DMDBT. Después de un periodo de 3 meses, el catalizador W10V5red sigue presentando la actividad catalítica más alta de la serie W-V. Los valores de k' de producción continúan presentando valores considerablemente bajos en comparación a los de conversión.

Tabla 4.8. Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores bimetalicos W-V con 3 meses de edad.

Catalizador	k' (min ⁻¹) Conversión			k' (min ⁻¹) Producción		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W5V5	0.1535	0.1304	0.1104	0.0137	0.0181	0.0305
W5V5 3 meses	0.1169	0.0622	0.0202	0.0115	0.0153	0.0308
W10V5	0.2608	0.1997	0.136	0.0185	0.0219	0.0309
W10V5 3 meses	0.1091	0.0605	0.0309	0.0107	0.0148	0.0311
W5V5red	0.3478	0.2929	0.1886	0.0272	0.0172	0.0322
W5V5red 3 meses	0.0947	0.0678	0.0477	0.0122	0.0159	0.0306
W10V5red	0.3478	0.3478	0.1739	0.0299	0.0185	0.0314
W10V5red 3 meses	0.1565	0.1222	0.1177	0.0135	0.0163	0.0307

Pruebas de a 60°C y condiciones atmosféricas.

4.6 REPRODUCIBILIDAD DE CATALIZADORES

Como se mencionó en la sección anterior, los catalizadores que contienen W presentan una desactivación con el tiempo aunque se almacenen en condiciones adecuadas. Se ha pensado anteriormente que la adsorción de humedad del aire puede ser la culpable de la desactivación, aunque el catalizador está la mayor parte del tiempo en un contenedor cerrado. Sin embargo, se ha intentado la recalcinación para la eliminación de agua y otras impurezas adsorbidas con resultados no muy alentadores, recuperando sólo parcialmente la actividad catalítica (Basaves, 2014).

Para lograr una comparación significativa sobre los efectos de la temperatura y la presencia de CO₂ (O₂ y H₂), se decidió por preparar nuevamente los catalizadores W5V5 y W10V5, los cuales presentaron la actividad catalítica más alta, especialmente en su versión parcialmente reducida (60°C y condiciones atmosféricas). Los catalizadores se prepararon siguiendo exactamente el mismo

procedimiento que la serie W-V original, sin embargo, variables difíciles de controlar pueden afectar la síntesis del catalizador, especialmente la dispersión alcanzada por la fase activa.

En el gráfico 4.8 se observan los perfiles de conversión de DBTs para los catalizadores W5V5red en su versión original y la preparada nuevamente. Se puede notar una ligera disminución en la actividad catalítica en el catalizador preparado por segunda vez, notorio a los 15 minutos de reacción. Sin embargo, la actividad catalítica parece ser muy similar en ambos catalizadores. La visualización gráfica de los resultados experimentales permite comprobar que la actividad catalítica presentada por los catalizadores preparados por segunda vez indica la reproducibilidad de los mismos.

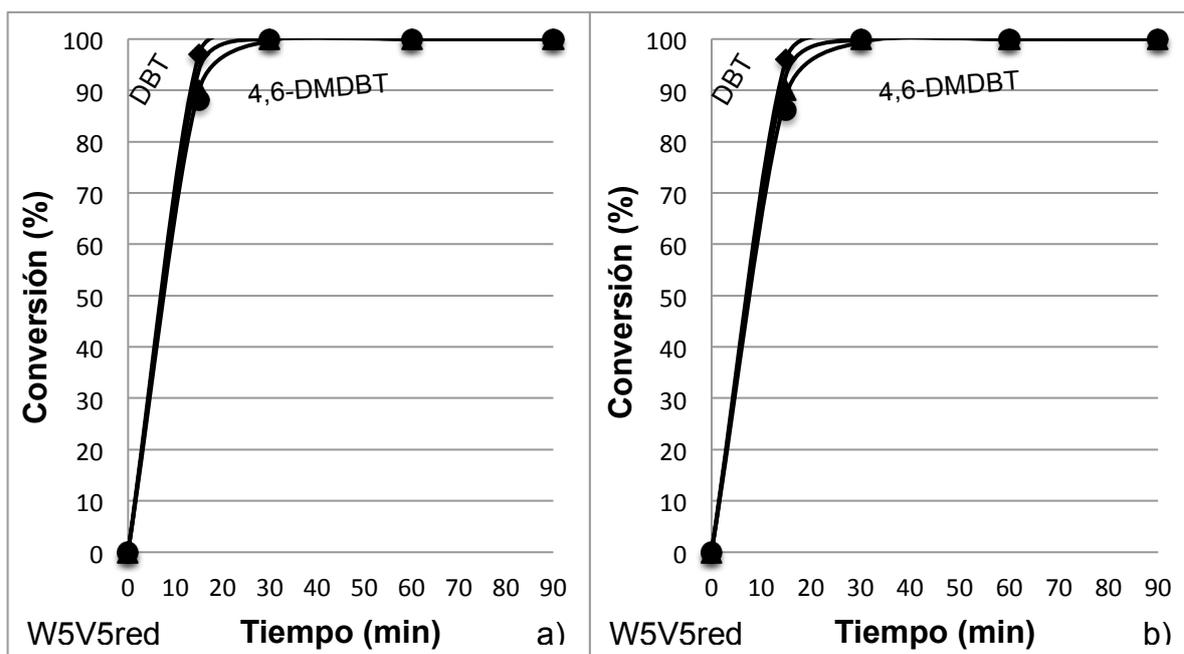


Gráfico 4.8. Perfil de conversión de DBTs con W5V5red. Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas. a) Catalizador original, b) catalizador preparado nuevamente.

En el gráfico 4.9 se muestra la comparación de perfiles de conversión de DBTs, en este caso para los catalizadores con formulación W10V5red. Se observa que también presentan actividades catalíticas muy similares, nuevamente el catalizador preparado por segunda vez presenta un valor ligeramente menor de conversión de 4-MDBT y 4,6-DMDBT, notorio en el tiempo de reacción de 15 minutos. Es

importante mencionar que los catalizadores W5V5red original y preparado por segunda vez siguen presentando actividades catalíticas muy similares, sin embargo, W10V5red sigue presentando la actividad catalítica más alta.

La comparación de actividades catalíticas de ambas series de catalizadores es una forma de evaluar la reproducibilidad. En la tabla 4.9 se comparan los valores de k' de conversión y de producción de los catalizadores originales y los que fueron preparados nuevamente. Se eligió hacer la comparación con los catalizadores parcialmente reducidos debido a que las subsecuentes pruebas se llevaron a cabo con ellos, es importante mencionar que los valores reportados pertenecen a las pruebas de actividad llevadas a cabo inmediatamente después de la síntesis de los catalizadores.

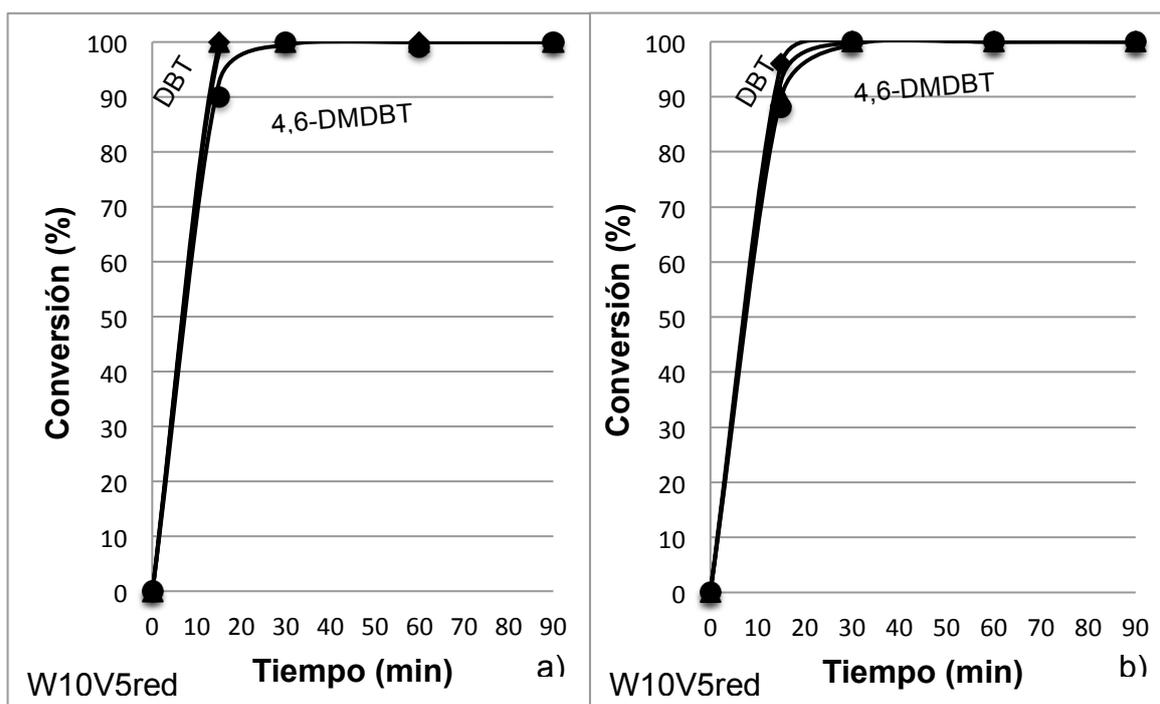


Gráfico 4.9. Perfil de conversión de DBTs con W10V5red. Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas. a) Catalizador original, b) catalizador preparado nuevamente.

Se puede notar que los valores de k' de conversión y de producción son bastante cercanos en los catalizadores originales y la serie preparada después. Se observa que la segunda serie de catalizadores presenta valores de k' (conversión y producción) ligeramente más bajos, debido a que exhibieron una actividad catalítica

ligeramente menor. La única excepción es el valor de k' (conversión y producción) de W10V5 red para 4,6-DMDBT, que es mayor que el valor reportado para su homólogo original.

Tabla 4.9. Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores bimetálicos W-V reducidos. Reproducibilidad de catalizadores

Catalizador	k' (min ⁻¹) Conversión			k' (min ⁻¹) Producción		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W5V5red	0.3478	0.2130	0.1678	0.0122	0.0159	0.0306
W5V5red original	0.3478	0.2929	0.1886	0.0272	0.0172	0.0312
W10V5red	0.3478	0.3013	0.1790	0.0135	0.0163	0.0327
W10V5red original	0.3478	0.3478	0.1739	0.0299	0.0185	0.0304

Pruebas de actividad a 60°C y condiciones atmosféricas.

Todos los resultados experimentales presentados a partir de la próxima sección fueron obtenidos utilizando los catalizadores W5V5red y W10V5red preparados por segunda vez aquí presentados.

4.7 EFECTO DE LA PRESENCIA DE CO₂

Uno de los objetivos de este trabajo fue la formulación de un catalizador bifuncional que también proporcione la capacidad de sintetizar el agente oxidante in situ (H₂O₂). Para poder llevar a cabo esto, el catalizador debe favorecer también la reacción entre H₂ y O₂ para formar peróxido de hidrógeno. Se pueden aprovechar las cualidades de un solvente expandido para aumentar la miscibilidad de estos gases.

Un líquido expandido se obtiene mediante la absorción de un gas en el seno del líquido, esto se logra, generalmente, al aplicar presión con dicho gas. Los líquidos expandidos generalmente se utilizan en reacciones catalíticas heterogéneas para disminuir las resistencias a la transferencia de masa mientras se mantienen las características del solvente.

Los catalizadores W5V5red y W10V5red presentaron resultados muy similares en las pruebas en presencia de CO₂, el catalizador W10V5red sigue siendo el más activo. En el gráfico 4.10 se muestran los perfiles de conversión para este

catalizador en condiciones atmosféricas y a 12 atm de CO_2 . Se observa una clara disminución en la actividad catalítica al operar con 12 atm de CO_2 en comparación con 1 atm de aire. Se puede notar que en la presencia de CO_2 no se logra la conversión total de ningún DBT en 100 minutos, las conversiones finales obtenidas fueron de 99, 90 y 80% para DBT, 4-MDBT y 4,-DMDBT respectivamente, en comparación a una conversión del 100% de todos los DBTs en 30 minutos a condiciones atmosféricas.

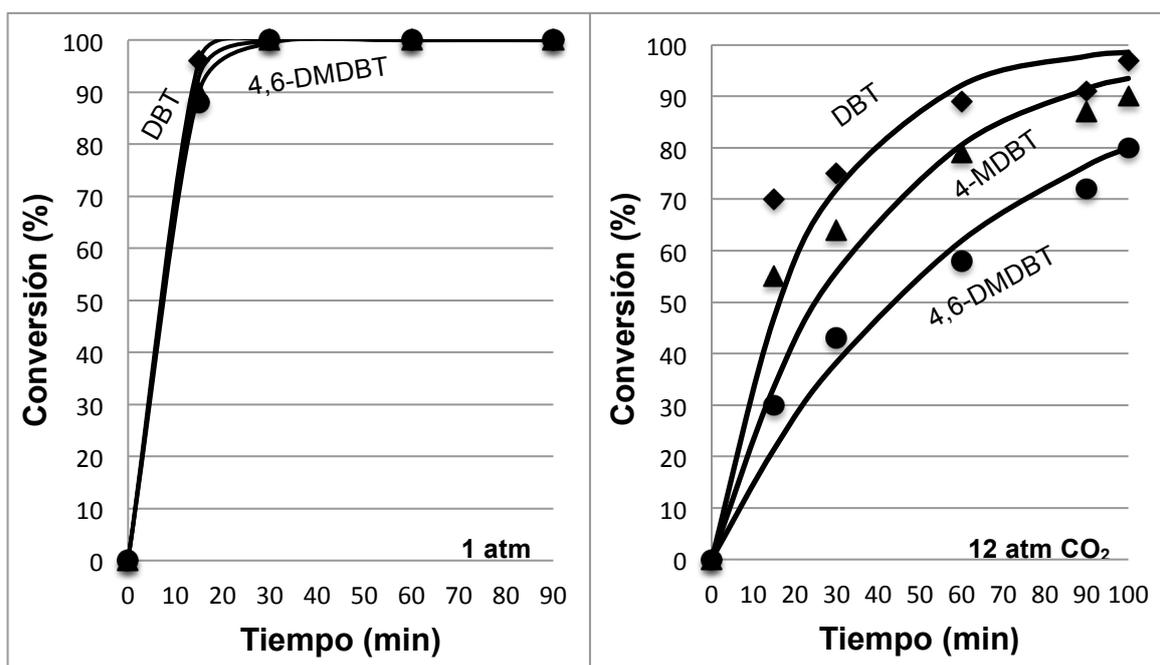


Gráfico 4.10. Perfil de conversión de DBTs con W10V5red . Pruebas de actividad a 60°C.

En el gráfico 4.11 se observan los perfiles de conversión de DBTs para el catalizador W10V5red en 24 y 48 atm de CO_2 . Se puede notar que los perfiles son muy similares a los obtenidos para 12 atm de CO_2 . Al incrementar la presión de CO_2 sigue habiendo una disminución en la actividad catalítica, sin embargo una vez que el CO_2 se encuentra presente, existe una disminución muy lenta en la actividad catalítica al incrementar la presión de CO_2 .

A pesar de la menor actividad catalítica obtenida bajo estas condiciones, los catalizadores presentan actividades aceptables, lo cual los hace candidatos para experimentar con la producción in situ de H_2O_2 . Es importante notar que los puntos experimentales correspondientes al tiempo 100 fueron tomados del reactor

despresurizado lo cual cambia las condiciones de reacción (presión, temperatura y la cantidad de CO_2 disuelto en la mezcla reactiva). Como puede observarse en los gráficos presentados, el tiempo 100 generalmente sigue la misma tendencia de los demás puntos, si bien representa un ligero incremento en la actividad catalítica.

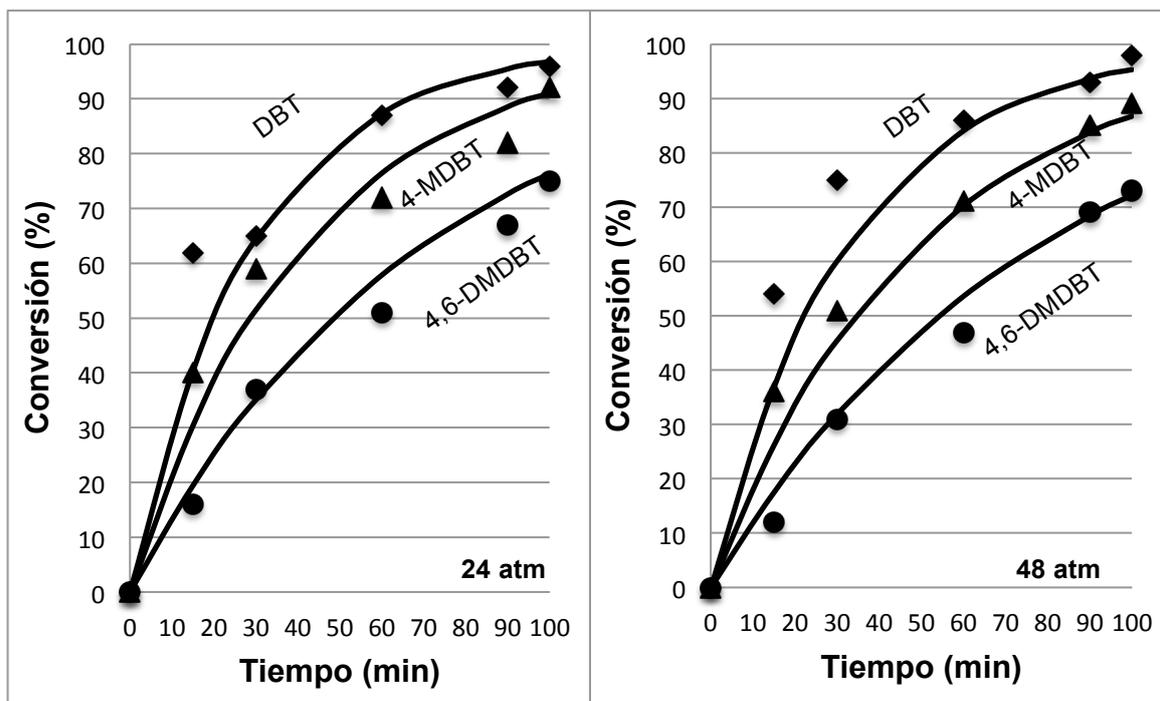


Gráfico 4.11. Perfil de conversión de DBTs con W10V5red. Pruebas de actividad a 60°C.

En los resultados presentados en esta sección, se utilizaron presiones de 12, 24 y 48 atm de CO_2 sobre acetonitrilo. Abbot y col. (2009) indican que a 25°C y 50 atm de CO_2 detectaron cambios en el volumen y en la capacidad de disolver solutos polares en acetonitrilo. En la tabla 4.10 se presentan los valores de k' obtenidos para los catalizadores W5V5red y W10V5red, la tendencia general es la disminución de la actividad catalítica en presencia de CO_2 en la mezcla reactiva.

Se observa que el incremento en la presencia de CO_2 en la mezcla reactiva disminuye la actividad catalítica, se obtienen valores menores de k' de conversión (conversión de DBTs) y de producción (producción de sulfonas). Puede notarse que la presión de 12 atm de CO_2 disminuye los valores de k' de producción a una décima parte del valor obtenido en las pruebas a condiciones atmosféricas. Las presiones de 24 y 48 atm de CO_2 provocan que los valores de k' sigan disminuyendo, aunque

lo hacen de manera menos dramática. El orden en la reactividad de los DBTs es el mismo que el observado en las pruebas de actividad a condiciones atmosféricas y los valores de k' de producción siguen siendo notablemente más bajos que los valores de k' de conversión.

Tabla 4.10. Constantes de actividad catalítica de pseudo primer de catalizadores bimetalicos W-V en presencia de CO₂.

Condiciones		k' (min ⁻¹) Conversión			k' (min ⁻¹) Producción		
Catalizador	P (atm) CO ₂	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W10V5red	48	0.0306	0.0202	0.0128	0.00764	0.0084	0.0109
W5V5red	48	0.02999	0.0191	0.0134	0.0076	0.0081	0.0108
W10V5red	24	0.0344	0.0241	0.0144	0.0081	0.0101	0.0136
W5V5red	24	0.0312	0.0185	0.0122	0.0076	0.0093	0.0110
W10V5red	12	0.0424	0.0273	0.0141	0.0099	0.0116	0.0132
W5V5red	12	0.0362	0.0204	0.0157	0.0096	0.0111	0.0127
W10V5red	1*	0.3478	0.3013	0.179	0.0135	0.0163	0.0327
W5V5red	1*	0.3478	0.213	0.1678	0.0122	0.0159	0.0306

Pruebas de actividad a 60°C. * Condiciones atmosféricas.

Mientras que los solventes expandidos se utilizan para disminuir las resistencias a la transferencia de masa en procesos catalíticos heterogéneos y de igual forma permitir una mayor miscibilidad de gases como O₂ y H₂, en este caso parece tener un efecto negativo en la actividad catalítica. Se ha reportado la disminución de la rapidez en la oxidación de los compuestos azufrados cuando estos se encuentran muy solvatados por el solvente (Gómez y col., 2005). Esto podría ser provocado al utilizar un solvente expandido como medio para la reacción, lo cual daría como resultado una actividad catalítica menor en estas condiciones.

Se ha reportado anteriormente el cambio en la polaridad global y local debido a la presencia de un gas absorbido en el solvente. Este cambio en la polaridad del solvente afectaría el grado de solvatación de los solutos y la estructura y composición del solvente alrededor del soluto, lo cual afectaría la interacción con la superficie catalítica. (Abbot y col., 2009; Ford y col., 2008).

4.8 PRUEBAS CON CO₂, H₂ Y O₂: PRODUCCIÓN IN SITU DE H₂O₂

Para llevar a cabo la selección del catalizador utilizado para la prueba de producción in situ de H₂O₂, se decidió hacer una prueba de actividad a 24 atm de CO₂ y 30°C. La presión total de 24 atm fue reportada como la mejor condición para llevar a cabo la síntesis in situ de H₂O₂ (Tolentino, 2013), la temperatura de 30°C permite una mayor estabilidad del agente oxidante y ofrece la oportunidad de analizar la actividad catalítica a una temperatura más baja.

En la tabla 4.11 se muestran los valores de k' obtenidos para los catalizadores W5V5red y W10V5red a una presión de 24 atm de CO₂ y a las temperaturas 30 y 60°C. Se observa, como en toda reacción química, que la disminución en la temperatura provoca una disminución en la constante cinética de la reacción. Las reacciones catalizadas son menos sensibles a la disminución en la temperatura debido a que presentan una menor energía de activación en comparación a la misma reacción no catalizada. Se puede notar que aunque hubo una disminución en la rapidez de conversión de DBTs y producción de sulfonas, los catalizadores parecen ser bastante estables en este rango de temperatura, la mayor estabilidad del agente oxidante a 30°C también puede contribuir en la actividad catalítica observada.

Tabla 4.11. Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden de catalizadores W-V reducidos a 30 y 60°C

Condiciones		k' (min ⁻¹) Conversión			k' (min ⁻¹) Producción		
Catalizador	T (°C)	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W5V5red	30	0.0248	0.0135	0.0118	0.0069	0.0078	0.0096
W10V5red	30	0.0298	0.0163	0.0122	0.0073	0.0089	0.0106
W5V5red	60	0.0312	0.0185	0.0122	0.0076	0.0093	0.0110
W10V5red	60	0.0344	0.0241	0.0144	0.0081	0.0101	0.0136

Pruebas de actividad a 24 atm de CO₂.

El catalizador W10V5red presentó una vez más la actividad catalítica más alta, por lo cual fue elegido para la prueba de producción in situ del agente oxidante. En la tabla 4.12 se presentan los valores de k' obtenidos para las pruebas bajo una presión total

de 24 atm compuesta por 16 atm de CO₂ y 4 atm de H₂ y O₂. La presión total y su composición fueron reportadas (Tolentino, 2013) como las condiciones óptimas para la síntesis de H₂O₂, el CO₂ tiene la función de facilitar la miscibilidad de los gases reactivos debido a la formación de un solvente expandido, también se utiliza como diluyente para evitar mezclas explosivas de H₂ y O₂.

Adicionalmente a la prueba realizada con W10V5red, se llevó a cabo una segunda prueba mezclando el catalizador mencionado con Au25Pd25/SiO₂, catalizador con el cual se ha logrado la producción in situ de H₂O₂. Ambas pruebas fueron llevadas a cabo utilizando 0.7mL de H₂O₂ iniciales.

Se observa que las pruebas en presencia de H₂ y O₂ reportan valores más altos de k' que las pruebas realizadas solamente con CO₂ (tabla 4.11). También puede notarse que la prueba con Au25Pd25/SiO₂ reportó los valores cinéticos más altos.

Tabla 4.12. Constantes de actividad catalítica de pseudo primer orden en presencia de CO₂, H₂ y O₂.

Condiciones	K (min ⁻¹) Conversión			K (min ⁻¹) Producción		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W10V5red	0.0312	0.0183	0.0124	0.0082	0.0098	0.0109
W10V5red - Au25Pd25/ SiO ₂	0.0319	0.0191	0.0126	0.0086	0.0104	0.0115

Pruebas de actividad a 30°C. 16 atm de CO₂, 4 atm de H₂ y O₂.

En el gráfico 4.12 se muestran los perfiles de conversión para las distintas condiciones de reacción utilizando el catalizador W10V5 red. No se muestran puntos experimentales para facilitar la visualización, los puntos experimentales, como en todos los gráficos anteriores, siguen cercanamente el modelo cinético graficado.

Se puede notar, al igual que en los valores reportados de k', que las reacciones llevadas a cabo con distintas condiciones presentan comportamientos muy similares. En presencia de H₂ y O₂ se distingue una actividad ligeramente mayor, la línea negra en la gráfica pertenece a la prueba con W10V5red con 24 atm de CO₂. En los perfiles de conversión de 4-MDBT se observa una diferencia mayor en comparación a DBT y 4,6-DMDBT, la adición de H₂ y O₂ permite un incremento en la actividad

catalítica. El catalizador W10V5red bajo las condiciones $H_2/O=1$ y $O_2/CO_2= 0.25$ presenta una actividad catalítica intermedia, puede observarse en la gráfica como la línea gris.

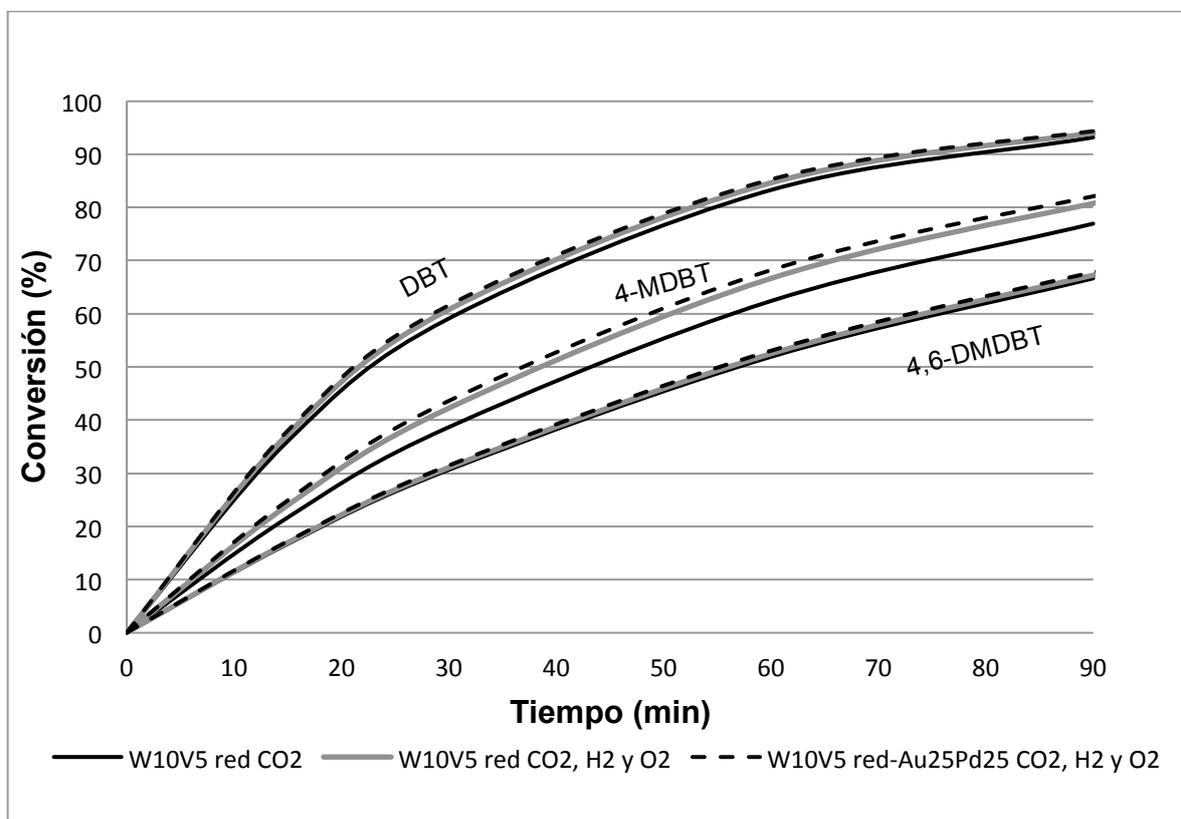


Gráfico 4.12. Modelo cinético de conversión de DBTs para las pruebas a 30°C y 24 atm de presión total.

La mezcla de W10V5red con $Au_{25}Pd_{24}/SiO_2$ en presencia de H_2 y O_2 , representada con una línea punteada en la gráfica, permite un ligero incremento en la actividad catalítica. Esto se debe, seguramente, a la capacidad comprobada del catalizador $Au_{25}Pd_{24}/SiO_2$ para producir H_2O_2 in situ.

En el gráfico 4.13 se pueden observar los perfiles de consumo y descomposición de peróxido para el catalizador W10V5red. Las líneas representan la relación oxígeno-azufre (O/S) presente en el reactor al momento de tomar la muestra, siendo el azufre relativo al contenido de DBTs y el oxígeno relativo a la cantidad de agente oxidante, el valor estequiométrico corresponde a $O/S= 2$.

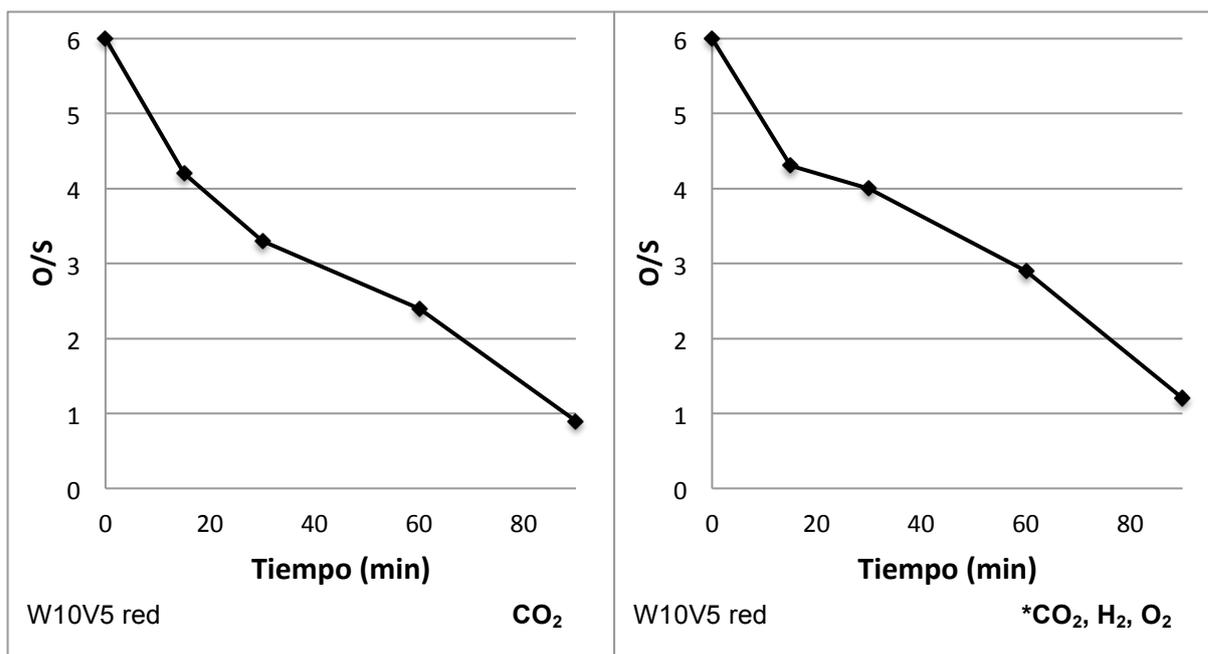


Gráfico 4.13. Relación O/S presente en el reactor. Pruebas de actividad a 30°C. Presión total 24 atm, * 16 atm de CO₂, 4 atm de H₂ y O₂.

El contenido de H₂O₂ fue determinado mediante una yodometría. Se observa que la presencia de H₂ y O₂ estabilizan el contenido del agente oxidante en el reactor, bajo estas condiciones el catalizador W10V5red presenta una mayor actividad catalítica en comparación a la obtenida sólo con CO₂ (gráfico 4.12). En el perfil de consumo y descomposición de H₂O₂ correspondiente a la reacción llevada a cabo con H₂ y O₂ no se registra algún incremento en el valor de O/S, por lo menos no en los intervalos de tiempo estudiados, sin embargo, la mayor estabilidad el agente oxidante se puede deber a la producción in situ de H₂O₂ o a un efecto estabilizante por parte de H₂ y O₂.

En el gráfico 4.14 se puede observar el perfil de descomposición y consumo de H₂O₂ para la prueba con W10V5red y Au25Pd25/SiO₂. Bajo estas condiciones de reacción y en presencia de H₂ y O₂ se observa una mayor estabilidad del agente oxidante. De hecho, en la muestra tomada a los 30 minutos de reacción, se logra detectar un pequeño incremento en el contenido de peróxido de hidrógeno. En el tiempo 10 minutos de reacción se detectó una O/S de 4.3 mientras que en el tiempo 30 minutos se detectó una O/S de 4.5.

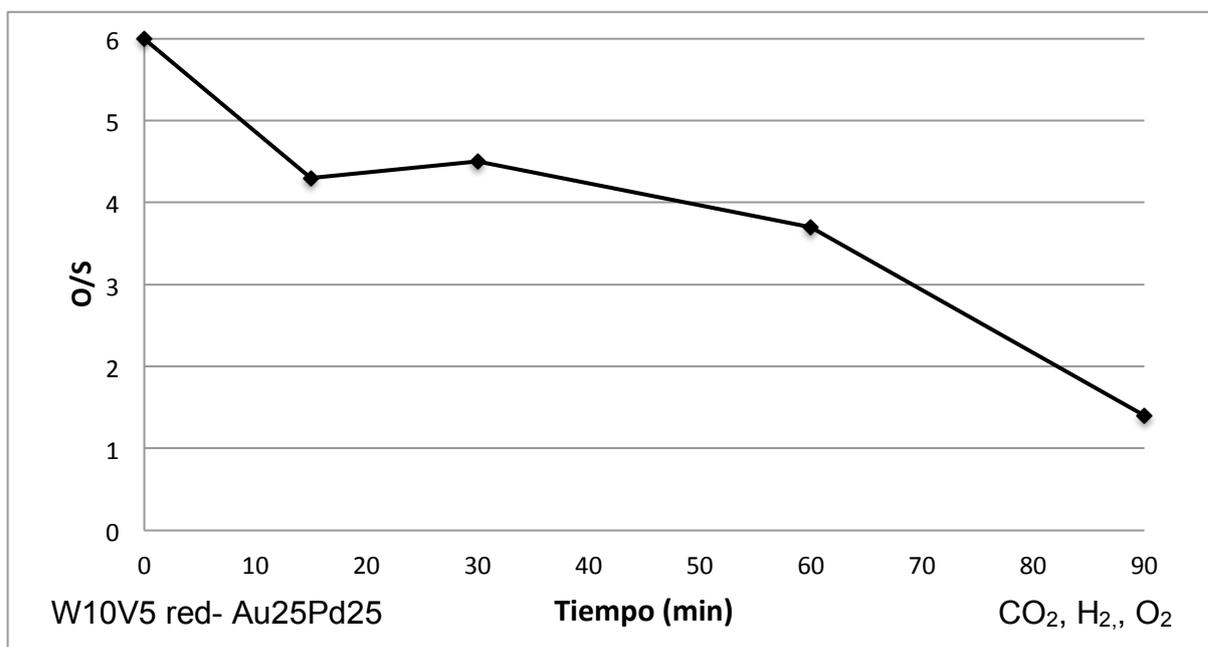


Gráfico 4.14. Relación O/S presente en el reactor. Pruebas de actividad a 30°C. Presión total 24 atm, 16 atm de CO₂, 4 atm de H₂ y O₂.

El efecto anterior se debe a la presencia del catalizador Au₂₅Pd₂₅/SiO₂ ya que en la prueba llevada realizada sólo con W10V5red no se detectó claramente un incremento en el valor de O/S. La presencia de H₂ y O₂ mejoró la estabilidad del agente oxidante en ambas pruebas, en la siguiente sección se discutirá más sobre la descomposición del peróxido de hidrógeno.

4.9 DESCOMPOSICION DE H₂O₂

La oxidación catalítica de dibenzotiofenos requiere de la descomposición selectiva del agente oxidante. La descomposición térmica del H₂O₂ disminuye la capacidad oxidativa del proceso debido a que el oxígeno molecular no permite la oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos. Además, la descomposición del H₂O₂ produce agua que envenena al catalizador.

En la sección anterior se presentaron perfiles de descomposición y consumo de peróxido de hidrógeno que muestran una mayor estabilidad del agente oxidante en presencia de H₂, O₂ y CO₂ que en pruebas sólo con CO₂ (gráfico 4.13). Esto se debe a que se promueve la síntesis de H₂O₂, el contenido equimolar de H₂ y O₂

favorecería la formación del agente oxidante sobre las otras reacciones, las siguientes reacciones suceden en el reactor:



La descomposición del peróxido de hidrógeno sucede incluso a temperatura ambiente aunque es una reacción con cinética muy lenta, sin embargo, la presencia de un catalizador acelera la reacción y provoca su descomposición en el reactor. Se ha reportado anteriormente la descomposición de H_2O_2 sobre carbón activado (Huang y col., 2003). En el gráfico 4.15 se presentan los perfiles de consumo y descomposición de peróxido de hidrogeno en las pruebas de actividad para W5V5red y W10V5red a condiciones atmosféricas y a 12 atm de CO_2 . Se observa que el catalizador W10V5red, que es ligeramente más activo provoca una mayor descomposición de peróxido de hidrógeno.

También se puede notar que en la prueba a 12 atm de CO_2 la descomposición y consumo de hidrógeno es gradual. La prueba a condiciones atmosféricas requirió de cuatro adiciones de agente oxidante debido a la pérdida de éste.

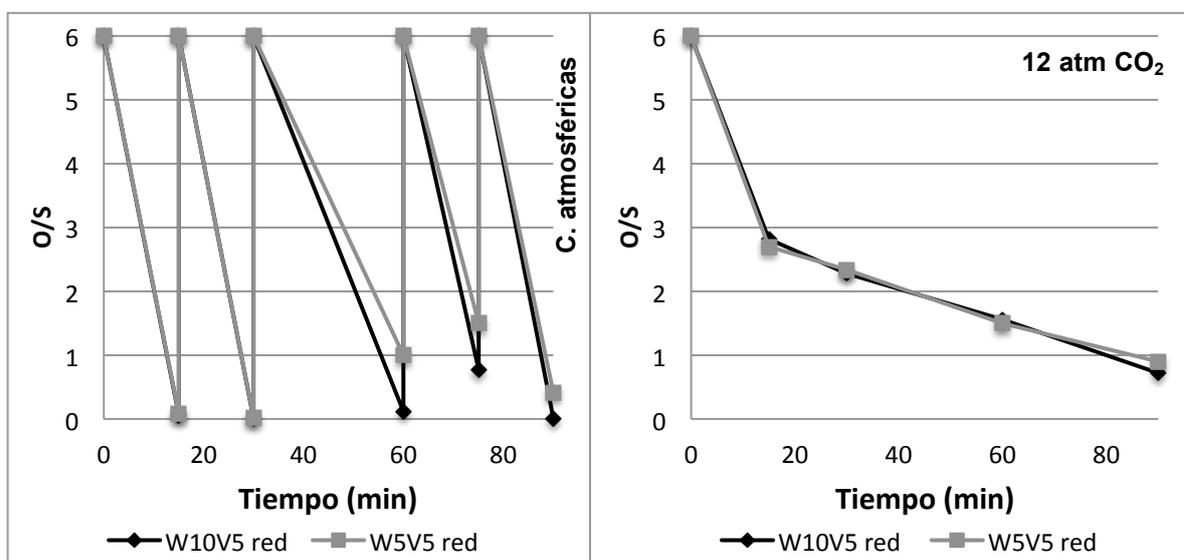


Gráfico 4.15 Relación O/S presente en el reactor. Pruebas a 60°C

Se puede distinguir una vez más el efecto estabilizante en el peróxido de hidrógeno con la presencia de CO_2 , es importante recordar que en estas condiciones la actividad catalítica también es menor. Resultados similares fueron obtenidos para todos los catalizadores, donde la mayor actividad catalítica corresponde a la mayor descomposición de H_2O_2 . Las pruebas realizadas a 24 y 48 atm presentaron perfiles muy similares al mostrado para 12 atm de CO_2 en el gráfico 4.15.

En el gráfico 4.16 se pueden observar los perfiles de consumo y descomposición de peróxido de hidrogeno en pruebas con W10V5red a 24 atm de CO_2 y temperaturas de 30 y 60°C. Se puede notar que como era esperado, una menor temperatura de reacción permite una mayor estabilidad del agente oxidante, en la tabla 4.11 se muestra que la disminución en la temperatura provoca también una pequeña disminución en la actividad catalítica.

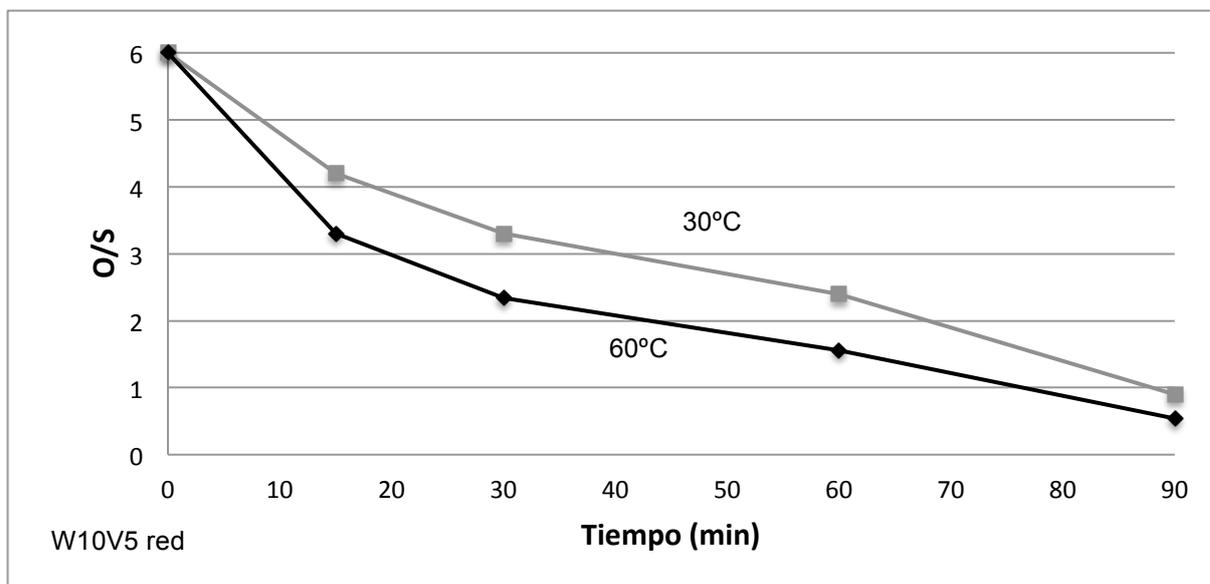


Gráfico 4.16 Relación O/S presente en el reactor. Pruebas a 24 atm de CO_2

Es importante notar que la oxidación los DBTs es dependiente de factores que también afectan la descomposición de H_2O_2 , como la mayor o menor actividad catalítica, la temperatura y la presencia de gases en la mezcla reactiva.

4.10 PRUEBAS DE ADSORCIÓN

Durante la sección de resultados se reportaron valores de constantes catalíticas de pseudo primer orden (k') de conversión de DBTs y producción de sulfonas para las pruebas de las series de catalizadores V y W-V y se pudo observar una clara diferencia entre ambas. Considerando que la relación estequiométrica entre los DBTs y sus correspondientes sulfonas de 1:1 y que la materia se conserva, era de esperarse encontrar valores de conversión y producción iguales.

El efecto mencionado es más notorio en los catalizadores soportados sobre carbón activado que, por ejemplo, en sus homólogos soportados sobre alúmina. Lo cual indica la influencia que tiene el soporte en estas disparidades. El carbón activado es generalmente utilizado como un agente adsorbente, cualidad debida principalmente a su alta área superficial. El carbón activado Sigma-Aldrich utilizado como soporte en la preparación de los catalizadores posee un área superficial de $1051 \text{ m}^2/\text{g}$.

En la tabla 4.13 se presentan la capacidades adsorbentes del soporte y catalizadores soportados. Éstas fueron determinadas mediante pruebas sucesivas de adsorción de DBT y de DBTO_2 (sulfona), en donde el material adsorbente fue puesto en contacto con DBT (1a etapa) y después se agregó la sulfona (2a etapa). Se observa que el carbón activado y los catalizadores W3V5, W5V5 y W10V5 presentan valores muy similares de capacidad adsorbente de DBT, parece que la fase metálica no disminuye en gran medida los sitios disponibles para llevar a cabo la adsorción de DBT.

Esto puede deberse a que los sitios de anclaje de la fase activa no interfieren en la adsorción de DBT, o que el DBT se puede adsorber también sobre la fase activa, sin embargo estos catalizadores presentan actividad catalítica alta que no parece ser afectada por la adsorción de DBTs, por lo menos no en un proceso intermitente. Otra explicación involucraría la cualidad del carbón activado para adsorber moléculas orgánicas mediante interacciones débiles (fuerzas de Van der Waals), esta cualidad podría verse muy poco afectada por la presencia de la fase activa en los porcentajes

(% peso) utilizados, explicando las similitudes en la capacidad adsorbente del carbón activado sólo y en forma de catalizador.

También se puede observar que al agregar la sulfona, sucede el desplazamiento del DBT para adsorber la sulfona. Al analizar la capacidad adsorbente de DBTO₂ se puede notar que presenta un valor muy similar al obtenido para DBT, esto posiblemente se deba a que ambas moléculas interaccionan más favorablemente con los mismos sitios de adsorción. Los catalizadores y el carbón activado parecen ser más afines a la molécula de la sulfona, que tiene la característica de ser más polar.

Tabla 4.13. Capacidad adsorbente de DBT y DBTO₂, g adsorbato/ g adsorbente.			
Adsorbente	Adsorbato		
	1a etapa	2a etapa	
	DBT	DBT	DBTO₂
Carbón Sigma-Aldrich	0.3466	0.1802	0.4188
W3V5	0.3685	0.0738	0.3949
W5V5	0.4015	0.2512	0.4005
W10V5	0.3882	0.1584	0.3982

Pruebas de adsorción de DBT con subsecuente adsorción de DBTO₂. Tiempo de contacto 48h. Cantidad de material adsorbente: 0.1g, volumen de mezcla: 50 mL,, concentración de DBT y DBTO₂ en acetonitrilo: 1g/L.

En la tabla 4.14 se observan los coeficientes de distribución (K_d) de DBT y DBTO₂ en ambas etapas de adsorción. El modelo de K_d considera una isoterma de adsorción lineal (aproximación de isotermas en la región de baja concentración del soluto) y se encuentra descrito en la siguiente ecuación:

$$K_d = C_s/C_m$$

$C_s =$ *gi adsorbidos/g adsorbato*

$C_m =$ *gi/L de disolución al equilibrio*

$i =$ *adsorbato*

El valor del coeficiente de distribución se incrementa mientras aumenta la capacidad adsorbente, la sulfona presenta los valores más altos de K_d debido a que los adsorbentes tienen una mayor afinidad a ella. El carbón activado presenta el valor más alto de K_d para DBTO₂ seguido por W5V5, al igual que en el caso de la capacidad adsorbente, no se presenta una tendencia clara entre el valor de K_d y la cantidad de metales soportados en la superficie.

Tabla 4.14. Coeficientes de distribución de DBT y DBTO₂			
Adsorbente	Kd (L/g adsorbente)		
	1a etapa	2a etapa	
	DBT	DBT	DBTO ₂
Carbón Sigma-Aldrich	1.1302	0.2817	2.5788
W3V5	1.4018	0.0865	1.8798
W5V5	2.0380	0.5048	2.0125
W10V5	1.7371	0.2319	1.9570

$K_d = (C_s/C_m)$

En la tabla 4.15 se presentan las capacidades adsorbentes de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en carbón activado y en el catalizador W10V5, todos los DBTs estuvieron en contacto con el adsorbente durante el mismo tiempo. Se puede notar que los valores de capacidad adsorbente para estos dos materiales son muy similares. En ambos casos, se observa una disminución en la capacidad adsorbente al incrementar la sustitución del dibenzotiofeno. Se distingue una mayor capacidad adsorbente para DBT seguido por 4-MDBT y 4,6-DMDBT, la capacidad adsorbente disminuye cerca del 10% con la presencia de cada grupo metilo como sustituyente.

Tabla 4.15. Capacidad adsorbente de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, g adsorbato/ g adsorbente.			
Adsorbente	Adsorbato		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Carbón Sigma-Aldrich	0.2621	0.2430	0.2231
W10V5	0.2792	0.2529	0.2093

Pruebas de adsorción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. Tiempo de contacto 48h. Cantidad de material adsorbente: 0.1g, volumen de mezcla: 50 mL., concentración de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en acetonitrilo: 1g/L

En la tabla 4.16 se presentan los coeficientes de distribución (K_d) de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT para carbón activado y el catalizador W10V5, el valor de K_d se incrementa mientras aumenta la capacidad adsorbente. Puede observarse que ambos materiales adsorbentes presentan valores de K_d mayores para DBT, seguido por 4-MDBT y finalmente, 4,6-DMDBT presenta los valores de K_d menores. Esto indica que existe una mayor afinidad por la adsorción de los dibenzotiofenos con menor sustitución, siendo DBT el más adsorbido. El carácter adsorbente de los catalizadores y del carbón activado podrían afectar la función catalítica y dificulta determinar si la disminución de DBTs durante la reacción se debe a una transformación química, adsorción sobre la superficie catalítica o ambas.

Se ha reportado anteriormente una afinidad mayor por la adsorción del dibenzotiofeno menos sustituido; sin embargo, esta mayor capacidad de adsorción parece no estar influenciada por la ligera mayor basicidad de 4-MDBT y 4,6-DMDBT provocada por efectos inductivos de los grupos metilo (Seredych y Bandosz, 2010). En experimentos anteriores sobre la adsorción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT se adjudica esta tendencia de adsorción al impedimento estérico provocado por los grupos metilos, aunque la interacción entre los dibenzotiofenos y los sitios de adsorción no se conoce de manera clara (Ma y col., 2003).

Tabla 4.16 Coeficientes de distribución de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.			
Adsorbente	Kd (L/g adsorbente)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Carbón Sigma-Aldrich	0.5508	0.4727	0.4028
W10V5	0.6322	0.5117	0.3599

$$K_d = (C_s / C_m)$$

CONCLUSIONES

De los resultados mostrados, de su análisis y de su discusión se puede concluir lo siguiente:

El método de impregnación incipiente para la preparación de catalizadores de V soportados sobre carbón activado permite obtener una buena distribución de las especies de V, esto fue claramente observado mediante el análisis SEM-EDX. El análisis por TPR de los catalizadores de V permitió determinar fácilmente la cantidad de especies reducibles de V en la fase activa manteniendo la estructura y función del catalizador, el análisis por TPR sirvió también como un indicador de la dispersión de la fase activa.

Los catalizadores de V presentaron una alta actividad catalítica para la oxidación de DBTs en acetonitrilo a condiciones suaves de operación (60°C y condiciones atmosféricas). Las pruebas de actividad de catalizadores de V con distinta carga de V permitieron detectar fácilmente la carga de V más beneficiosa para ser utilizada en la formulación de catalizadores bimetálicos W-V soportados sobre carbón activado.

Los catalizadores W-V presentaron una buena distribución de las especies soportadas, especialmente de las especies de V. La distribución menos homogénea alcanzada por las especies de W fue claramente observada mediante el análisis SEM-EDX. El análisis por TPR de los catalizadores W-V permitió detectar fácilmente la cantidad de especies reducibles de V en la fase activa, sin embargo, la pérdida del soporte por ignición a altas temperaturas impide realizar el mismo análisis para las especies de W. El análisis por TPR sirvió también como un indicador cualitativo de la reproducibilidad de los catalizadores W-V.

Mediante el análisis por TPR también se pudo determinar que los catalizadores W-V presentan una reducibilidad distinta de las especies de V en comparación a los catalizadores de V, lo cual indica una cercana interacción entre W y V.

Los catalizadores bimetalicos W-V mostraron una actividad mayor a la presentada por los catalizadores de V a condiciones suaves de operación (60°C y condiciones atmosféricas). Los catalizadores W-V parcialmente reducidos presentaron una actividad más alta que sus homólogos oxidados.

Los catalizadores W-V parcialmente reducidos mostraron una disminución en su actividad catalítica al utilizarlos en acetonitrilo expandido con CO₂, a pesar de la disminución, los catalizadores continuaron presentando una actividad catalítica aceptable y funcional. La actividad de estos catalizadores en presencia de CO₂ mostró ser estable para las temperaturas de 30 y 60°C.

Los catalizadores W-V no presentaron claramente la capacidad de sintetizar H₂O₂ in situ, sin embargo el agente oxidante presentó una mayor estabilidad en presencia de H₂ y O₂, estabilidad que disminuye con el incremento de la temperatura y la actividad catalítica. Los catalizadores W-V presentaron una pérdida de actividad en el tiempo al permanecer almacenados, sin embargo, el método de preparación permite su reproducibilidad.

El soporte catalítico y los catalizadores presentan un carácter adsorbente hacia los DBTs y las sulfonas. La afinidad por los DBTs sigue el siguiente orden: DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT que coincide con el grado de reactividad y con el incremento de la presencia de grupos metilos. Los materiales adsorbentes presentaron una mayor afinidad por DBTO₂ que por DBT que presenta un carácter menos polar.

Los resultados presentados en este trabajo permitieron expandir el entendimiento de la catálisis heterogénea aplicada al proceso de desulfuración oxidativa para la eliminación de compuestos organoazufrados presentes en el diesel. Principalmente se aporta un mayor conocimiento sobre el uso de fases activas bimetalicas soportadas sobre carbón activado para la ODS y la síntesis directa de H₂O₂ a partir de H₂ y O₂. Como todo trabajo científico, genera más preguntas como las características químicas y físicas necesarias para llevar a cabo la síntesis directa de H₂O₂ y que factores causan o aceleran la desactivación espontánea de catalizadores con W en almacenamiento.

REFERENCIAS

Ahedo J.V., "Estudio del efecto del soporte en catalizadores para la desulfuración oxidativa", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, 2015.

Aida T., Yamamoto D., Iwata M., Sakata K. "Development of Oxidative Desulfurization Process for Diesel Fuel", *Heteroatom Chemistry* 22, 241-246, 2000.

Álvarez M.A., Cedeño L., "Desulfuración Oxidativa de Dibenzotiofenos con VO X/ $ZrO_2-Al_2O_3$ ", *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 11, 431-438, 2012.

Anisimov A.V. y Tarakanova A.V., "Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Raw Materials", *Russian Journal of General Chemistry* 52, 32-40, 2009.

Anisuzzaman S.M., Joseph C.G., Taufiq-Yap Y.H., "Modification of commercial Activated Carbon for the Removal of 2,4-dichlorophenol from simulated Wastewater", *Journal of King Saud University* 27, 318-330, 2015.

Basaves M., "Síntesis y Caracterización de Catalizadores de WO_3/Al_2O_3 para el proceso de Desulfuración Oxidativa (ODS)", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, México, 2014.

Calvin H.B., "Mechanisms of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General* 212, General, 17-60, 2001.

Campos J., Capel M., Peres P., Fierro J., "Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 85, 879-890, 2010.

Cedeño L., Hernández E., 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* 107-108, 564-569, 2005.

Cedeño L., Ramos M., Méndez M., Ramírez J., "Oxidative desulfurization of dibenzothiophene compounds with titania based catalysts", *Catalysis Today* 172, 189-194, 2011.

Chen Y., "Nanotubes and Nanosheets", 1ª ed., CRC Press, Boca Raton, Estados Unidos, 2015.

Chorkendorff I. y Niemantsverdriet, J. W., "Concepts of Modern Catalysis and Kinetics", 1ª ed., WILEY-VCH, Weinheim, Alemania, 2003.

Conesa, J. A., "Desactivación de catalizadores – Reactores Heterogéneos", Universidad de Alicante, Alicante, España, 2006. Recuperado de: http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/2/Tema2_desactivacion_rua.pdf

Dowden D.A., "Heterogeneous catalysis. Part I. Theoretical basis", *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 242-265, 1950.

Duarte A.R. y Duarte C.M., "Current Trends of Supercritical Fluid Technology in Pharmaceutical, Nutraceutical and Food Processing Industries", 1ª ed., Bentham Science Publishers, Lisboa, Portugal, 2010.

Eliana S.E., Ramli A., Rahman F.H., "Characterization the Structure Feature of Bimetallic Fe-Ni Catalysts", *Journal of Applied Sciences* 11, 1297-1302, 2011.

Ford J.W., Janakat M.E., Lu J., Liotta C.L., Eckert C.A., "Local Polarity in CO₂-Expanded Acetonitrile: A Nucleophilic Substitution Reaction and Solvatochromic Probes", *The Journal of Organic Chemistry* 73, 3364-8, 2008.

Furmisky E., "Carbons and Carbon-Supported Catalysts in Hydroprocessing", 1a ed., RSC Publishing, Cambridge, Reino Unido, 2008.

García J. L., Fuentes G. A., Hernández M. E., García P., Murrieta F., Jiménez F., "Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity", *Applied Catalysis A: General* 334, 366-373, 2008.

Gómez H. y Cedeño L., "Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels", *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, A28, 2005.

Huang H.H., Lu M.C., Chen J.N., Lee C.T., "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons", *Chemosphere* 51, 935-943, 2003.

Hutchings G.J., "Catalysis by gold", *Catalysis Today* 100, 55-61, 2005.

Hutchings G.J., "A golden future for green chemistry", *Catalysis Today* 122, 196-200, 2007.

INECC, "Contaminantes Criterio", SEMARNAT, Recuperado de: <http://www.inecc.gob.mx/calibre-indicadores/523-calibre-cont-criterio>

Ma X., Kim J.H., Song C., "Effect of Methyl Groups at 4- and 6- Positions on Adsorption of Dibenzothiophenes over CoMo and NiMo Sulfide Catalysts", *Fuel Chemistry Division Preprints Pennsylvania State University* 48, 135-137, 2003.

Moulijn J.A., van Leeuwen P.W, "Catalysis", 1^a ed., Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, 1993.

Ntainjua E.N., Piccinini M., Pritchard J.C., Edwards J.K., Carley A.F., Kiely C.J., Hutchings G.J., "Direct synthesis of hydrogen peroxide using ceria-supported gold", *Catalysis Today* 178, 47-50, 2011.

Otsuki S., "Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction", *Energy and Fuels* 14, 1232-1239, 2000.

Passos F.B, "Effect of Storage Time on the Catalytic Activity of Gold for Selective CO Oxidation", Presentación, AIChE Annual Meeting, 2012.

Reed S.J.B., "Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology", 1ª ed., Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, 2005.

Santiago A., "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, FES Zaragoza, UNAM, 2014.

Seredych M. y Bandoz T.J., "Adsorption of dibenzothiophenes on nanoporous carbons: identification of specific adsorption sites governing capacity and selectivity, The City College of New York, recuperado de: http://www.acs.omnibooksonline.com/data/papers/2010_097.pdf, 2010.

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.

Tolentino L.E., Reyes R.I., Cedeño L., "Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con catalizadores de tungsteno soportados sobre Al_2O_3 o $Al_2O_3-TiO_2$ ", *Superficies y Vacío* 28, 102-107, 2015.

Tolentino L.E, "Producción in situ de H_2O_2 para desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, 2013.

Tomás F. y Ruiz J., "Catálisis Heterogénea", 1a ed., Servicio de Publicaciones Universidad de Murcia, Murcia, España, 1996.

Tovar M.L., Marroquín G. y Trejo F., "Lixiviación parcial de catalizadores gastados de HDM", V Simposio de Tecnología Avanzada, México D.F., México, 24-29 de junio, 2010.

Voloshin Y., Halder R., Lawal A., "Kinetics of hydrogen peroxide synthesis by direct combination of H₂ and O₂ in a micro reactor", Catalysis Today 125, 40-47, 2007.

Winterbottom, J.M. y King, M.B., "Reactor Design for Chemical Engineers", 1a ed., Glasgow, Reino Unido, 1999.

APÉNDICES

APÉNDICE A – ANÁLISIS TPR

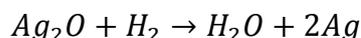
Para obtener la cantidad de vanadio reducible correspondientes a cada muestra de catalizador utilizado se utiliza del área bajo la curva de cada TPR. Necesitamos un factor que nos permita saber la cantidad de vanadio reducido. Para esto se realizan pruebas con un óxido de algún metal, en este caso se utilizó Ag_2O , registramos el peso que es introducido al equipo y así conocemos la cantidad de hidrógeno consumido para esta reducción. Este equipo registra el tiempo, la temperatura y la diferencia de conductividad en la mezcla de gases de salida. Graficando la diferencia de conductividad en función de la temperatura obtenemos una curva, en la cual cada pico presente es característico de una especie química. El área bajo la curva es proporcional a la cantidad de especie química presente en el catalizador (figura A.1).

Para obtener el factor de reducción (F_{red}):

$$F_{red} = \frac{mol H_2}{ATPR (Ag_2O)}$$

$$ATPR (Ag_2O) = \text{Area bajo la curva de la muestra de } Ag_2O$$

De acuerdo a la siguiente reacción, la relación estequiométrica de moles de H_2 a Ag_2O es 1:1.



$$mol H_2 = \frac{g \text{ iniciales } Ag_2O}{231.64 \frac{g}{mol} Ag_2O}$$

$$ATPR (Ag_2O) = \text{Area bajo la curva de la muestra de } Ag_2O = 0.1618 \text{ u. a. } ^\circ C$$

$$g \text{ iniciales } Ag_2O = 0.058$$

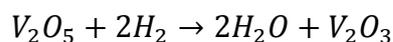
Así obtenemos que: $F_{red} = 0.001546 \frac{mol H_2}{u.a.^{\circ}C}$

Ahora podemos realizar un cálculo para cualquier catalizador. Para V7:

$$\text{mol } H_2 = F_{red} * ATPR V_7Cs$$

$$\text{mol } H_2 = 0.001546 \frac{\text{mol } H_2}{\text{u. a. } ^\circ C} * 0.2322 \text{ u. a. } ^\circ C = 0.000359 \text{ mol } H_2$$

La reacción de reducción que se lleva a cabo es la siguiente:



La estequiometria de la reacción de V_2O_5 a H_2 es 1:2, entonces los moles de V_2O_5 son la mitad de los de hidrógeno.

$$g \text{ de } V_2O_5 = 0.0001797 \text{ mol } V_2O_5 * 181.88 \frac{g}{\text{mol}} V_2O_5 = 0.0327g V_2O_5$$

$$V \text{ soportado} = 0.0327g \text{ de } V_2O_5 * \left(\frac{0.5601g \text{ de } V}{g \text{ de } V_2O_5} \right) \left(\frac{1}{0.250g \text{ de catalizador}} \right) * (100) = 7.33\%$$

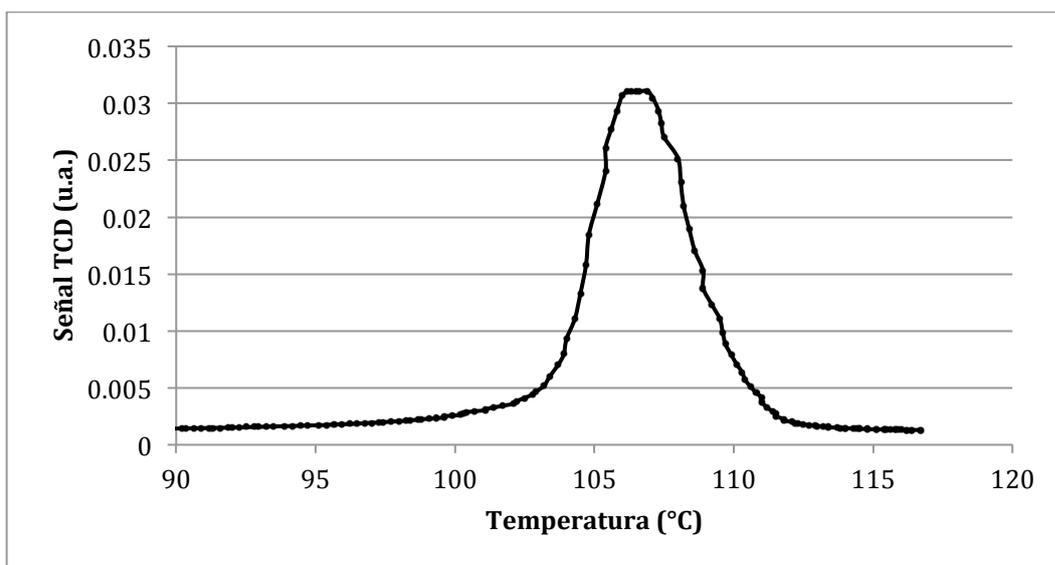


Figura A1. Perfil de reducción de la muestra patrón de Ag_2O

APÉNDICE B – MODELO DE CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMER ORDEN

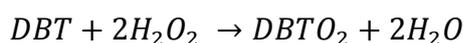
El modelo cinético de pseudo primer orden utilizado en la sección de resultados tiene el objetivo de permitir una comparación cuantitativa de la actividad catalítica de los catalizadores estudiados. El objetivo de este trabajo no fue el de proponer un mecanismo de reacción para la oxidación de DBTs sobre un catalizador heterogéneo. A continuación se presentan las suposiciones tomadas para simplificar la representación de la cinética.

En la sección 2.8 de este documento se presenta la secuencia de 7 pasos involucrados en una reacción catalítica sobre una partícula porosa. La primera suposición fue el considerar que no existen limitaciones de transferencia de masa dentro y fuera de la partícula, así mismo, no hay limitaciones en la transferencia de calor en el sistema. Los puntos a analizar del fenómeno catalítico son la quimisorción de los reactivos, la reacción química sobre la superficie y la desorción de los productos.

Los fenómenos anteriores son descritos mediante una cinética tipo LHHW, para este modelo se consideró que la reacción superficial es el paso dominante y que la adsorción y desorción de reactivos y productos están en equilibrio. La reacción se consideró irreversible, consideración soportada por los resultados experimentales en donde prácticamente se convierte el 100% de los DBTs.

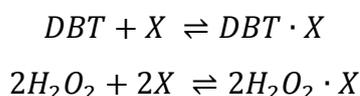
Las siguientes ecuaciones pueden ser aplicadas para cualquier DBT:

Reacción irreversible elemental:

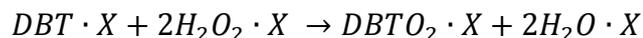


Reacciones sobre el catalizador:

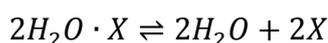
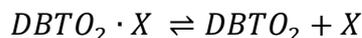
-Adsorción de reactivos



-Reacción química sobre la superficie



-Desorción de los productos



La cinética de la reacción queda descrita por la siguiente ecuación:

$$r_{DBT} = k_s C_T K_{DBT} K_{H_2O_2}^2 \frac{(DBT)(H_2O_2)^2}{\left(1 + K_{DBT}(DBT) + K_{H_2O_2}(H_2O_2) + K_{DBTO_2}(DBTO_2) + K_{H_2O}(H_2O)\right)^3}$$

* El modelo considera que una molécula adsorbida de DBT reacciona con dos moléculas de peróxido de hidrógeno adsorbidas en sitios adyacentes, la adsorción de los reactivos y productos es débil. El modelo anterior puede simplificarse considerando que H₂O₂ se encuentra en exceso y los sitios activos totales (C_T) son bastante más grandes en número que los reactivos, por lo que el término de adsorción se iguala a 1 mientras que la concentración de H₂O₂ se integra al término constante. La ecuación simplificada da lugar a una cinética de pseudo primer orden:

$$r_{DBT} = \frac{-d(DBT)}{dt} = k'(DBT)$$

Que integrada da la siguiente ecuación de una recta:

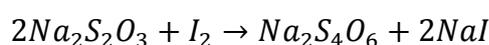
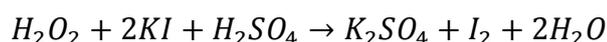
$$\ln(DBT) = -k't + \ln(DBT_0)$$

La ecuación anterior fue utilizada para encontrar los valores de k' catalítica a partir de datos de conversión y producción. Las líneas continuas reportadas en los gráficos de conversión de DBTs y producción de sulfonas fueron construidas con la siguiente función (conociendo k'):

$$\text{Conversión o Producción} = (1 - e^{-k't}) * 100$$

APÉNDICE C – YODOMETRÍA

La yodometría permite conocer indirectamente la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el medio de reacción. Un exceso de iones yoduro son adicionados a una solución que contiene el agente oxidante (H_2O_2) en medio ácido para producir yodo, el cual será titulado con una solución de tiosulfato de sodio. Estas son las reacciones que tienen lugar durante la yodometría:



Las siguientes sustancias son utilizadas en la yodometría:

-Ácido sulfúrico al 5% vol.: Se disuelven 50 mL de H_2SO_4 concentrado en 1L de agua destilada.

-Yoduro de potasio: Se hace una disolución de 4g de KI en 100mL de agua destilada.

-Tiosulfato de sodio: Se disuelven 952.4 mg de $Na_2S_2O_3$ en 1 L de agua destilada.

-Heptamolibdato de amonio al 20% p/p: Es una disolución de 20g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ en 100 mL de agua destilada.

-Solución de almidón: Se disuelven 0.1g de almidón en 50mL de agua destilada hirviendo y se deja en ebullición unos minutos para evitar la contaminación por microorganismos.

Pasos a seguir para realizar la yodometría:

- 1) A un matraz Erlenmeyer se adicionan 20mL de ácido sulfúrico al 5%.
- 2) Se agregan 2.5mL de la solución de KI.
- 3) Se agrega una pequeña cantidad de disolución de heptamolibdato de amonio que funciona como catalizador para la formación de I_2 .
- 4) Se agrega la muestra del reactor, alícuota de 0.5 mL.
- 5) La solución anterior se titula con el tiosulfato de sodio hasta conseguir un color amarillo muy tenue.

- 6) Se adiciona una pequeña cantidad de la solución de almidón, el cuál en presencia de yodo forma un complejo de color azul intenso que funciona como indicador.
- 7) Continuar titulando hasta que la solución tome un color transparente.

Mediante un blanco de H_2O_2 titulado se puede relacionar el volumen de tiosulfato de sodio utilizado en la titulación de la muestra con el peróxido de hidrógeno presente en la mezcla reactiva, lo cual permite seguir la descomposición del agente oxidante y decidir si es necesaria la adición de éste.

APÉNDICE D – 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: -42°C

-Densidad relativa (agua=1): 0.8

-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: 34.0 g/mol

-Estado físico: líquido

-Apariencia: incoloro

-Punto de ebullición: 107°C

-Punto de fusión: -26°C

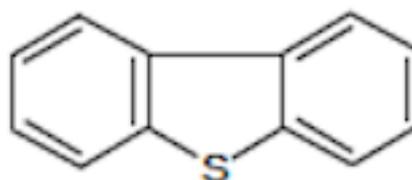
-Densidad relativa (agua=1): 1.1

-Incompatibilidad: Fuertes agentes reductores, materiales orgánicos, metales en polvo fino, bases fuertes, ácidos, azufre

-Condiciones a evitar: calor, chispas, ignición y luz

Dibenzotiofeno

- Fórmula química: $C_{12}H_8S$
- Masa molecular: 184.26 g/mol
- Estado físico: sólido
- Pureza (%peso): 98
- Punto de fusión: 97°C



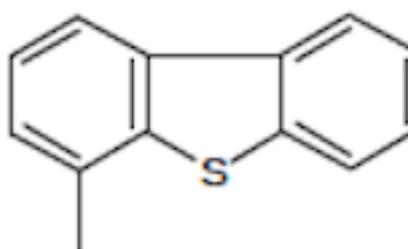
DBT

-Incompatibilidad: Agentes oxidantes fuertes

-Productos de descomposición: En condiciones de fuego se forman óxidos de carbono y óxidos de azufre.

4-Metildibenzotiofeno

- Fórmula química: $C_{13}H_{10}S$
- Masa molecular: 198.28 g/mol
- Estado físico: sólido
- Pureza (%peso): 96
- Punto de fusión: 120°C



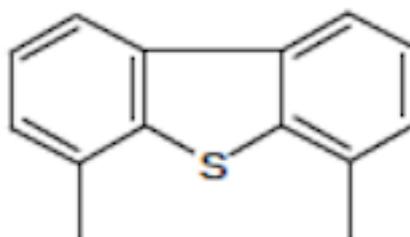
4-MDBT

-Incompatibilidad: Agentes oxidantes fuertes

-Productos de descomposición: En condiciones de fuego se forman óxidos de carbono y óxidos de azufre.

4,6-Dimetildibenzotiofeno

- Fórmula química: $C_{14}H_{12}S$
- Masa molecular: 212.31 g/mol
- Estado físico: sólido
- Pureza (%peso): 97
- Punto de fusión: 157°C



4,6-DMDBT

-Incompatibilidad: Agentes oxidantes fuertes

-Productos de descomposición: En condiciones de fuego se forman óxidos de carbono y óxidos de azufre.

Carbón Activado SIGMA-ALDRICH

- Estado físico: sólido (polvo)
- Temperatura de ignición: 450°C
- Volumen de poro: 2.14 mL/g
- Área superficial: 1051 m²/g