



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE CATALIZADORES DE VANADIO
SOPORTADOS EN CARBÓN PARA LA DESULFURACIÓN
OXIDATIVA DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS
PRESENTES EN DIÉSEL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MAXIMILIANO ANTONIO RAMÍREZ JIMÉNEZ

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: DR. LUIS CEDEÑO CAERO

VOCAL: Profesor: DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA

SECRETARIO: Profesor: DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN

1er. SUPLENTE: Profesor: DR. RODOLFO RUIZ TREJO

2° SUPLENTE: Profesor: DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT. LABORATORIO 225, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

FIRMA

SUSTENTANTE:

MAXIMILIANO ANTONIO RAMÍREZ JIMÉNEZ

FIRMA



ÍNDICE

Resumen.....	1
CAPÍTULO I	
Introducción.....	3
CAPÍTULO II	
Marco Teórico	
2.1 Panorama general de combustibles.....	5
2.2 Hidrodesulfuración (HDS).....	9
2.3 Alternativas de desulfuración	
2.3.1 Adsorción de compuestos tiofénicos.....	11
2.3.2 Desulfuración oxidativa (ODS).....	12
2.4 Características del Carbón activado.....	19
2.5 Métodos de caracterización	
2.5.1 Reducción a temperatura programada (TPR).....	22
2.5.2 Microscopía electrónica de barrido y energía de dispersión de rayos x (SEM/EDX).....	24
2.5.3 Pruebas de adsorción de nitrógeno.....	25
2.6 Hipótesis	26
2.7 Objetivos.....	26
CAPÍTULO III	
Metodología Experimental	
3.1 Síntesis de catalizadores.....	28
3.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	29
3.3 Pruebas de adsorción de nitrógeno (BET).....	30



3.4 Pruebas SEM/EDX.....	30
3.5 Pruebas de adsorción de DBT.....	31
3.6 Pruebas de actividad a presión atmosférica.....	31
3.7 Pruebas de actividad a diferentes presiones de CO ₂ y N ₂	33

CAPÍTULO IV

Resultados

4.1 Reducción a temperatura programada.....	34
4.2 SEM/EDX.....	38
4.3 Pruebas de adsorción de nitrógeno.....	43
4.4 Pruebas de adsorción de DBT.....	46
4.5 Efecto de la carga de vanadio sobre la actividad.....	49
4.6 Efecto del estado de oxidación del vanadio sobre la actividad--.....	51
4.7 Efecto de la presión de CO ₂ sobre la actividad.....	53
4.8 Efecto de la presión de N ₂ sobre la actividad.....	61

CAPÍTULO V

Conclusiones.....	63
Referencias.....	64

APÉNDICES

Apéndice I. Valores numéricos de constantes catalíticas.....	68
Apéndice II. Cálculo de TPR.....	75
Apéndice III. Yodometría.....	78



RESUMEN

En este trabajo se estudió el desempeño de catalizadores de óxido de vanadio soportados en carbón activado (comercial sigma) en la reacción de desulfuración oxidativa (ODS) con el objetivo de producir diesel de ultra bajo azufre.

Con este fin se prepararon catalizadores con cargas de 1, 3, 5, 7, 10 y 15% de vanadio como pentóxido de vanadio (V_2O_5) y catalizadores con cargas de 1, 3 y 5 de vanadio parcialmente reducido como trióxido de vanadio (V_2O_3). El método de preparación fue impregnación por volumen de poro, empleando una sal precursora de metavanadato de amonio y utilizando ácido oxálico para promover la disolución.

El sistema reactivo consistió en una mezcla reactiva compuesta de 1 g dibenzotiofeno (DBT), 1 g 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 1 g 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) disueltos en 1 litro de acetonitrilo y empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Estos compuestos representan las moléculas refractarias del proceso de hidrodesulfuración (HDS).

Los catalizadores fueron caracterizados con las técnicas de SEM/EDX, TPR y adsorción de nitrógeno. Las pruebas SEM/EDX mostraron que la distribución de la fase activa sobre el soporte disminuye en concentraciones mayores a 5% de vanadio. También se obtuvo el análisis elemental de los catalizadores. Con el termograma obtenido del TPR se comprobó la cantidad de V_2O_5 reducible. Mientras que el estudio de adsorción de nitrógeno nos mostró las propiedades texturales de los catalizadores.



Adicionalmente se llevaron a cabo pruebas de adsorción de DBT, para cuantificar la adsorción de la molécula reactiva por parte del carbón activado. En estas pruebas se observó que la adsorción cambia con la cantidad de vanadio soportado.

El objetivo de preparar catalizadores con diferente carga de vanadio fue el determinar el efecto de la carga de vanadio sobre la actividad del catalizador. El resultado mostró que la carga óptima de vanadio es de 5%.

Una vez que se obtuvo la carga de vanadio óptima, se estudió el efecto del estado de oxidación del vanadio. Con este objetivo se comparó la actividad de catalizadores con 1, 3 y 5% de vanadio presente como pentóxido de vanadio (V_2O_5) contra la actividad de catalizadores con 1, 3 y 5% de vanadio presente como trióxido de vanadio (V_2O_3). Los resultados mostraron que el trióxido de vanadio tiene una mayor actividad catalítica que el pentóxido de vanadio.

Para finalizar, se observó el efecto de la presión sobre la reacción de ODS. Se realizaron experimentos a 12, 24 y 48 atm de CO_2 o de N_2 . Se observó que la presión tiene un efecto negativo sobre la reacción. Sin embargo, el N_2 provocó una disminución menor de la actividad. Esto indica que la especie química con la que se aumenta la presión también tiene un efecto sobre la reacción.



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El cuidado del ambiente y la remediación ambiental son temas que han tomado gran importancia dentro de las investigaciones de la ciencia. Cada vez es más importante minimizar el impacto inherente a las actividades humanas.

A lo largo de la historia la sociedad occidental se ha caracterizado por su consumo desmedido de recursos naturales y por incrementar su demanda energética. El uso inconsciente de combustibles ha creado graves problemas ambientales, lo que ha obligado a los gobiernos a establecer normas sobre la composición de los combustibles.

México, a través de la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCIFI-2005 establece que el contenido máximo permisible de azufre presente en el diésel es de 15 ppm. Según el INEGI el 45% de los combustibles que son empleados en nuestro país corresponden al sector del transporte, dentro del cual el 24% del combustible es diésel.

El diésel está compuesto por hidrocarburos que contienen entre 10 y 20 átomos de carbón, compuestos azufrados como los dibenzotiofenos, moléculas aromáticas y compuestos nitrogenados. Al quemarse, las moléculas azufradas producen óxidos de azufre, los cuales afectan a la salud, envenenan convertidores catalíticos y forman la lluvia ácida. Por estas razones es de vital importancia eliminar al azufre del diésel.



El proceso convencional para eliminar las moléculas azufradas es la hidrodesulfuración (HDS). Este proceso se lleva a cabo a altas temperaturas y altas presiones de hidrógeno. A pesar de las severas condiciones de operación las moléculas dibenzotiofénicas, como DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, logran permanecer en el diésel debido a un impedimento estérico.

Este problema ha llevado a la investigación de procesos alternativos o complementarios a la HDS. El proceso de mayor viabilidad es el proceso de desulfuración oxidativa (ODS). En este proceso se oxidan las moléculas azufradas para producir sus respectivas sulfonas, las cuales son separadas con un disolvente.

Las mayores ventajas del proceso de ODS son sus condiciones de operación ($T=60^{\circ}\text{C}$ y $P=1\text{ atm}$), no emplea hidrógeno y las moléculas refractarias de la HDS son las más activas en el proceso de ODS.

En el proceso de ODS existen varios agentes que intervienen en la reacción como: el disolvente, el agente oxidante y el catalizador. Se ha encontrado (Cedeño et, al, 2006) que la mejor opción de disolvente y agente oxidante es, respectivamente, el acetonitrilo y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

En general, los catalizadores están compuestos por una fase activa y un soporte. En cuanto a la fase activa, se ha encontrado que los óxidos de vanadio presentan una buena actividad catalítica en las reacciones de oxidación (Ismagilov, 2011). El soporte es una parte importante del catalizador, siendo el área superficial una de las características más importantes. El carbón activado puede tener un área superficial mayor a $1,000\text{ m}^2/\text{g}$. En este trabajo se propone emplear catalizadores de óxidos de vanadio soportados en carbón activado para la reacción de ODS.



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se expone de manera teórica los aspectos más importantes de la desulfuración del diésel, tales como el uso de este combustible en México, el proceso actual de desulfuración y la desulfuración oxidativa.

También se presentan de manera breve algunas de las tecnologías alternativas que existen para la desulfuración de los combustibles. Así como una explicación de las técnicas de caracterización empleadas en este proyecto.

2.1 Panorama general de los combustibles

El petróleo es una de las sustancias más empleadas industrialmente en el mundo actual, debido a que es la fuente principal de combustibles fósiles y de diferentes productos que se emplean en enormes cantidades en la vida diaria. La industria petrolera se encuentra dentro de las más importantes económica e industrialmente.

En general, se puede clasificar al crudo según su densidad empleando los grados API. De esta manera se clasifica al petróleo en 5 grupos, los cuales se muestran en la tabla 2.1. El valor comercial del petróleo disminuye conforme aumenta la densidad. Esto se debe a que con la densidad aumentan las moléculas grandes y difíciles de romper, así como el contenido de azufre del crudo. PEMEX comercializa cinco tipos de crudo: Istmo, Maya, Olmeca, Altamira y Ku Maloob Zaap. Las características de estos cuatro tipos de crudo se presentan en la tabla 2.2.



Tabla 2.1 Tipos de petróleo según su grado API

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10
Pesado	1.0-0.92	10.0-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1-39
Superligero	<0.83	>39

Tipos de crudo. Recuperado el 16/marzo/2016 de <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>

Tabla 2.2 Características del petróleo de México

Crudo	Tipo de Crudo	Grados API	Contenido en azufre (%peso)
Istmo	Ligero	32-33	1.8
Maya	Pesado	21-22	3.4
Olmecca	Superligero	38-39	0.73-0.95
Altamira	Pesado	15-16.5	5.5-6
Ku Maloon Zaap	Pesado	14	5

Índice de productos PEMEX. Recuperado el 16/marzo/2016 de <http://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/alfabetica.aspx>

Como se aprecia en la tabla 2.2 el petróleo de México contiene concentraciones importantes de azufre. Según los indicadores de petróleo del 2015, PEMEX extrajo 2,267,000 barriles del crudo diario durante el 2015. En la figura 2.1 se muestra el porcentaje de cada tipo de crudo producido en México.

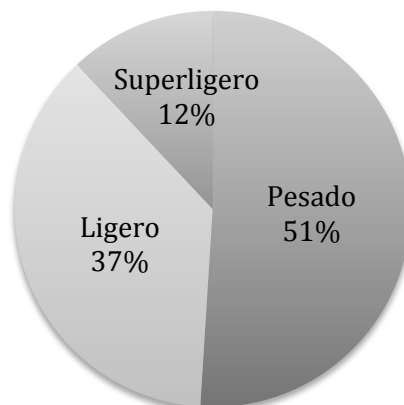


Figura 2.1. Distribución del crudo extraído en México en 2015

De acuerdo con el Balance Nacional de Energía 2014 (BNE) publicado por la secretaría de energía (SENER), los sectores que reportan un mayor consumo de energía son el sector industrial (32%) y el sector transporte (45%). El consumo de diésel en ambos sectores representa, respectivamente, el 3.85% y 24% de los combustibles totales. A su vez, el anuario estadístico de PEMEX 2014 y datos estadísticos del INEGI, muestran que la venta de diésel ha crecido aproximadamente en un 3% anual. Mientras que la hidrodesulfuración sólo ha aumentado su capacidad de proceso en 7% desde el 2004. Este rezago por parte de la HDS y el hecho de que este proceso no llega a producir diésel de ultra bajo azufre lleva a buscar nuevos métodos de desulfuración.

La composición del crudo varía de un yacimiento a otro e incluso va cambiando conforme avanza la explotación de un mismo yacimiento. Normalmente el crudo está compuesto entre un 50-98% de hidrocarburos, los cuales pueden ser lineales, cíclicos o aromáticos (Clark,1997). Sin embargo, el petróleo puede tener compuesto azufrados (0-10%), nitrogenados (0-1%) y moléculas que contengan oxígeno (0-5%) (Botello, 2005).



Entre los compuestos azufrados se encuentran tiofenos, dibenzotiofenos, disulfuros, etc. Ejemplos de compuestos nitrogenados son la quinolina, piridina y carbazol. Estos compuestos permanecen en las diferentes fracciones de petróleo después de la destilación y están presentes en la composición de los diferentes combustibles obtenidos. (Botello, 2005)

Los compuestos azufrados y nitrogenados presentes en los combustibles generan serios problemas ambientales y para la salud. Durante la combustión estos compuestos generan, respectivamente, óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno. Los óxidos de azufre disminuyen la vida útil de los convertidores catalíticos de los carros. También, se hidratan con el agua presente en la atmósfera y forman ácido sulfúrico. Este ácido puede penetrar en los pulmones y generar lluvia ácida. Por otra parte, los óxidos de nitrógeno son precursores de la formación de ozono.

Los problemas ambientales provocados por compuestos azufrados y nitrogenados han llevado a varios países a regular estrictamente su concentración en las gasolinas y diésel. México, a través de la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCIFI-2005, establece un contenido máximo de azufre de 15 ppm para el diésel y 30 ppm para gasolinas.

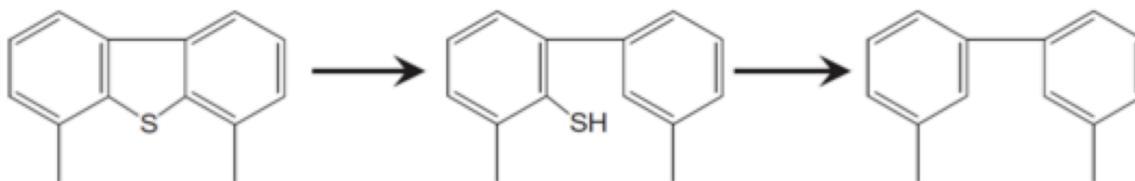
Los problemas ambientales expuestos en esta sección, las características del crudo mexicano, así como las legislaciones ambientales, llevan a diseñar procesos que remuevan los compuestos azufrados presentes en los combustibles. En las secciones siguientes se presentan los métodos existentes de desulfuración, así como sus desventajas y retos.

2.2 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso más común para la remoción de azufre a nivel industrial. Se lleva a cabo a una temperatura entre 300°C-450°C y presiones parciales de hidrógeno entre 30-50 bar (Srivastava, 2011).

La HDS consiste en el tratamiento con hidrógeno de las moléculas azufradas, en presencia de un catalizador, para formar ácido sulfhídrico y una molécula libre de azufre (Saterfield, 2003). La reacción de desulfuración se puede llevar a cabo mediante dos rutas: desulfuración directa o hidrogenación. En la primera ruta, el enlace C-S de la molécula azufrada se rompe directamente. Mientras que en la hidrogenación, el compuesto aromático se hidrogena y se debilita el enlace C-S, por lo que el azufre se libera de la molécula. Estas rutas se muestran en la figura 2.2.

Ruta de desulfuración directa:



Ruta de hidrogenación:

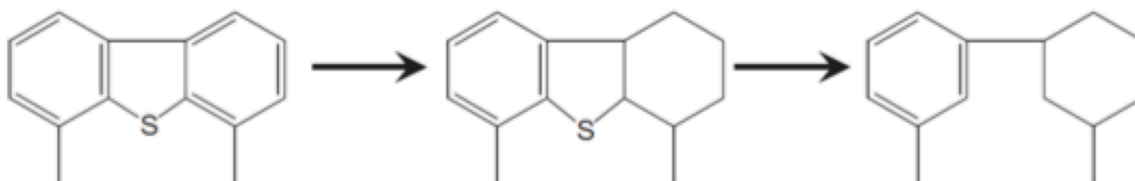


Figura 2.2 Mecanismos de hidrodesulfuración. (Ismagilov, 2011)



La reactividad de las moléculas durante el proceso HDS cambia según la estructura de las mismas. Se ha observado que los tiofenos son muy reactivos en la HDS, mientras que los dibenzotiofenos son los menos reactivos en este proceso. Particularmente, la molécula 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) es muy poco reactiva en el proceso de HDS, debido al impedimento estérico que no permiten la interacción del átomo de azufre con la superficie del catalizador (Gates, 1997).

Los dibenzotiofenos, especialmente el 4,6-DMDBT, constituyen un gran obstáculo para la producción de diésel de ultra bajo azufre utilizando el proceso de HDS. Siguiendo la ruta de hidrogenación se puede llegar a obtener un diésel de ultra bajo azufre (<15 ppm), sin embargo, el consumo de hidrógeno es mucho mayor.

Los catalizadores empleados en HDS son sulfuros de Co-Mo, Ni-Mo y Co-Ni-Mo; soportados en alúmina. El tipo de catalizador se selecciona según las características del corte de crudo a tratar, como contenido de compuestos sulfurados, nitrogenados, así como disponibilidad de hidrógeno. El catalizador Co-Ni-Mo se emplea para producir diésel de ultra bajo azufre (Ismagilov, 2010).

Se han propuestos varias soluciones para remover los azufres de los compuestos dibenzotiofénicos como aumentar la presión de hidrógeno, incrementando la calidad del hidrógeno de recirculación, mejorar el contacto sólido-líquido en el reactor y emplear nuevas formulaciones de catalizadores. (Ismagilov, 2010)

Se puede aumentar la actividad de los catalizadores empleados para la HDS buscando nuevos soportes con propiedades texturales y ácido-base óptimas, mejorando los métodos de preparación para incrementar los sitios activos de tipo II y proponiendo nuevas fases activas, como el uso de metales nobles. (Ismagilov, 2010)

La HDS enfrenta grandes retos debido a que el contenido de azufre permitido en el diésel es cada vez menor. Por otra parte, el crudo tiende a ser cada vez más pesado y con más compuestos sulfurados. Por estas razones las condiciones de operación en la HDS son más severas y es necesaria la modernización de los equipos. Ambas medidas representan un costo económico grande. Por esta razón se han buscado nuevas alternativas para sustituir y/o complementar el proceso de HDS y así producir diésel de ultra bajo azufre con bajos costos de operación y bajos costos de inversión.

2.3 Alternativas de desulfuración

2.3.1 Adsorción de compuestos tiofénicos

La desulfuración por adsorción consiste en emplear materiales que puedan atrapar a las moléculas azufradas y así separarlas de la corriente de hidrocarburos. Según el mecanismo empleado en la desulfuración la adsorción puede ser física o química. A esta última se le llama adsorción reactiva y consiste en adsorber las moléculas azufradas, enlazar el átomo de azufre al sólido y desorber a los hidrocarburos libres de azufre y sin cambios estructurales. El azufre es eliminado del adsorbente en forma de H_2S o SO_x . Este proceso se ilustra en la figura 2.3 (Babich et al., 2002)

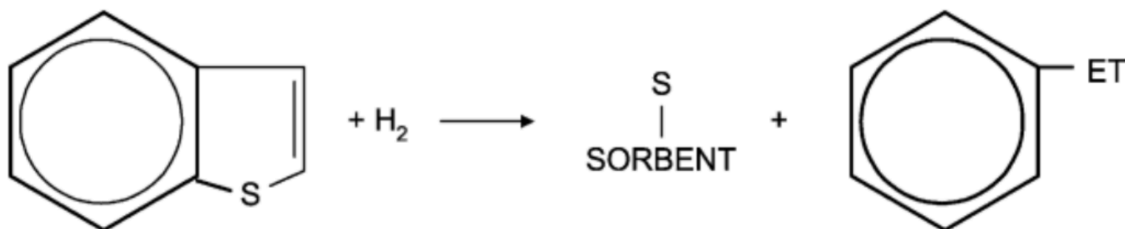


Figura 2.3 Mecanismo de la adsorción reactiva. (Babich et al., 2002)



Existen una gran variedad de materiales empleados para la adsorción de compuestos azufrados, como zeolitas, mallas moleculares, alúmina, sílice gel y carbón activado. La eficiencia de estos materiales consiste en la capacidad adsorbente, selectividad, durabilidad y capacidad de regeneración.

Existen grandes retos para la desulfuración por adsorción. Uno de estos retos es la regeneración del material adsorbente. Los procesos de regeneración pueden ser de extracción por un disolvente o por calcinación. En el primero de estos casos se crea una corriente rica en azufre, la cual es difícil de tratar. Mientras que en la calcinación se producen H_2S o SO_x , siendo estos últimos la principal razón para la remoción del azufre del diésel. (Ismagilov, 2010).

2.3.2 Desulfuración oxidativa (ODS)

El proceso de desulfuración oxidativa (ODS) consiste en dos etapas elementales. La primera etapa consiste en la extracción de compuestos azufrados de la fase diésel, mediante un disolvente polar. Mientras que la segunda etapa consiste en la oxidación de estos compuestos para formar sulfóxidos y sulfonas, empleando un agente oxidante selectivo. La reacción se muestra en la figura 2.4. A su vez, al oxidar las moléculas azufradas, se incrementa su polaridad y se promueve su extracción.

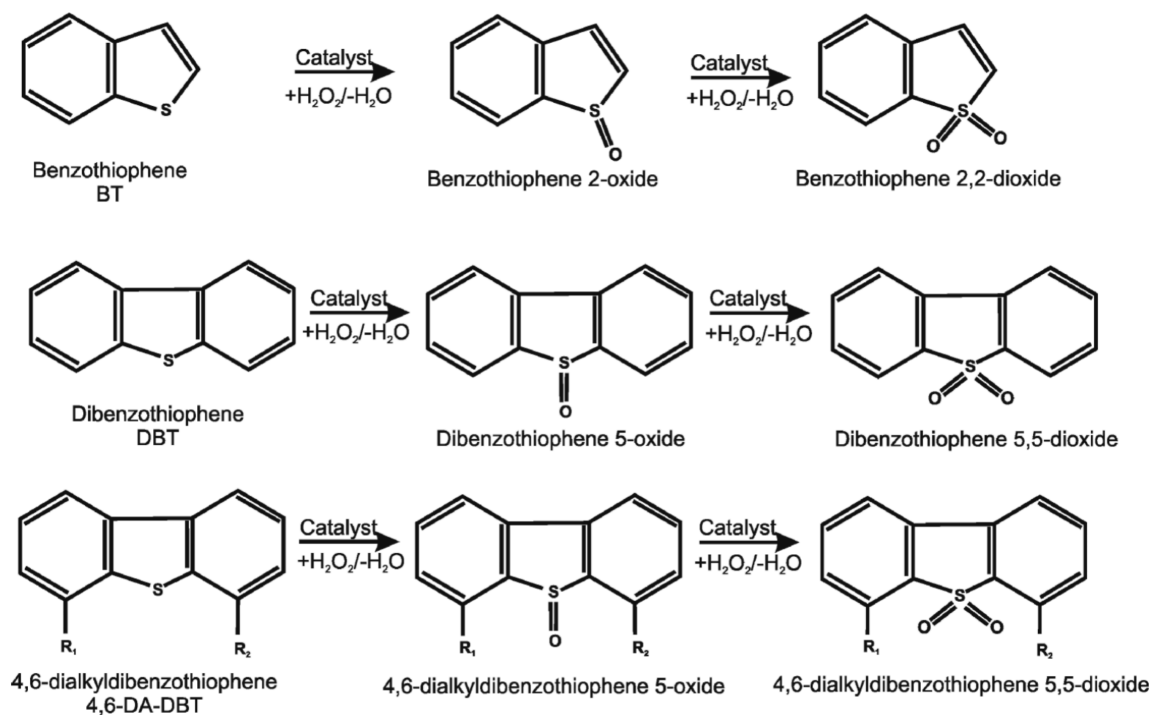


Figura 2.4 Reacción ODS de compuestos azufrados del diésel (Ismagilov, 2011)

La ODS presenta varias ventajas en comparación con la HDS que hacen este proceso viable económicamente. Algunas de estas ventajas son las condiciones de operación (presión atmosférica y temperaturas menores a 80°C), alta selectividad, no requiere hidrógeno y las moléculas refractarias del proceso de HDS son las más activas en el proceso de ODS.

Existen cinco procesos industriales que utilizan la ODS, estos son: Sulpho process, Lyondel chemical process, Enichem /UOP process, Unipure process y Petrostar process.

Se han realizado estudios de ODS empleando diferentes moléculas azufradas y se ha encontrado que moléculas tiofénicas, disulfuros y compuestos aromáticos no reaccionan fácilmente mediante ODS (Cedeño et al., 2006; Gatán, 2004; Campos et al., 2010). Mientras que estos mismos compuestos son removidos fácilmente mediante HDS. En consecuencia, el proceso de ODS se enfoca en remover las



moléculas refractarias presentes en un diésel pretratado mediante HDS, especialmente moléculas dibenzotiofénicas sustituidas (4-MDBT y 4,6-DMDBT).

La reactividad de las moléculas dentro del proceso depende del catalizador empleado. Se ha demostrado que con un catalizador heterogéneo, como pentóxido de vanadio sobre titanía, la reactividad de las moléculas azufradas en la ODS decae conforme aumenta el número de ramificaciones (Cedeño et al., 2005). Mientras que empleando un catalizador homogéneo, como ácido fórmico, la reactividad de las moléculas es inversa (Ismagilov et al., 2011).

El proceso de ODS se basa en la afinidad del azufre por el oxígeno, lo cual permite la interacción de estas dos moléculas sin romper enlaces C-C y C-S (Ismagilov et al., 2011).

La temperatura de reacción está limitada por el punto de ebullición del disolvente y se ha encontrado que a 60°C la actividad de la reacción aumenta considerablemente con respecto a temperaturas menores (30°C , 45°C y 50°C) (Cedeño et al., 2006). En el mismo estudio se encontró que el aumento de temperatura no promueve el proceso de extracción.

En muchas ocasiones se tiene un exceso de agente oxidante, por lo que la cinética de la reacción puede ser aproximada mediante una ecuación de pseudo primer orden (Cedeño, 2005). Esta representación cinética ha sido empleada por otros autores a diferentes temperaturas de reacción (Wang et al., 2003).

La selección del disolvente polar, el oxidante y el catalizador empleado son factores clave en el proceso de ODS. Las características que deben tener estos factores se explican a continuación.



Oxidantes empleados en ODS

Como se mencionó anteriormente, en la ODS existen dos fases líquidas inmiscibles, una orgánica y una polar. La reacción de oxidación se lleva a cabo en la fase polar, debido a que el agente oxidante se encuentra en esta fase (Gómez et al., 2006). Durante la reacción el oxidante dona un oxígeno a la molécula azufrada lo que permite la formación de la sulfona.

Existen dos requerimientos en la selección del oxidante: el oxidante empleado debe de ser selectivo, para no oxidar moléculas aromáticas presentes en diésel, lo cual podría dañar el octanaje del combustible (Isamagilov, 2011) y el oxidante debe de considerar el carácter hidrofóbico del catalizador empleado (Cedeño, 2006).

Los oxidantes más empleados son peróxido de hidrógeno (H_2O_2), terbutil hidroperóxido (TBHP), perácidos y ozono. En general se prefiere el uso de algún peróxido debido a que éstos reaccionan rápida y selectivamente bajo condiciones de operación suaves.

Existen varios estudios que comparan los diferentes oxidantes empleados, sobre todo el peróxido de hidrógeno y el ter-butil hidroperóxido. Se ha encontrado que el peróxido de hidrógeno genera mejores conversiones durante la reacción, a pesar de que la descomposición del H_2O_2 es radicalmente más rápida que la del TBHP (Cedeño, 2006).

La descomposición del peróxido de hidrógeno hace que se requiera más oxidante que el calculado estequiométricamente. Por esta razón es necesario trabajar con un exceso de oxidante. Sin embargo, la descomposición del peróxido de hidrógeno se alcanza en pocos minutos, lo que limita la reacción y genere agua como producto, la cual envenena la reacción de oxidación. Por esta razón se



recomienda la adición paulatina de oxidante, en vez de contar con un gran exceso de peróxido desde el inicio de la reacción.

Disolvente de extracción

El disolvente es un factor muy importante en el proceso de ODS, debido a que es la clave del proceso de extracción. Las propiedades del disolvente pueden limitar o promover la transferencia de masa entre la fase orgánica y la fase polar, y con esto promover o inhibir la remoción total de azufre durante el proceso.

Los disolventes empleados para la ODS deben de ser selectivos, contar con un valor mayor a 22 del parámetro de solubilidad de Hildebrand y tener un punto de ebullición bajo, para su recuperación por destilación. También se deben tomar en cuenta el punto de congelamiento, densidad mayor a la del diésel y la tensión superficial (Campos et al., 2010). El parámetro de solubilidad de Hildebrand establece la relación entre la solubilidad y la energía de vaporización. Establece que la energía cohesiva es aquella necesaria para separar una unidad de moléculas de sus vecinas hasta una separación infinita.

Se han realizado varios estudios comparando diferentes disolventes como el acetonitrilo, butirolactona, dimetil formamida y dimetil sulfóxido (Campos et al., 2010; Cedeño et al., 2006; Gómez et al., 2005). En todos los estudios se concluyó que el acetonitrilo es el mejor disolvente para la reacción de ODS. Algunas características de este disolvente es su punto de ebullición a 82°C, su capacidad para extraer a los compuestos azufrados, favorece la reacción de oxidación y que su tensión superficial favorece la transferencia de masa.



Es importante que el disolvente promueva la reacción de oxidación. La butirolactona produce una extracción mayor comparada con la extracción con acetonitrilo. Sin embargo, inhibe la reacción de oxidación debido a la solvatación excesiva de las moléculas, lo que obstaculiza termodinámicamente la reacción (Gómez et al., 2005).

Se ha encontrado que es posible remover hasta el 40% de DBT y el 20% de compuestos dibenzotiofénicos sustituidos empleando sólo la extracción con acetonitrilo. Sin embargo, la relación disolvente/diésel empleada en este estudio para esta extracción fue de 1, lo que representaría una cantidad de acetonitrilo igual a la cantidad de diésel a tratar. La extracción de moléculas azufradas disminuye conforme disminuye la relación disolvente/diésel (Cedeño, 2006).

Catalizadores empleados en ODS

La ODS puede emplear catalizadores tanto homogéneos, como el ácido fórmico, como heterogéneos. Los metales más empleados como fase activa del catalizador son el molibdeno, vanadio y tungsteno. Con el uso de catalizadores heterogéneos se ha conseguido reducir el tiempo de reacción a dos horas y han logrado conseguir conversiones mayores a 90% en los primeros 30 minutos de la reacción. Otra ventaja del uso de estos catalizadores es su estabilidad, fácil separación y su capacidad de ser reusados.

Durante la reacción, el metal de transición forma un complejo con el peróxido de hidrógeno, como se muestra en la figura 2.5. Este complejo no afecta el estado de oxidación del metal y sólo debilita al enlace O-O del oxidante, haciéndolo más susceptible al ataque nucleofílico de la molécula de azufre (Masters, 1981). La actividad durante la ODS depende en la facilidad que tenga el catalizador de descomponer al oxidante (Cedeño et al., 2008).

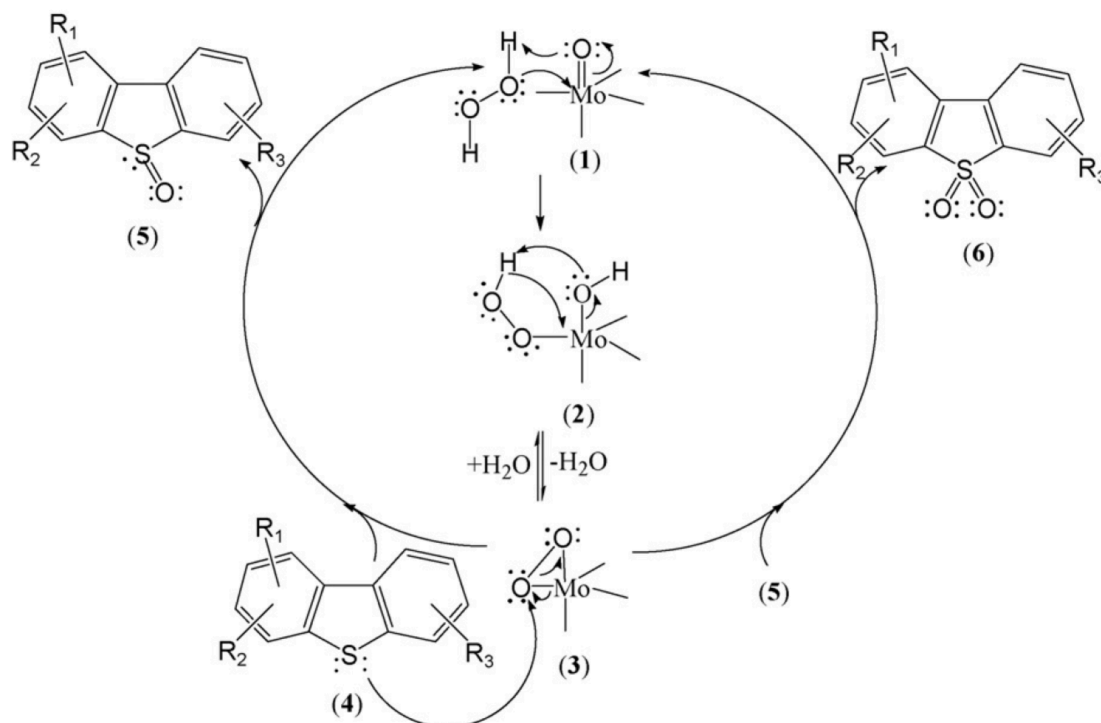


Figura 2.5. Mecanismo de reacción de ODS con H₂O₂ como agente oxidante y óxido de molibdeno como catalizador (García-Gutiérrez, 2008).

Se ha encontrado que los óxidos de vanadio presentan una buena actividad y selectividad para las reacciones de oxidación. Reacciones de ODS empleando acetonitrilo como disolvente, óxidos de vanadio como catalizador y peróxido de hidrógeno, han logrado remover casi el total de azufre presente en el diésel (Ismagilov et al., 2011).

También se han realizado estudios sobre el soporte óptimo para la desulfuración oxidativa (Cedeño et al., 2006 ; Cedeño et al., 2008). En estos estudios se encontró que los catalizadores de vanadio soportados en alúmina (Al₂O₃) presentan mayor actividad comparado con los catalizadores soportados en Titania, Niobia, Ceria y Sílice. La diferencia de actividad al cambiar el soporte se atribuyó a los cambios de la fuerza del enlace V-O de la fase activa con el soporte. Sin embargo, dentro de estos estudios no se empleó el carbón activado. El hecho



de que el comportamiento catalítico se vea afectado por el soporte, lleva a realizar estudios con soportes no empleados hasta el momento.

A su vez, otra característica que cambia con el soporte es la carga de vanadio óptima. Esta concentración se alcanza cuando se forma una monocapa sobre la superficie del soporte. Cuando existen concentraciones mayores a esta monocapa la actividad del catalizador disminuye, debido a la formación de especies poliméricas o cristalinas de Vanadio.

Se espera que el carbón activado tenga un efecto positivo para la actividad catalítica, debido a que tiene un gran área superficial ($1,000 \text{ m}^2/\text{g}$) y una gran concentración de átomos de oxígeno en la superficie, lo que podría permitir que la monocapa de vanadio se forme con una concentración mayor de fase activa, lo que haría del carbón un buen soporte para la ODS.

2.4 Características del carbón activado

El carbón activado ofrece propiedades únicas como una gran porosidad ($0.2\text{-}0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$) y una gran área superficial ($800\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$). Puede ser empleado como adsorbente de las moléculas causantes de olores, colores y moléculas orgánicas e inorgánicas indeseables. También, se puede emplear el carbón activado como soporte de catalizadores. En esta sección se discuten ambos usos de este material.

El carbón activado está compuesto entre 85 y 95% de carbono. El porcentaje restante corresponde a átomos de oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre. El oxígeno es el segundo elemento más abundante. Puede representar desde el 1 al 20% de la composición del carbón activado. Algunos grupos funcionales presentes en el carbón activado son los ácidos carboxílicos y fenoles (Roop Bansal, 2005)



La capacidad adsorbente del carbón activado depende tanto de sus características físicas como de su composición química. Se ha encontrado que la capacidad de adsorción aumenta con el número de microporos, mientras que los mesoporos tienen un efecto positivo en la cinética de adsorción (Song,2006;Srivastava, 2012)

La composición química es de gran importancia para la adsorción de compuestos azufrados sobre el carbón activado, ya que no toda la superficie del carbón actúa como sitios de adsorción. La adsorción de moléculas como el DBT se ha atribuido a la interacción de las moléculas azufradas con grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado. Estos grupos ácidos son grupos funcionales que contienen oxígeno o azufre y participan en la adsorción de DBT mediante interacciones oxígeno-azufre o azufre-azufre (Badosz, 2007).

También se ha demostrado que la capacidad de adsorción puede aumentar al agregar óxidos de metales de transición dispersos sobre la superficie del carbón activado. La adsorción se lleva a cabo por la donación de un par de electrones por parte de la molécula azufrada al óxido del metal. Al aumentar la cantidad de metal disperso sobre el carbón activado, la importancia de los grupos funcionales ácidos aumenta (Badosz,2007;Salem, 1997; Bao, 2006).

Por otra parte, la oxidación de compuestos como el DBT y el 4,6-DMDBT incrementa la adsorción de dichos compuestos. Esto se debe a que las moléculas oxidadas interactúan con mayor intensidad con los grupos polares presentes en el carbón. (Srivastava, 2012)

Las propiedades del carbón activado, tales como capacidad adsorbente, porosidad, área superficial y composición química, dependen de la materia prima empleada y el método de activación. En la mayoría de los casos, la activación se lleva a cabo por pirolisis a temperaturas menores a los 1000°C.

La estructura cristalina del carbón activado es menos ordenada que la estructura cristalina del grafito, esto se debe a la presencia de heteroátomos. Esta estructura se forma cuando los átomos de carbono se agrupan en pilas de aromáticos, como se muestra en la figura 2.6. La reactividad del carbón depende mucho en su estructura cristalina. Los carbones amorfos son más reactivos que el grafito. Dentro del cristal, las esquinas son 20 veces más reactivas que el resto del carbón.

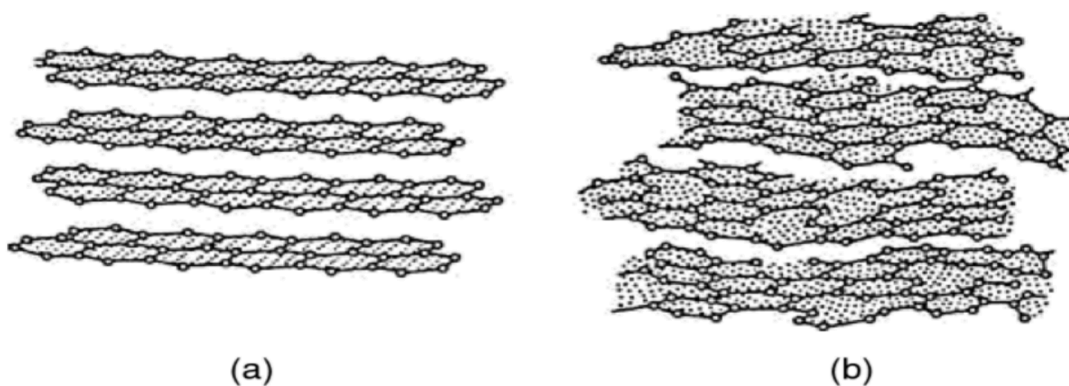


Figura 2.6 a) estructura cristalina del grafito b) estructura cristalina del carbón activado. (Roop Bansal, 2005)

Entre las capas de átomos de carbono quedan espacios libres lo que origina cavidades de diferentes formas y tamaños. Esto le otorga al carbón una gran área superficial y una gran capacidad adsorbente.

Dentro del cristal existen tres tipos de poros: microporos, mesoporos y macroporos. Los microporos representan el 95% de los poros, son los responsables de la gran área superficial del carbón y también de su capacidad adsorbente.

El segundo uso del carbón activado es como soporte de un catalizador. Una de las principales ventajas del carbón como soporte es la gran área superficial, la



variedad de formas y tamaños de poro y su composición química, la cual puede ser modificada a través de diferentes métodos.

La interacción del soporte con la fase activa puede modificar la actividad del catalizador. El carbón activado interactúa con los óxidos de metales provocando la transferencia de electrones, lo cual promueve las reacciones de oxidación (Jüngten, 1986).

2.5 Métodos de caracterización de catalizadores sólidos

2.5.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

Este método de caracterización consiste en el estudio de la reacción de reducción de un sólido bajo cambios programados en la temperatura. Con este fin se hace pasar un agente reductor, en la mayoría de los casos H_2 mezclado con un gas inerte, por un reactor de cuarzo donde entra en contacto con el catalizador. Para monitorear la reacción de reducción se emplea un detector de conductividad térmica (TCD) o puente de Wheatstone, el cual mide la diferencia de composición entre el gas de alimentación al reactor y el efluente del mismo.

A partir del termograma obtenido se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar en la reducción y se puede determinar el grado de reducción del sólido. Por otra parte, la reducción a temperatura programada nos brinda información sobre la interacción del catalizador con el soporte, así como de la cantidad de especies reducibles presentes.

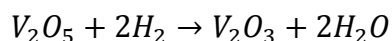
La temperatura a la que comienza la reducción, así como la temperatura en la que se presenta un máximo en el consumo de hidrógeno y la temperatura en la que se da por terminada la reacción de reducción, depende del flujo de hidrógeno empleado, la estructura del sólido soportado, el soporte empleado, etc.



La cantidad de especie reducida se calcula utilizando la relación estequiométrica de la reacción y la cantidad de H_2 consumido. Las moles de agente reductor consumido se conocen empleando un factor de respuesta del detector, el cual se calcula evaluando la reducción completa, la cantidad de óxido a reducir y el área bajo la curva de un sólido patrón. (Cedeño, 2014).

El proceso de TPR se lleva cabo en tres etapas;(1) una superficie se pone en contacto con un flujo constante de agente reductor, hasta que la composición del efluente sea constante. (2) se inicia un programa de calentamiento; cuando se alcanza la temperatura a la que la reacción es apreciable se observa un consumo del gas reactivo. (3) la desorción de las moléculas se presenta posterior o simultáneamente. (Cedeño, 2014).

En el caso del pentóxido de vanadio la reacción de reducción se muestra a continuación.



A bajas concentraciones de vanadio se observa sólo un pico bien definido a aproximadamente $450^\circ C$. Cabe señalar que la reducción de cristales de vanadio se lleva a cabo a una temperatura diferente que el vanadio soportado. (Roozeboom et al., 1980).



2.5.2 Microscopía electrónica de barrido y energía de dispersión de rayos x (SEM/EDX)

La técnica SEM nos permite, mediante una imagen, conocer la distribución de cada uno de los elementos que componen nuestro catalizador. Mientras que la técnica EDX nos permite conocer la composición química del mismo. Ambas técnicas se basan en cómo responde una muestra al incidir un haz de electrones sobre ella.

La instrumentación del SEM/EDX consiste en un cátodo de tungsteno que emite electrones, los cuales recorren una columna de vacío y pasan por varias lentes electromagnéticas donde el diámetro del haz se vuelve puntual. Posteriormente, mediante el uso de dos pares de bobinas electromagnéticas se hace un barrido XY sobre la muestra.

Al incidir un haz de electrones sobre una muestra, ésta puede generar diferentes señales tales como: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger y rayos-x característicos; más adelante se hablará sobre las características de cada uno de ellos. (Palacios, 2014).

Los electrones secundarios son emitidos por el átomo, debido a la colisión del haz de electrones con la muestra y tienen una longitud de onda menor que el haz de electrones primarios. Estos electrones nos proporcionan una imagen de la muestra analizada.

Los electrones retrodispersados son los electrones del haz incidente que se reflejan después de haber interactuado con los electrones del material analizado. La intensidad de estos electrones depende del número atómico del elemento con el que interactuaron. Esta característica provoca que los átomos con



mayor número atómico sean más brillantes que los átomos de número atómico menor.

El análisis elemental se basa en la energía de dispersión de rayos x. Al hacer incidir el haz de electrones sobre la muestra, puede que un electrón del haz choque con un electrón de los orbitales internos del átomo, provocando que sea expulsado del orbital donde se encuentra. Esto origina que el orbital quede incompleto y exista una vacante que necesita ser llenada por un electrón de un orbital externo. El salto de un orbital externo a uno interno genera un exceso de energía, debido a la diferencia energética entre orbitales. Este exceso de energía es emitido. La longitud de onda de estas emisiones son características de cada especie química, lo que nos permite evaluar la composición del catalizador.

En la sección de resultados de esta tesis se presentan imágenes obtenidas con esta técnica de caracterización.

2.5.3 Pruebas de adsorción de nitrógeno

Esta prueba se basa en la adsorción y desorción de nitrógeno sobre la superficie de la muestra. Específicamente, esta técnica se emplea para conocer el área superficial y el tamaño de los poros de los catalizadores.

Las isotermas se pueden clasificar en seis tipos y cada uno representa a diferentes estructuras sólidas. Por ejemplo, los isotermas tipo I representan a sólidos microporosos con interacciones adsorbato-adsorbentes fuertes, mientras que el isoterma tipo II corresponde a sólidos macroporosos.

Otro aspecto importante de este proceso es la histéresis que se presenta en las isotermas. La histéresis nos proporciona información sobre la geometría del poro. Según la clasificación propuesta por Beor en 1985, existen 5 tipos de histéresis,



siendo el tipo A,B y E los más importantes. El tipo A representa una geometría de poro cilíndrica. El tipo B corresponde a poros entre placas paralelas.

2.6 Hipótesis

- El carbón activado tendrá un efecto positivo en la actividad del catalizador. Debido a su área superficial y a la cantidad de grupos oxigenados que existen en su superficie.
- Al aumentar la carga de vanadio soportado, aumentará la actividad catalítica de los catalizadores.
- La presencia de CO_2 tendrá un efecto positivo sobre la actividad de los catalizadores, debido a que éste disminuirá los problemas de transferencia de masa en la reacción.

2.7 Objetivo general

El objetivo general de esta tesis es optimizar el contenido de vanadio en un catalizador soportado en carbón activado (comercial sigma-aldrich), así como el estado de oxidación del mismo y estudiar el efecto de la presión de operación sobre la actividad catalítica en la desulfuración oxidativa (ODS) de moléculas dibenzotiofénicas. También, se busca determinar la capacidad de adsorción de DBT del carbón activado.

2.7.1 Objetivos particulares

En cada una de las secciones experimentales se buscó un objetivo particular

- Sintetizar y caracterizar los catalizadores de óxidos de vanadio soportados en carbón activado comercial (sigma-aldrich)



- Determinar el efecto adsorbente por parte del carbón activado y observar su variación con diferentes cargas de vanadio
- Conocer el efecto de la concentración de vanadio sobre la actividad catalítica en ODS
- Conocer el efecto del estado de oxidación del vanadio sobre la actividad catalítica en ODS
- Conocer el efecto de la presión, empleando CO_2 o N_2 , sobre la actividad catalítica en ODS



CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se expone la metodología seguida para cada uno de los experimentos realizados, así como para la preparación y caracterización de los catalizadores.

3.1 Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores con cargas de 1, 3, 5, 7, 10 y 15% de vanadio a temperatura ambiente por medio de la técnica de impregnación por volumen de poro. El soporte empleado en todos los casos fue carbón activado marca sigma-aldrich, cuyo volumen de poro es de 2.14 ml/g. Las características de cada uno de los catalizadores se presentan en la tabla 3.1.

Los catalizadores fueron preparados a partir de una sal de metavanadato de amonio ($\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$) disuelta en agua destilada, empleando ácido oxálico para promover la disolución. El ácido oxálico se agregó paulatinamente hasta que la disolución se tornó de amarillo a verde oscuro o azul intenso, siendo este último el color óptimo, debido a la presencia de especies reducidas de vanadio, las cuales son más solubles.

La impregnación se llevó a cabo manualmente sobre una capa delgada de carbón activado, empleando una jeringa de cromatografía y procurando una distribución homogénea de la disolución precursora.

El tiempo de maduración constó de 24 horas. Posterior al cual se sometió a los catalizadores a un proceso de secado dentro de una estufa a 120°C por 24 horas.



Tabla 3.1. Especificaciones de la preparación de catalizadores

Catalizador	Contenido de vanadio (%peso)	Cantidad de catalizador (g)	Sal precursora (g)	Carbón activado (g)	Volumen de agua (ml)
V1	1	1.5	0.03	1.47	3.14
V3	3	3	0.21	2.79	5.98
V5	5	3	0.34	2.66	5.68
V7	7	1	0.16	0.84	1.8
V10	10	3	0.69	2.31	4.95
V15	15	1	0.34	0.66	1.4

Como último paso, los catalizadores se sometieron a un proceso de calcinación a 400°C bajo un flujo de 14ml/min de nitrógeno por un periodo de dos horas, con una rampa de calentamiento de 3.33°C por minuto. En este paso se lleva a cabo un reordenamiento molecular, el cual resulta en la formación de V_2O_5 como especie activa de los catalizadores.

Parte del trabajo experimental constó en comparar la actividad de los catalizadores cambiando el estado de oxidación del vanadio. Para esto se tomó una muestra de los catalizadores V1, V3 y V5, las cuales se sometieron a una reducción a temperatura programada. Los catalizadores resultantes se denominaron V1red, V3red y V5red. Estos catalizadores contienen 1, 3 y 5% de vanadio respectivamente y su fase activa es trióxido de vanadio (V_2O_3).

3.2 Reducción a temperatura programada

El equipo consiste en un reactor de cuarzo, un detector de conductividad y un equipo de calentamiento. En esta técnica se hace pasar un flujo compuesto de 30% argón y 70% hidrógeno, a través del reactor de cuarzo en el que se



encuentra aproximadamente 0.25 g de catalizador, al mismo tiempo que se eleva la temperatura.

La temperatura máxima a la que se lleva este proceso depende de la especie que se busque reducir. En el caso de la reducción de V^{5+} a V^{3+} se ha reportado que la reducción culmina a 450°C, por esta razón esta fue la temperatura máxima a la que se llevó la reducción.

3.3 Pruebas de fisorción de nitrógeno

Esta técnica de caracterización se realizó con un medidor de área superficial y porosidad Tristar micrometrics. Donde se hace pasar una corriente de nitrógeno a una muestra que está sumergida en nitrógeno líquido.

Para estas pruebas es necesario realizar un pretratamiento de la muestra. El cual consta en pesar 0.1 g de catalizador y colocarlo en un equipo de vacío VacPrep061. Mientras se realiza el proceso de vacío, la muestra se calienta 30°C por minuto hasta alcanzar los 300°C. La muestra se mantiene bajo estas condiciones por 8 horas. Posteriormente la muestra se enfría, se pesa y se conecta al equipo.

3.4 Pruebas SEM/EDX

Para estas pruebas de caracterización se tomaron muestras de los catalizadores y se enviaron al USAII. La información sobre la distribución y la composición elemental de los catalizadores fue obtenida tomando 30 puntos de muestreo con un microscopio Jeol JSM-5900 LV equipado con un sistema de detección de energía de dispersión de rayos x.



3.5 Pruebas de adsorción de DBT

Este experimento se realizó en dos etapas sucesivas. La mezcla reactiva constó en disolver 0.625 g de DBT en 50 ml de acetonitrilo. Durante la primera etapa, se dejó la disolución en agitación por 4 horas con 0.1 g de catalizador (V1, V3 o V5) o de carbón activado sin vanadio soportado. Al terminar este lapso, se tomó una muestra de 2 mL. Esta alícuota se analizó por cromatografía de gases.

Posteriormente, durante la segunda etapa, se agregaron 2 mL de una disolución de DBTO_2 en acetonitrilo y se dejó en agitación por 4 horas. Al igual que en la primera etapa se tomó una muestra para su análisis por cromatografía de gases.

3.6 Pruebas de actividad a presión atmosférica

Para las pruebas de actividad se utilizó un reactor de vidrio de tres bocas con enchaquetado y dos bombas. En la boca central se colocó un sistema de refrigeración, en una de las bocas laterales se colocó un termómetro, mientras que la boca restante se empleó para la toma de muestra.

Para cada una de las pruebas de actividad, la mezcla reactiva consistió en disolver 1g de DBT, 1g de 4-DBT y 1g de 4,6-DMDBT en un litro de acetonitrilo. Las condiciones de operación fueron 60 °C, presión atmosférica y agitación constante.

En el reactor se agregaron 50 ml de mezcla reactiva, 0.5 mL de H_2O_2 y 0.1 gramos de catalizador. Se tomaron dos muestras de 0.5 ml a los 15, 30, 60 y 90 minutos después de iniciada la reacción. Una de las muestras se colocó en viales con inserto para analizarse por cromatografía de gases. Mientras que la segunda muestra fue empleada para monitorear la concentración de H_2O_2 en la reacción, mediante yodometría. Si la concentración de peróxido de hidrógeno resultaba

menor al 33% de la concentración inicial se agregó 0.5 ml de H₂O₂ extra. La metodología y el análisis de la yodometría se presentan en el anexo III.

3.7 Pruebas de actividad a diferentes presiones de CO₂ o N₂

Para las pruebas realizadas a diferentes presiones de CO₂ y N₂ se empleó un reactor intermitente PARR, como el que se muestra en la figura 3.1. En el caso de las pruebas con dióxido de carbono se emplearon los catalizadores V5 y V5 red. A su vez las pruebas con nitrógeno se realizaron solamente con V5 red.



Figura 3.1 Reactor PARR para reacciones a presión.



En este reactor se colocaron 70 ml de la mezcla reactiva, 0.7 ml de H_2O_2 y 0.1 g de catalizador. Las pruebas se realizaron a 60°C y a 12, 24 y 48 atm de CO_2 y N_2 .

Una vez que los reactivos y el catalizador están dentro del reactor, éste se cierra ajustando los pernos. Posteriormente, se le inyecta una pequeña cantidad de gas y se hace una purga, para eliminar el aire que pueda haber quedado dentro del reactor. A continuación, se le inyecta la presión de gas deseado y se agita el reactor, con el fin de que el gas se disuelva en el líquido. Por último, se ajusta la presión hasta llegar a la presión requerida. Cabe destacar que el fenómeno de disolución sólo ocurre con el CO_2 . El N_2 no se disuelve en el líquido.

Se tomaron muestreos a los 15, 30, 60 y 90 minutos. Las alícuotas extraídas se analizaron por cromatografía de gases y por yodometría. En el caso de las reacciones a presión no fue posible agregar más reactivo una vez que el peróxido se había agotado. Sin embargo, la yodometría sirvió como criterio al momento de calcular la cinética de la reacción.

Una vez que se ha llevado la reacción es necesario purgar poco a poco el gas. Para esto se abre un poco la llave de desfogue dentro de la campana. Una vez que se ha retirado todo el gas del reactor, se abren los pernos para quitar la tapa del reactor. Posteriormente se tomó una muestra extra de 0.5 ml, la cual se analizó por cromatografía de gases.



CAPÍTULO IV

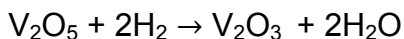
RESULTADOS

En este capítulo se exponen los resultados y el análisis de los mismos, de cada uno de las secciones experimentales. En primer lugar se muestran los resultados de las pruebas de caracterización por: TPR, SEM/EDX, adsorción de nitrógeno y adsorción de DBT. En segundo lugar, se muestran los resultados del estudio del efecto de la cantidad de vanadio sobre la actividad de la reacción. Posteriormente, se muestran los resultados del efecto del estado de oxidación del vanadio, Por último se muestran los resultados de los experimentos con cambios en la presión de operación y el efecto del gas con el que se aumenta la presión.

Como se mencionó en la sección de metodología experimental, la diferencia entre los catalizadores V1,V3 y V5 y los catalizadores V1 red, V3 red y V5 red, es el estado de oxidación de la fase activa. En los primeros, la fase activa está compuesta principalmente por V_2O_5 , mientras que los segundos de V_2O_3 .

4.1 Reducción a temperatura programada

Los catalizadores se sometieron a un proceso de reducción a temperatura programada (TPR). Este método de caracterización nos permite conocer el porcentaje de vanadio reducible en los catalizadores según la reacción.



El consumo de hidrógeno en la reacción de reducción del V_2O_5 ocasiona un cambio en la conductividad en el flujo de gas reductor a la salida del reactor y este cambio se registra para formar un termograma.



En la gráfica 4.1, podemos observar la conductividad del flujo de gas reductor a la salida del reactor con respecto al incremento de temperatura del reactor. En esta gráfica podemos observar que el área bajo la curva de reducción se incrementa conforme aumenta la cantidad de vanadio en los catalizadores. Esto se debe a que aumenta la cantidad de óxido a reducir y por lo tanto aumenta el consumo de hidrógeno.

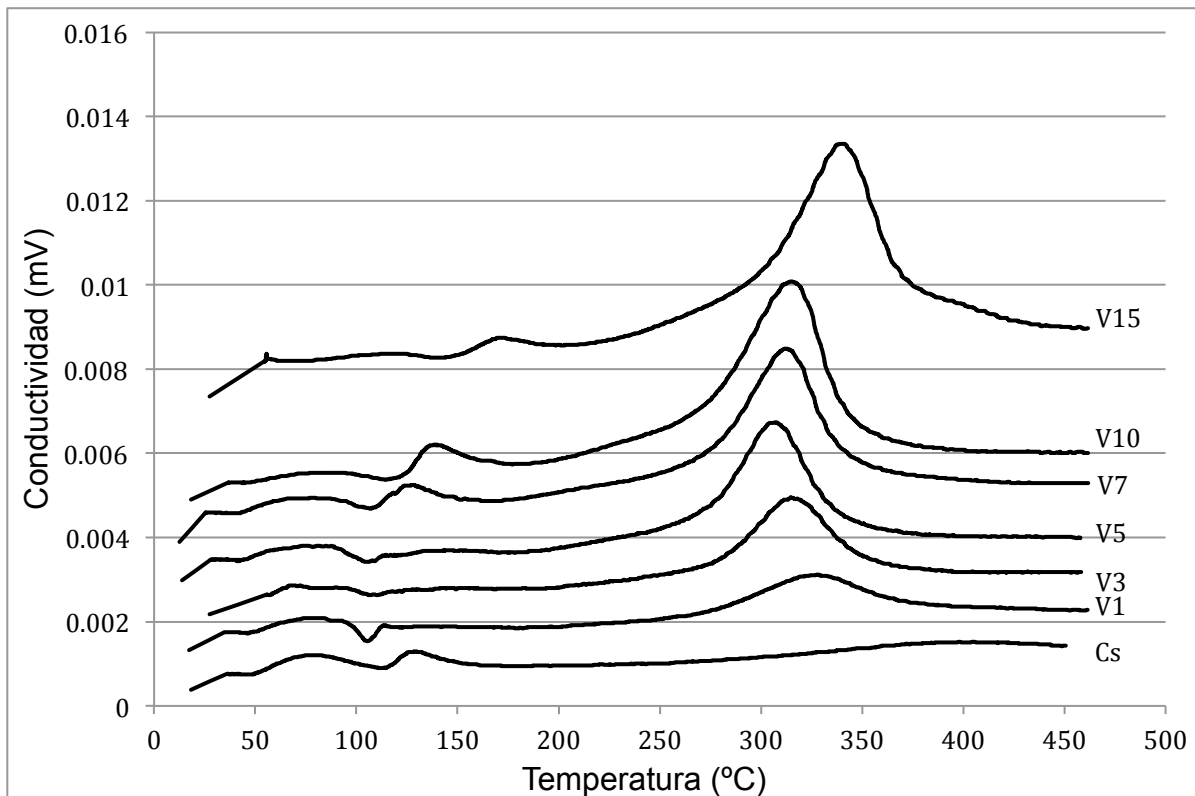
El rango de temperaturas en el que se lleva a cabo la reacción de reducción varía según la cantidad de vanadio, el soporte y el flujo de hidrógeno. En la gráfica 4.1 podemos notar que los picos de reducción que se presentan con cada catalizador no están en el mismo rango de temperaturas. Esto nos puede dar información sobre la interacción entre el soporte y la fase activa.

En general, se pueden observar dos tendencias dentro de la gráfica 4.1. En los catalizadores V1, V3 y V5 el pico de reducción se desplaza a la izquierda al aumentar el contenido de vanadio. Mientras que en los catalizadores V7, V10 y V15 el pico de reducción se presenta a mayor temperatura al aumentar la cantidad de vanadio.

En base a la tendencia que se presenta en el caso de los catalizadores V1, V3 y V5, se cree que el vanadio interactúa de maneras más débil con el soporte al ir aumentando el contenido de vanadio. En el caso de V1 se cree que todo el vanadio está en interacción con el carbón activado, lo que lleva a una mejor estabilidad. Al ir aumentando el contenido de vanadio, éste podría formar estructuras de dos dimensiones, donde el vanadio interactúe de forma débil con el soporte o con otras moléculas de óxido de vanadio. Ocasionando que se reduzcan a una menor temperatura.



Por otra parte, el aumento en la temperatura de reducción a partir del catalizador V5 podría deberse a una interacción más fuerte con el soporte. Esta idea se descarta al comparar estas temperaturas con la temperatura de reducción de cristales puros de pentóxido de vanadio, la cual es de 800°C (Rozeboom et al., 1980). Tomando en cuenta esta temperatura, podemos atribuir la tendencia del aumento de la temperatura de reducción a la formación de estructuras cristalinas o aglomeraciones tridimensionales a partir del catalizador V5. En estas estructuras no todo el vanadio está interaccionando con el soporte.



Gráfica 4.1. Perfiles de TPR de los catalizadores y del carbón activado.

En la gráfica 4.1 se observan pequeños picos antes del pico principal de reducción en los catalizadores V7, V10 y V15, los cuales se podrían atribuir a un proceso de



estabilización del sistema, ya que las mismas fluctuaciones se presentan en el soporte sin vanadio soportado.

La reducción de pentóxido de vanadio a trióxido de vanadio tendría que ser progresiva, es decir, la especie de V^{4+} debería estar visible en el TPR. Esta reducción no se aprecia en la gráfica 4.1 por la rampa de calentamiento empleada en la reducción. Si esta rampa fuera más lenta o el flujo de hidrógeno fuera menor se podría distinguir la reducción de V^{5+} a V^{4+} .

En la tabla 4.1, se muestran los valores de la estimación por el TPR de la cantidad de reducible de V_2O_5 presente en los catalizadores. El método empleado para su cálculo se muestra en el Apéndice II.

Tabla 4.1 Porcentaje de vanadio reducible obtenido por TPR.

Catalizador	Cantidad nominal de vanadio (%)	Cantidad reducida de vanadio (%)
V1	1	0.94
V3	3	3.93
V5	5	4.78
V7	7	6.98
V10	10	8.72
V15	15	10.03



4.2 SEM/EDX

En la tabla 4.2, podemos observar el contenido de vanadio en los catalizadores según el método de SEM/EDX. Estos valores son el promedio de 30 puntos de muestreo. En el caso del catalizador V15 se presentaron muestreos donde el contenido de vanadio fue de 34%, mientras que en otros puntos fue de poco más de 1%. Esto es una señal de una aglomeración importante de vanadio, o de la formación de cristales, en ciertas zonas del catalizador, lo que indica una mala distribución. Los puntos que presentaron contenidos atípicos de vanadio comenzaron a obtenerse a partir del catalizador V7. Por esta razón se cree que a partir del catalizador de V7 la dispersión disminuye al aumentar el contenido de vanadio.

En la tabla 4.3 se reporta el contenido promedio de otros elementos que también forman parte del catalizador. Estos elementos forman parte de la composición del carbón activado, misma que difiere según el método de activación del carbón y en la materia prima. La composición química es de vital importancia, debido que influye en la capacidad adsorbente y el comportamiento catalítico del carbón activado. Como se explica en otras secciones el contenido de oxígeno y azufre es de gran importancia para la capacidad adsorbente del carbón activado.



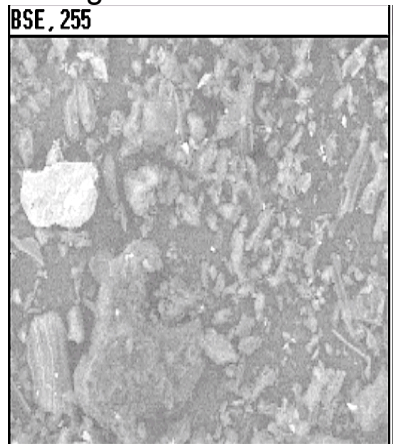
Tabla 4.2. Contenido elemental de vanadio en los catalizadores.

Catalizador	Cantidad de vandio teórico (%)	Cantidad de vanadio por SEM (%)
V1	1	0.86
V3	3	2.45
V5	5	4.07
V7	7	6.35
V10	10	8.24
V15	15	11.39

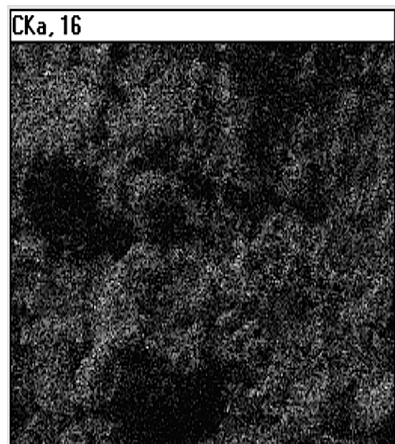
Tabla 4.3 Análisis elemental de los catalizadores.

Elemento	Cantidad detectada por SEM (%)
O	18.94
Si	3.5
S	0.77
Cl	0.25
Al	0.16

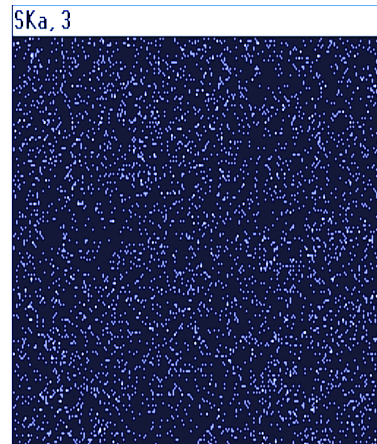
Micrografía



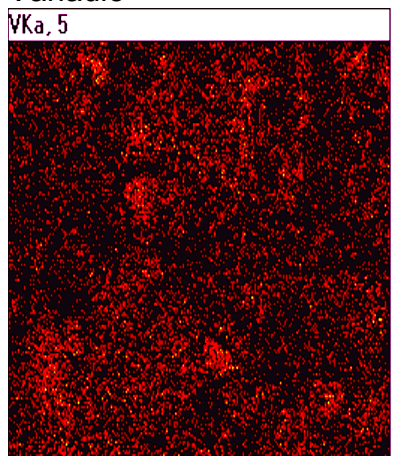
Carbón



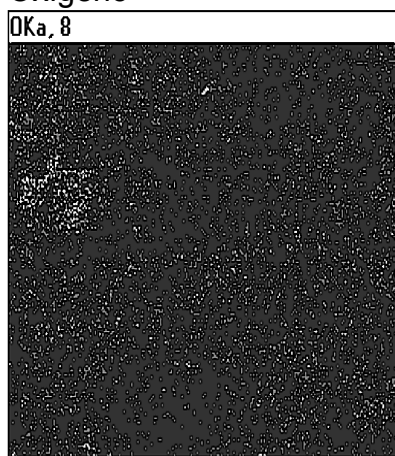
Azufre



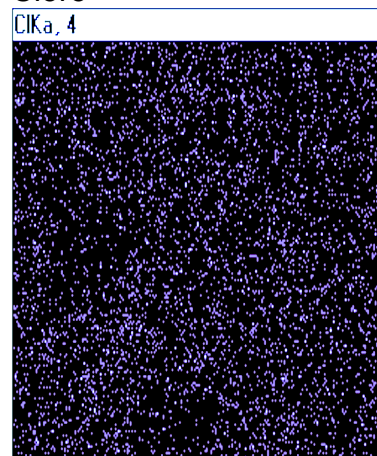
Vanadio



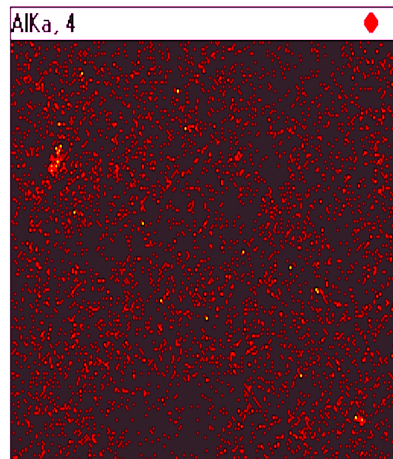
Oxígeno



Cloro



Aluminio



Silicio

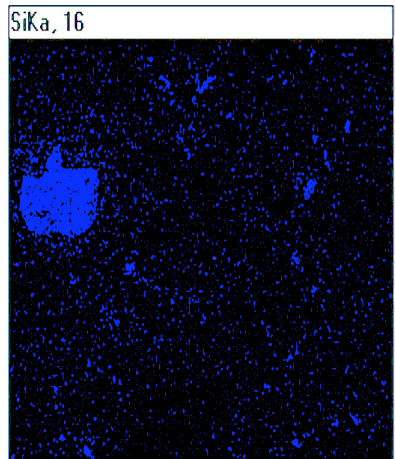


Figura 4.1. Imagen de SEM/EDX para el catalizador V7.



En la figura 4.1, podemos observar una imagen producida por SEM/EDX que corresponde al catalizador V7. Es importante notar la similitud de la locación del silicio, aluminio y oxígeno, esto indica que el silicio y el aluminio presentes en el soporte están en forma de óxidos. El oxígeno es una parte fundamental en la actividad de nuestro catalizador, pues puede indicar la presencia de grupos hidroxilos, en los cuales se anclan los óxidos de vanadio. Entre mayor sea la cantidad de hidroxilos, mayor será la cantidad de vanadio que pueda ser soportado sin formar aglomeraciones o cristales.

En la figura 4.2, se comparan la distribución de vanadio en los catalizadores V1, V5 y V15. Esta comparación se hace con el fin de ilustrar las diferencias en la distribución de vanadio al aumentar el contenido de éste en los catalizadores. También tiene el fin de comprobar la formación de aglomeraciones de vanadio en cargas superiores al 5% en peso, lo que podría explicar la diferencia de actividad que se mostrará en secciones posteriores. Estas aglomeraciones se refieren a zonas donde el vanadio esté especialmente concentrado.

En el caso del catalizador V1, podemos observar que el vanadio está distribuido de manera homogénea, lo cual es una buena característica para obtener la mayor actividad posible. Sin embargo, el catalizador V1 no contiene la cantidad máxima de fase activa posible. El catalizador V5 tampoco presenta aglomeraciones importantes de vanadio. Más adelante se demostrará que el catalizador V5 contiene la mayor cantidad de fase activa posible, antes de que se formen especies poliméricas. Mientras que el catalizador V15 presenta una disminución considerable en la distribución de la fase activa, mostrando aglomeraciones importantes, es decir, el vanadio no está disperso de manera homogénea en comparación con los catalizadores V1 y V5. Esta característica no es favorable para la actividad del catalizador, debido a que se pierde contacto entre la fase activa y los reactivos de la reacción de ODS.

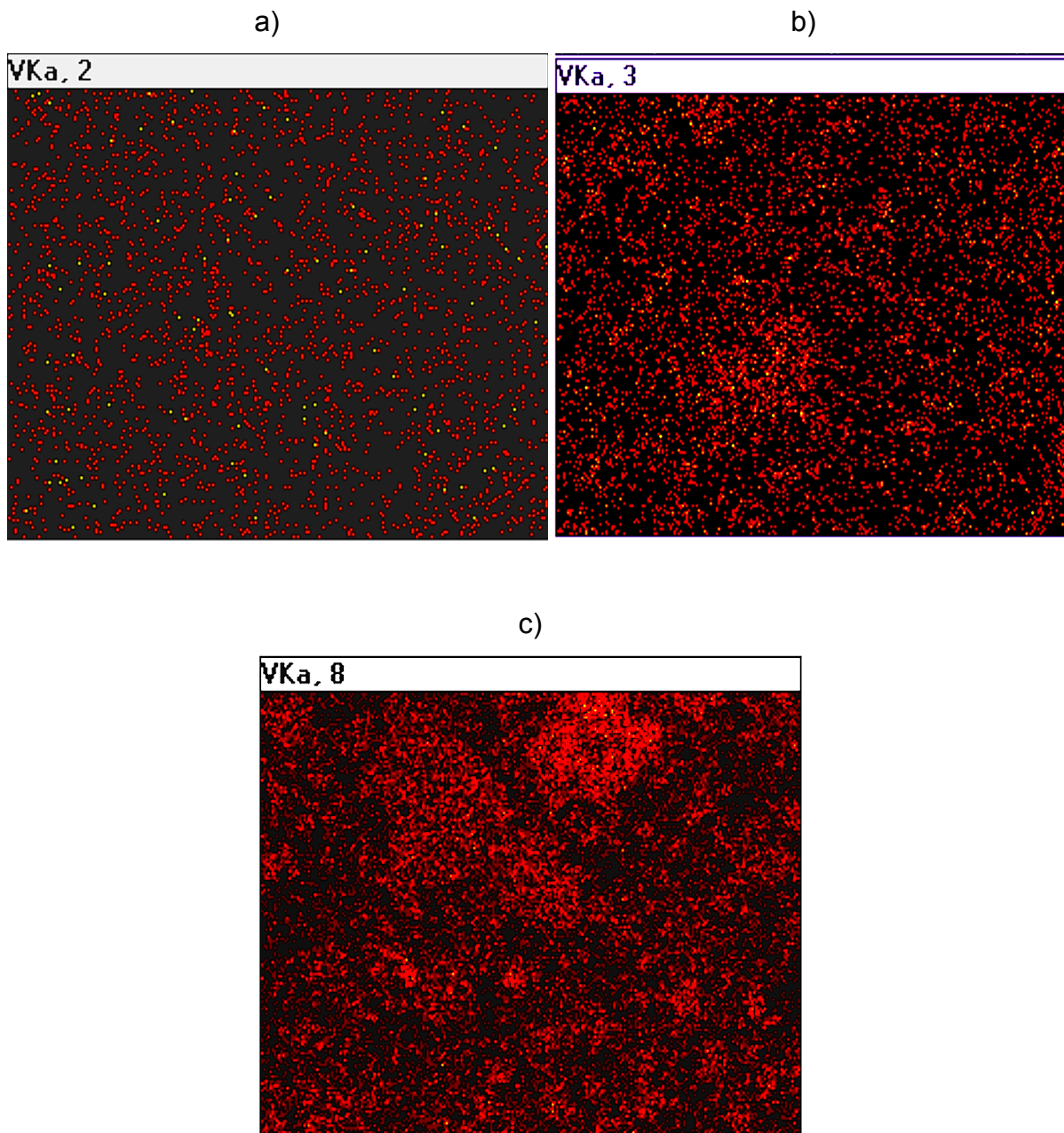
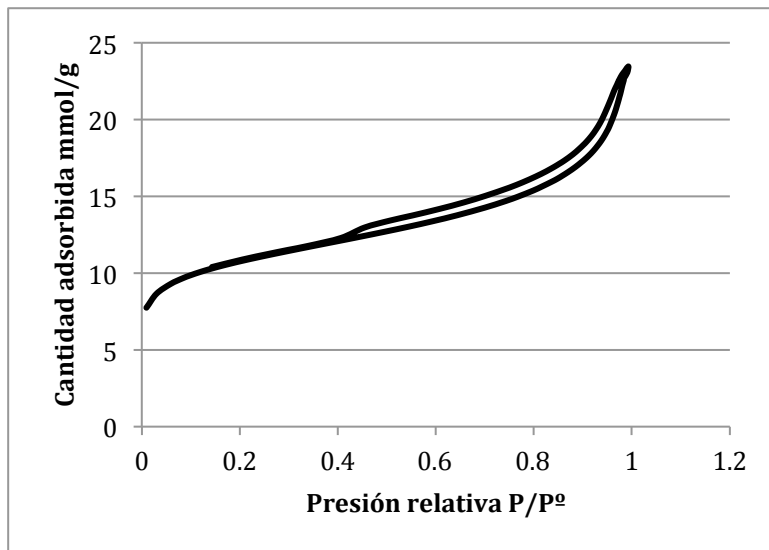


Figura 4.2. Distribución de Vanadio en los catalizadores a)V1 b)V5 c)V15.

4.3 Pruebas de adsorción de nitrógeno

Las pruebas de adsorción de nitrógeno nos brindan información valiosa sobre las propiedades texturales de los catalizadores, como el área superficial y el tamaño y la forma de los poros.

Se realizaron pruebas de adsorción de nitrógeno para conocer las propiedades texturales de los catalizadores V1, V3, V5, V7 y V15. También se buscó observar las variaciones en las propiedades en función de la carga de vanadio.



Gráfica 4.2. Isotherma del catalizador V5.

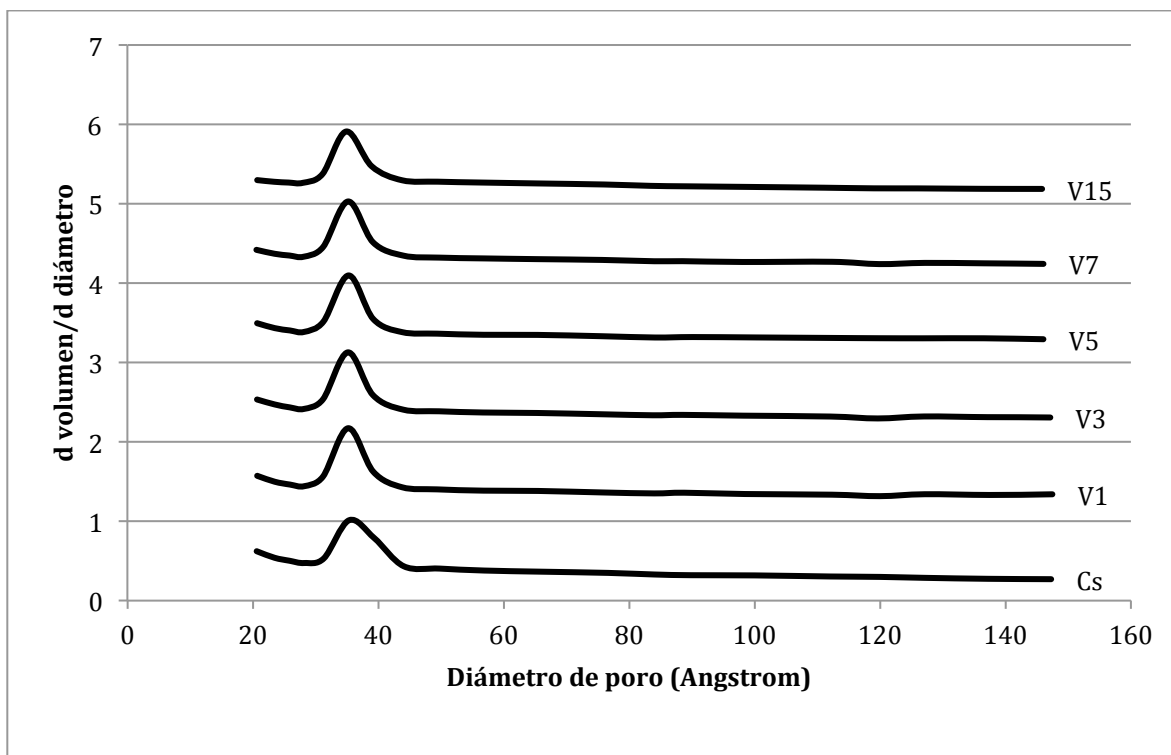
En la gráfica 4.2 se muestra la isoterma obtenida con las pruebas de adsorción. Esta isoterma corresponde al catalizador V5. Los catalizadores V1, V3, V7 y V15, así como el carbón activado sin vanadio soportado, presentaron isotermas muy similares. Con esta isoterma podemos conocer el tipo y la forma de los poros presentes en los catalizadores. Comparando la forma de la gráfica 4.2 con los isotermas propuestos por Brunauer, podemos clasificarlos como isotermas de tipo IV. Estos isotermas corresponden a sólidos adsorbentes mesoporosos.



La histéresis representa la tendencia de desorción del catalizador. Esta tendencia nos brinda información sobre la forma de los poros. Utilizando la clasificación de de Boe, podemos concluir que la histéresis de nuestro catalizador es de tipo A, la cual representa a poros cilíndricos. Al analizar la gráfica 4.2, notamos que no existe una gran diferencia entre la adsorción y desorción, esto podría representar que los poros son cilíndricos casi perfectos cerrados de un lado.

Con las pruebas de adsorción de nitrógeno podemos conocer el diámetro de poro que predomina en el catalizador. En la gráfica 4.3, podemos observar la distribución de poros de cada uno de los catalizadores analizados. Nuevamente, Cs se refiere al carbón activado sin vanadio soportado. Notamos que el diámetro de poro promedio es de 35 angstroms. Se ha reportado que el diámetro del DBT es 6.5 angstroms (Zhang, 2014) y de 5.54 angstrom (Cychosz, 2008), por lo que no se espera que exista ningún impedimento por parte del tamaño de poro del catalizador para la reacción. En la gráfica 4.3 se observa que el diámetro de poro disminuye un poco al aumentar la cantidad de vanadio. Esto sucede por que los óxidos de vanadio se anclan a las paredes de los poros.

Conocer el diámetro de poro es de gran importancia, pues en caso de que éste sea muy pequeño o si las moléculas de la reacción a catalizar son muy grandes, se podrían presentar problemas de transferencia de masa interna.



Gráfica 4.3. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores.

Uno de las principales razones por las cuales se realiza un estudio de adsorción de nitrógeno es conocer el área superficial de un soporte o catalizador. Esta área es de suma importancia para la actividad catalítica. En la tabla 4.4 se concentran los resultados de las áreas con los diferentes catalizadores.

Al analizar los resultados expuestos en la tabla 4.4, notamos una tendencia lógica entre la carga de vanadio soportado, tanto con el volumen de poro, como con el área superficial. El volumen de poro disminuye, debido a que el vanadio se ancla a las paredes de los poros, disminuyendo su diámetro. De igual manera el vanadio va ocupando un espacio encima del soporte y posiblemente obstruyendo poros, provocando una pérdida de superficie total.



Podemos notar que el área de superficial y el volumen de poro del catalizador V15 decaen razonablemente. Esto puede ser ocasionado por la aglomeración que se presentó en la figura 4.2 . Esta información proporciona una respuesta en la disminución de la actividad que se presentará en secciones posteriores.

Tabla 4.4. Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Volumen de poro cm^3/g	Área superficial Total (BET) m^2/g
Cs	0.25	1051
V1	0.24	1002
V3	0.21	907
V5	0.19	836
V7	0.16	712
V15	0.09	477

4.4 Pruebas de adsorción de DBT

Al analizar los resultados de las pruebas de actividad, se encontraron diferencias entre el consumo de compuestos azufrados y la producción de sulfonas. La razón de esta diferencia se atribuyó a la adsorción de moléculas azufradas por parte del soporte. El carbón activado es empleado como adsorbente por su gran área superficial y por el hecho de que sus propiedades texturales y químicas se pueden modificar, según sea el objetivo para que el que va a ser empleado.



Como se mencionó en el marco teórico de esta tesis. Los sitios ácidos del carbón activado son el sitio de adsorción de las moléculas azufradas. Los sitios ácidos son parte de grupos funcionales que contienen oxígeno y azufre. Estos elementos interaccionan con el azufre presente en las moléculas dibenzotiofénicas. También el vanadio es un sitio de adsorción de moléculas de DBT.

Se realizaron pruebas de adsorción de DBT con el fin de cuantificar la pérdida de materia debida a la adsorción por parte del carbón activado y observar la variación de la adsorción entre los diferentes catalizadores.

Este experimento se realizó en dos etapas sucesivas y bajo condiciones similares de las pruebas de actividad. En la primera etapa se estudió la adsorción de la molécula de DBT. El objetivo de la segunda etapa del experimento fue poner en competencia a las moléculas de DBT y DBTO_2 , con el fin de observar si la molécula de DBTO_2 puede desplazar a la molécula de DBT de los sitios de adsorción.

Es importante tener en cuenta los resultados de la tabla 4.5, debido a que es posible que la diferencia entre la adsorción con diferentes catalizadores esté relacionada con las propiedades texturales.

Los resultados de estos experimentos se representan con la capacidad adsorbente y la constante de reparto. La capacidad adsorbente representa los gramos adsorbidos de compuesto por gramo de catalizador. Mientras que la constante de reparto representa la relación de la concentración de moléculas azufradas adsorbidas en el soporte y en la disolución. Los resultados de la capacidad adsorbente se muestran en la tabla 4.5.



Tabla 4.5. Capacidad adsorbente.

Catalizador	1a etapa	2a etapa	
	DBT	DBT	DBTO ₂
Cs	0.247	0.180	0.017
V1	0.168	0.105	0.013
V3	0.207	0.151	0.018
V5	0.289	0.212	0.004
V10	0.200	0.180	0.004

La disminución de la capacidad adsorbente del catalizador V1 con respecto al carbón activado (Cs) nos podría indicar que el vanadio impide la interacción del soporte con el DBT y nos lleva a pensar que al aumentar la cantidad de vanadio la adsorción disminuirá. Sin embargo, la capacidad adsorbente aumenta en los catalizadores V3, V5 y V10. EL valor máximo se alcanza con el catalizador V5, lo que coincide con los valores actividad expuestos más adelante. Con V5 la capacidad adsorbente del catalizador es mayor que la capacidad del soporte. Esto demuestra que en concentraciones óptimas los óxidos de vanadio tienen un efecto positivo en la adsorción de moléculas azufradas.

En la tabla 4.5, podemos observar que la capacidad adsorbente disminuye durante la segunda etapa del experimento. Esto puede ser ocasionado por el desplazamiento del DBT por parte de la sulfona, lo que indica una mayor afinidad hacia el DBTO₂ por parte del catalizador.

Cuando se tiene un soluto repartido entre dos fases, es importante conocer la relación de concentraciones de éste en cada una de las fases, para saber a qué fase es más afín el soluto. A este cociente se le llama constante de reparto. En este caso, esta constante representa la relación entre los gramos de DBT o DBTO₂ en la disolución y los gramos adsorbidos por el carbón activado. Por lo tanto, mientras más pequeña sea esta constante, mayor será la afinidad de la molécula al catalizador. La fórmula para calcular la constante de reparto es la siguiente.



$$k_{DBT/DBTO_2} = \frac{\text{g DBT/DBTO}_2 \text{ en la disolución}}{\text{g DBT/DBTO}_2 \text{ adsorbidos}}$$

En la tabla 4.6 se reportan las constantes de reparto para este experimento. Una vez más notamos que la constante de reparto muestra una tendencia similar a las constantes catalíticas de los catalizadores, los cuales se presentarán en secciones posteriores.

Tabla 4.6. Constantes de reparto.

Catalizador	1a etapa	2a etapa	
	DBT	DBT	DBTO2
Cs	0.103	0.177	0.019
V1	0.197	0.375	0.054
V3	0.142	0.231	0.012
V5	0.073	0.135	0.400
V10	0.150	0.178	0.373

4.5 Efecto de la carga de vanadio sobre el catalizador

El primer objetivo de este trabajo fue determinar la carga óptima de vanadio en un catalizador de V_2O_5 sobre carbón activado.

La estructura de la fase activa sobre el soporte es un factor clave en la actividad de los catalizadores. Esta estructura depende del soporte y de la carga de fase activa soportada. En general, se han encontrado cuatro estructuras de vanadio soportado: especies monoméricas, las cuales forman una monocapa; especies poliméricas, con las cuales se forma una sobrecapa de dos dimensiones; especies tridimensionales y especies cristalinas (Inamaru, 1996).

La carga óptima de vanadio se alcanza cuando la fase activa se encuentra dispersa en forma de monómeros, formando una monocapa sobre toda la superficie del soporte. Esta monocapa es la carga máxima de fase activa en la



cual no se encuentran especies poliméricas ni cristales. Para la formación de la monocapa influye el tipo y pretratamientos del soporte, precursores de la fase activa, condiciones de preparación y calcinación y solventes.

La formación de la monocapa está directamente relacionada con las características del soporte, tales como área superficial, tamaño de poro y la concentración de grupos hidroxilos (Bordejé, 2004) . Mientras mayor sea el área superficial, mayor será la carga de fase activa a la cual existirá una monocapa.

Se ha reportado que la carga máxima de óxidos de vanadio sobre carbón activado a la cual se forma una monocapa es de 6% en peso (Bond, 1991) y de 5.8% (Inamaru, 1996). Este dato depende de las características del carbón activado empleado, debido a las diferentes concentraciones de grupos hidroxilos sobre la superficie del soporte.

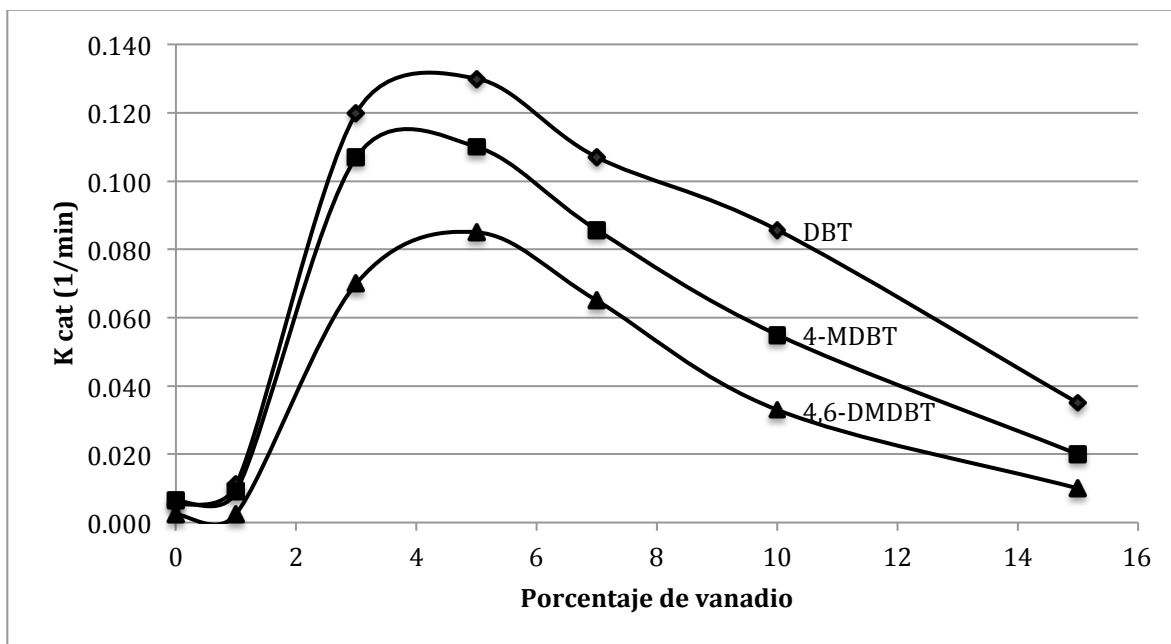
Para cumplir con el objetivo de las pruebas de actividad, es necesario contar con un parámetro cinético que nos permita comparar la actividad de los catalizadores. Este parámetro es la constante catalítica de la reacción, la cual depende de la temperatura del sistema. Cada una de las constantes de esta tesis fue calculada empleando una ecuación de pseudo primer orden. El cálculo y los valores numéricos de estas constantes se presentan en el apéndice I.

Con base en las pruebas de actividad, encontramos que las mayores constantes de rapidez catalítica se obtuvieron con el catalizador V5. Esto se ilustra en la gráfica 4.4, la cual presenta las constantes de rapidez catalítica empleando diferentes cargas de vanadio.

Por encima de la carga de 5% en peso, se presentó una caída de actividad catalítica, la cual se atribuye a la formación de especies poliméricas de vanadio o



de fases cristalinas. Con base en esta observación se concluye que 5% de vanadio en peso es la carga máxima que permite la formación de una monocapa.



Gráfica 4.4. Efecto de la concentración de vanadio sobre las constantes de rapidez catalítica.

4.6 Efecto del estado de oxidación de vanadio sobre la actividad

El objetivo de esta sección experimental fue observar el efecto que tiene el estado de oxidación del vanadio sobre la actividad de los catalizadores. Con este fin, se compararon las constantes catalíticas de los catalizadores V1, V3 y V5, cuya fase activa es V_2O_5 , contra las constantes de los catalizadores V1red, V3 red y V5 red, los cuales contienen V_2O_3 .

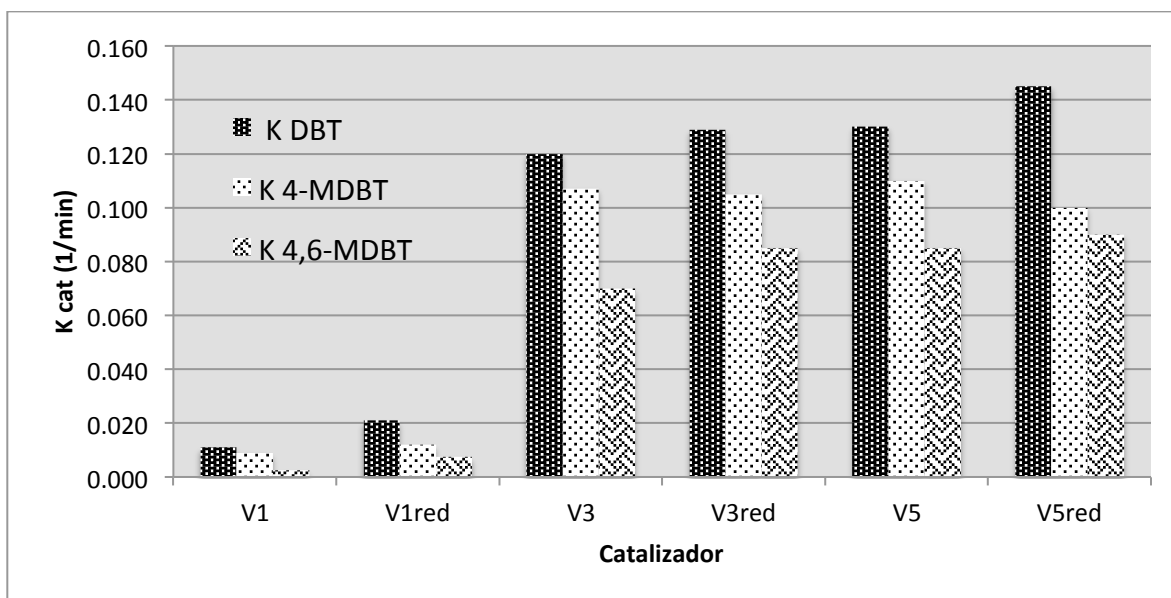
El estado de oxidación de los metales de la fase activa es un factor muy importante en la actividad del catalizador. Esto se debe a que la geometría y la estructura electrónica de la fase activa dependen del estado de oxidación.



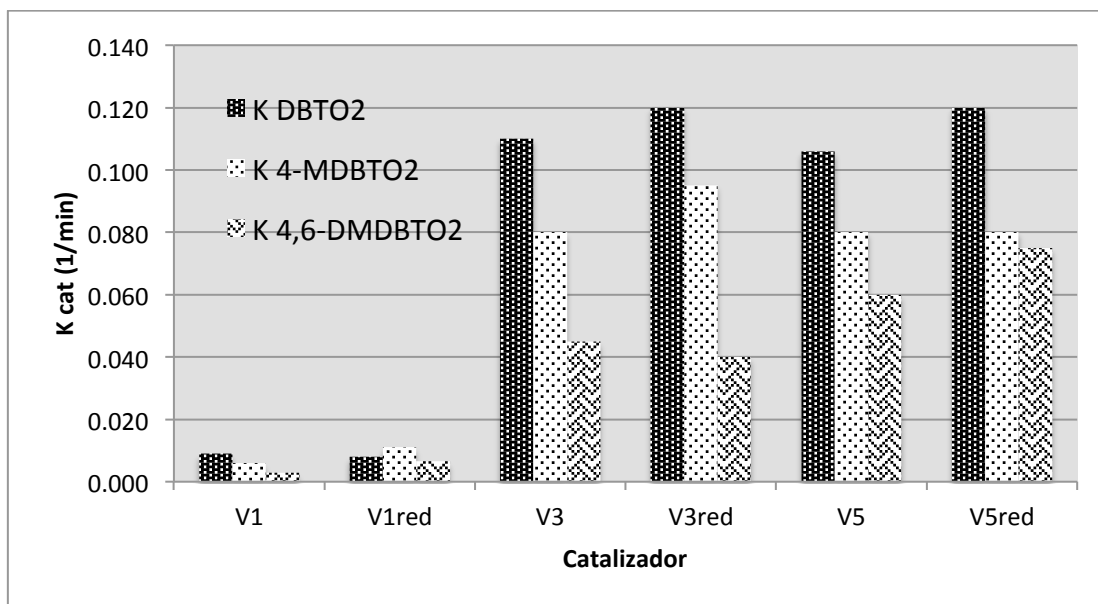
La geometría de los óxidos de vanadio soportados son diferentes a las estructuras de los óxidos no soportados, debido a la interacción que tienen con el soporte. Varios estudios han recalcado la importancia de cada uno de los enlaces que conforman los óxidos de vanadio soportados, reportando tres tipos de enlaces V-O-V, V=O y V-O, siendo este último el enlace clave para las reacciones de oxidación (Wachs, 1997;García-Bordeje, 2004).

Aunque no se conozca la estructura propia de los óxidos de vanadio soportados en nuestros catalizadores, podemos pensar que existen mayor cantidad de enlaces V-O cuando la fase activa es V_2O_3 .

En la gráfica 4.5 y 4.6 , se muestran las variaciones de las constantes de cada uno de los compuestos presentes en la reacción. Se puede apreciar que las constantes de los catalizadores reducidos, cuya fase activa es trióxido de vanadio, son mayores a los catalizadores de V_2O_5 .



Gráfica 4.5. Comparación de constantes catalíticas de consumo de DBT's con catalizadores en su estado oxidado y reducido.



Gráfica 4.6. Comparación de constantes catalíticas de producción de sulfonas con catalizadores en su estado oxidado y reducido.

4.7 Efecto del aumento de presión de CO₂ sobre la actividad

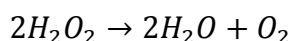
Esta serie de experimentos se realizó con dos objetivos. El primer objetivo es estabilizar al peróxido de hidrógeno evitando su descomposición. El segundo objetivo fue el observar el efecto del CO₂ sobre la reacción de ODS, con el fin de emplear este gas en una síntesis in situ de peróxido de hidrógeno simultáneamente con la reacción de ODS.

Tradicionalmente, el proceso de síntesis del peróxido de hidrógeno se lleva a cabo por una secuencia de hidrogenación y oxidación de alquil antroquinona, el cual tiene un costo elevado. Se está investigando el uso del CO₂ como disolvente de H₂ y O₂ para la síntesis directa de H₂O₂, lo cual disminuiría el costo de producción y el impacto ambiental de este (Dan Hâncu, 2001).



La síntesis del peróxido de hidrógeno requiere altas presiones y bajas temperatura. En contraste, la reacción de desulfuración oxidativa requiere bajas temperaturas (menores a 100°C) y presión atmosférica. Es necesario encontrar las condiciones de operación que permitan llevar a cabo ambos procesos.

En este experimento el CO₂ estabiliza al peróxido de hidrógeno, para evitar su descomposición. Esto sucede ya que el dióxido de carbono solubiliza al oxígeno, desplazando la reacción de descomposición del peróxido hacia los reactivos. La reacción de descomposición del peróxido es la siguiente.



Al agregar CO₂ se puede obtener un disolvente expandido. Es decir, que al agregar el CO₂ al reactor, la fase líquida del acetonitrilo aumente su volumen. Se ha encontrado que a temperatura ambiente al agregar 24 y 48 atm de presión de CO₂ se llega a una expansión de 1.4 y 3.8 veces el volumen inicial respectivamente, para el caso del acetonitrilo expandido con CO₂ (Kerler, 2004).

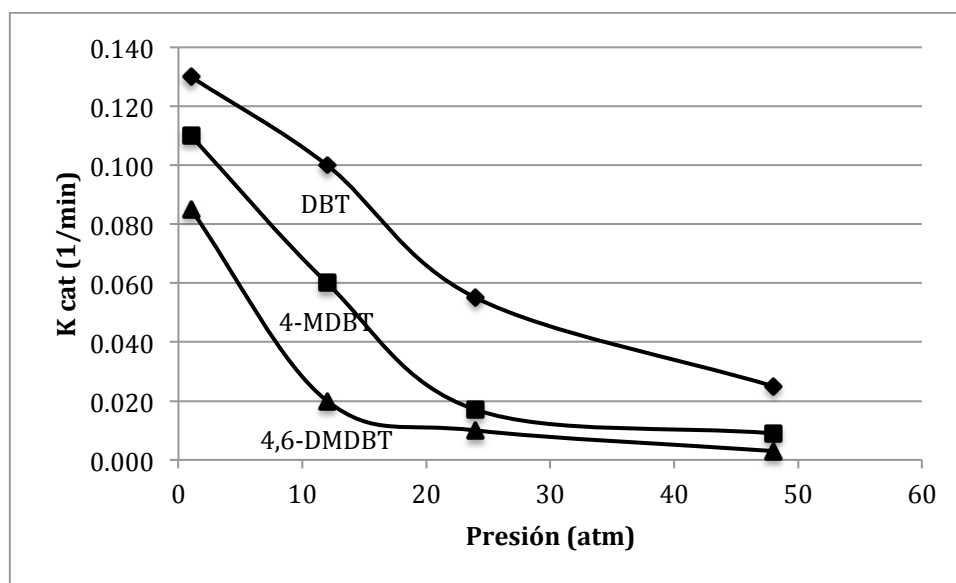
Cabe destacar que al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad del gas, por lo que se necesitan mayores presiones de CO₂ para obtener la misma expansión. Por esta razón al aumentar la temperatura a 60°C parte del CO₂ expandido se volatiliza.

Varias investigaciones han reportado el cambio en las características de los disolventes al ser expandidos con CO₂, destacando una disminución severa de la polaridad del acetonitrilo (Jessop, 2007; Ford, 2007). En esta serie de experimentos se contrastó este efecto negativo con el efecto estabilizante del CO₂ hacia el peróxido de hidrógeno, con el fin de establecer si es o no adecuado el uso de este gas para el aumento de presión.

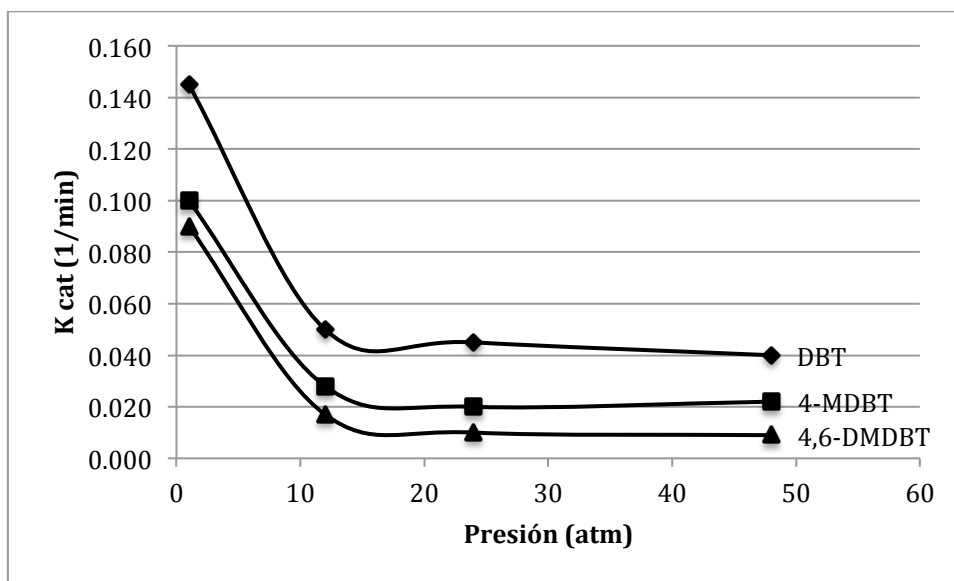


En la gráfica 4.7 se muestra la variación de los valores de la constante de rapidez catalítica del catalizador V5 en función del aumento de la cantidad de CO₂ agregado. Es notable el efecto negativo que tiene el líquido expandido sobre la actividad del catalizador. En la gráfica 4.7, se observa que el orden de decaimiento de la actividad aumenta con el número de ramificaciones de la molécula, lo cual podría indicar que la estructura de la molécula juega un papel importante en este fenómeno. Los valores disminuyen hasta un 80% a 48 atm.

En la gráfica 4.8 se reporta la variación de las constantes catalíticas con la presión de dióxido de carbono para el catalizador V5red. En esta gráfica se observa el mismo fenómeno, donde las constantes catalíticas disminuyen en gran medida al aumentar la cantidad de dióxido de carbono.

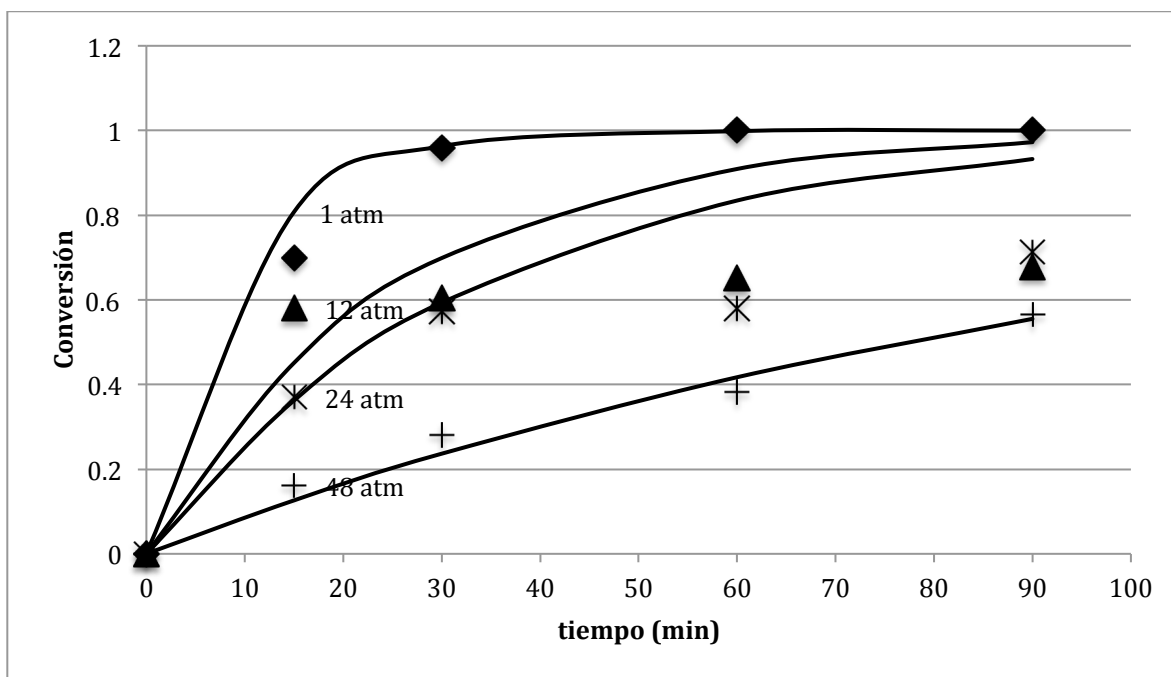


Gráfica 4.7. Efecto de la presión de CO₂ sobre las constantes catalíticas para V5.



Gráfica 4.8. Efecto de la presión de CO₂ sobre las constantes catalíticas para V5red.

La disminución de la actividad nos indica que al agregar CO₂ existen problemas de transferencia de masa. Estos problemas podrían ser ocasionados por el cambio de polaridad del disolvente. El acetonitrilo es un solvente polar, mientras que el CO₂ es una molécula no polar. Si el dióxido de carbono solvata a las moléculas de acetonitrilo, esto podría ocasionar que el disolvente no interaccione con las sulfonas, lo que podría ocasionar que las sulfonas no se desorban de los sitios activos, mismos que no podrían ser empleados por otras moléculas.



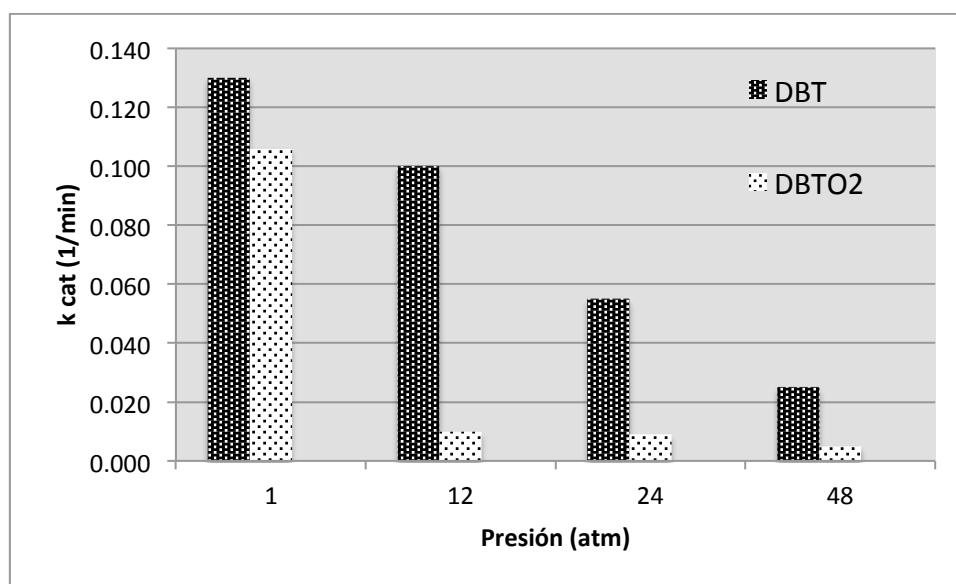
Gráfica 4.9. Conversión del perfil teórico y datos experimentales de 4-MDBT con V5

La gráfica 4.9, es un ejemplo de las conversiones de los perfiles calculados a partir de las constantes catalíticas y los datos experimentales en estas pruebas. Una vez más, es notable el decaimiento de la actividad del catalizador con el disolvente expandido. Cabe destacar que en estos experimentos no se mantuvo el exceso del peróxido de hidrógeno, lo que explica que la conversión, en las pruebas a 12 y 24 atmósferas, no haya aumentado considerablemente después del minuto 30. Esto ocasiona que la reacción a 12 y 24 atmósferas de CO_2 se vean limitadas por falta de peróxido. Las yodometrías mostraron que todas las reacciones contaron con un exceso de peróxido de hidrógeno en los primeros 30 minutos de la reacción.

En la gráfica 4.10, se muestra la constante catalítica del consumo de DBT y la producción de DBTO_2 a varias presiones. A simple vista podemos observar que la producción de sulfonas se ve afectada en gran medida por la presencia de CO_2 . La conversión de DBT disminuye al emplear el disolvente expandido, pero no tan



drásticamente como la desorción de sulfonas. Esto nos refleja el efecto negativo que tiene el CO_2 para la desorción de los productos en esta reacción. Es muy notorio que los valores de estas constantes no varían significativamente al aumentar la presión. Esto se podría explicar si el problema de transferencia de masa, al expandir el disolvente, se encuentra en la desorción de las sulfonas. Si las sulfonas no se desorben, las constantes catalíticas no varían de una presión a otra.



Gráfica 4.10. Diferencia entre conversión de DBT y producción de DBTO_2 a diferentes presiones de CO_2 y a presión atmosférica.

Diferencias entre reactor presurizado y al despresurizar

Después de los 90 minutos de reacción, se tomó una muestra adicional al momento de despresurizar el reactor. De esta manera podemos comprobar si existe alguna diferencia de concentración al momento de remover el CO_2 del reactor.



En la tabla 4.7, se comparan las conversiones a los 90 minutos de reacción y al momento de despresurizar el reactor, para el catalizador V5. Mientras que en la tabla 4.8, se muestra la misma comparación para el catalizador V5red.

Tabla 4.7. Comparación de conversión y producción al despresurizar el reactor con V5.

	Presión (atm)	Presurizada	Despresurizada
DBT	12	0.83	0.86
	24	0.86	0.93
	48	0.79	0.94
4-MDBT	12	0.68	0.71
	24	0.71	0.84
	48	0.57	0.83
4,6-DMDBT	12	0.43	0.47
	24	0.45	0.63
	48	0.21	0.62
DBTO2	12	0.34	0.40
	24	0.33	0.42
	48	0.36	0.45
4-MDBTO2	12	0.31	0.38
	24	0.33	0.40
	48	0.26	0.43
4,6-DMDBTO2	12	0.21	0.30
	24	0.19	0.30
	48	0.14	0.31



Tabla 4.8. Comparación de conversión y producción al despresurizar el reactor con V5red.

	Presión (atm)	Presurizada	Despresurizada
DBT	12	0.85	0.90
	24	0.85	0.93
4-MDBT	12	0.73	0.79
	24	0.71	0.84
4,6-DMDBT	12	0.57	0.63
	24	0.54	0.69
DBTO2	12	0.37	0.46
	24	0.40	0.42
4-MDBTO2	12	0.35	0.44
	24	0.35	0.42
4,6-DMDBTO2	12	0.24	0.35
	24	0.25	0.32

Al analizar las dos tablas anteriores, podemos observar que existe una diferencia significativa entre las conversiones en ambos muestreos. La principal disparidad entre las conversiones y producciones, se puede deber a la desorción de moléculas al despresurizar el reactor o a posibles problemas con el puente de muestreo.

En el caso de las sulfonas, podemos notar que la diferencia entre ambos muestreos es mayor con respecto a la diferencia para los DBT's. Esta observación es útil, ya que nos muestra que el CO₂ podría estar limitando la desorción de las sulfonas, las cuales se desorben al despresurizar el reactor. Es necesario promover la desorción de las sulfonas, para no inhabilitar los sitios activos del catalizador, para que el muestreo de nuestro experimento sea representativo del mismo y para promover la producción de sulfonas.

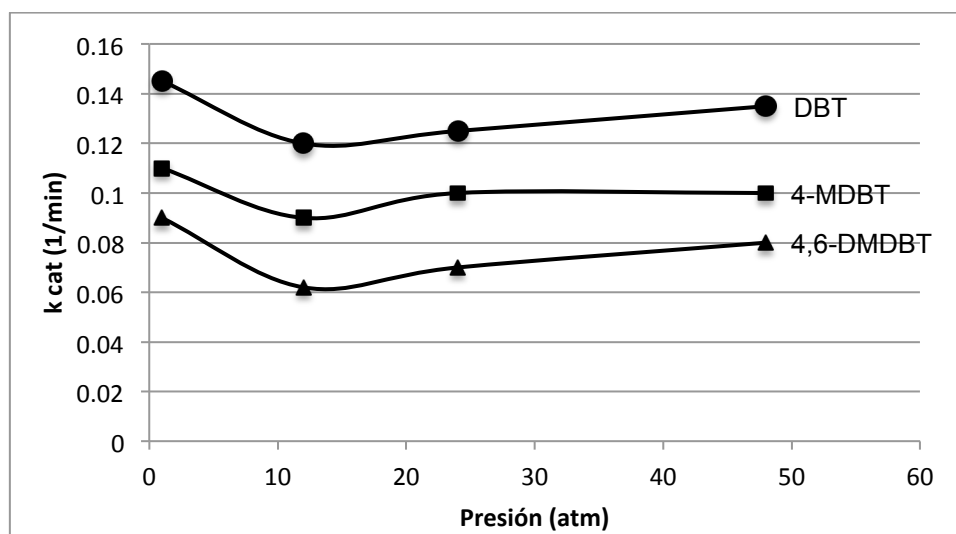


4.8 Efecto del aumento de la presión de N₂

Para comprobar que el decaimiento de la actividad bajo diferentes presiones de CO₂ se debe a la naturaleza del gas y no al simple aumento de presión, se realizaron pruebas a las mismas condiciones pero empleando N₂ para aumentar la presión.

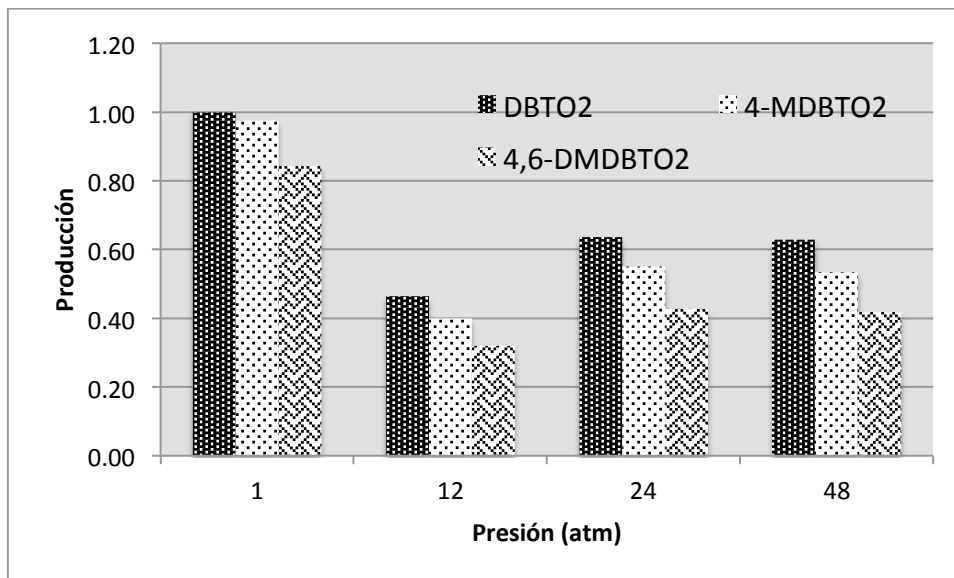
El nitrógeno no expande al acetonitrilo, por esta razón no se espera que exista un efecto de estabilización hacia el peróxido de hidrógeno.

En la gráfica 4.11, se presenta la tendencia de la constante catalítica a diferentes presiones de N₂. Podemos observar que las constantes catalíticas decaen un poco con la presión. Sin embargo, este decaimiento es menor que en el caso de CO₂.



Gráfica 4.11 constantes catalíticas a diferentes presiones de N₂

En la gráfica 4.12, se muestra el valor de producción a los 90 minutos de reacción. En esta gráfica se observa que las producciones de las sulfonas disminuyen con la presión y que los valores, nuevamente, no cambian significativamente en las tres presiones de nitrógeno, Sin embargo, las producciones siguen siendo notablemente mayores que en el caso del CO₂ (Ver figura 4.10).



Gráfica 4.12. Producción de sulfonas a los 90 minutos de reacción a diferentes presiones de N₂ y presión atmosférica.

De la misma manera que en las pruebas con dióxido de carbono, se tomó una muestra al despresurizar el reactor después del minuto 90 de reacción. Sin embargo, en el caso del nitrógeno, no se encontraron diferencias significativas entre los valores de conversión y producción del minuto 90 y los valores al despresurizar el reactor. Gracias a esta observación podemos pensar que el nitrógeno no interviene en el proceso de transferencia de masa en la reacción.

Como conclusión podemos decir que la presión en sí misma afecta la reacción, pero este efecto negativo se incrementa empleando CO₂ para aumentar la presión.



CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

El objetivo de los primeros experimentos fue el estudiar el efecto de la carga de vanadio sobre el catalizador. Los resultados mostraron que la carga óptima de vanadio es de aproximadamente 5%, debido a que, posiblemente, esta es la concentración máxima en donde la fase activa está soportada en una monocapa. Por debajo de esta concentración no se ocupa toda la superficie del catalizador. Por lo que a concentraciones mayores a 5% se presentan aglomeraciones de vanadio, lo que disminuye la actividad.

En segundo lugar se estudió el efecto del estado de oxidación del vanadio, ya que la estructura del vanadio soportado y su actividad dependen de esta propiedad. Se encontró que los catalizadores a base de trióxido de vanadio (V_2O_3) presentan una mayor actividad que los catalizadores a base de pentóxido de vanadio (V_2O_5).

También, durante esta tesis se estudió el efecto de la presión sobre la actividad de los catalizadores, con el fin de estudiar las síntesis del peróxido de hidrógeno in situ en trabajos futuros. Los resultados mostraron que el efecto del aumento de presión es negativo. Sin embargo, la disminución de la actividad no es la misma con todos los gases. El dióxido de carbono afecta de manera más drástica la actividad, en comparación con el nitrógeno. Este efecto podría deberse a que el CO_2 limita la interacción del disolvente con las sulfonas, impidiendo su desorción. Mientras que el N_2 no genera una expansión en el líquido, por lo que las propiedades del disolvente no se ven afectadas.

El objetivo general de esta tesis fue el optimizar un catalizador de vanadio soportado en carbón activado, así como las condiciones ideales de presión. La



mayor actividad catalítica se alcanzó con el catalizador con 5% de vanadio en peso y V_2O_3 como fase activa. En cuanto a la presión, se demostró que la actividad catalítica es mayor a presión atmosférica. En caso de que se quiera realizar una reacción simultánea de síntesis de peróxido de hidrógeno, se recomienda emplear las presiones intermedias de 12 o 24 atm de nitrógeno.

Referencias

Babich, I.V. & Moulijn, J.A. (2002), Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, 81, 607-631.

Bandosz, T. & Seredych, M. (2007) Template-deriver mesoporous carbons with highly dispersed transition metals as media for reactive adsorption of dibenzothiophenes. *Langmuir*, 23, 6033-6041

Belliére, V., Geantet, C., Vrinat, M., Been-Taârit, Y. & Yoshimura, Y. (2004). Alkylation of 3-Methylthiophene with 2-Methyl-2-butene over a zeolitic catalyst. *Energy & Fuels* 18, 1806-1813

Bond, G; Flamerz, S. Vanadium oxide monolayer catalysts preparation, characterization and catalytic activity. *Applied Catalysis*, 71, 1-13, 1991.

Botello, A.V., Rendón, J., Gold-Bouchot, B. & Agraz, C. (2005) Golfo de México: contaminación e impacto ambiental. Diagnóstico y tendencias. 2ª edición. Universidad Autónoma de Campeche, 264-266.

Campos Martín, J.M., Capel Sánchez, M.C., Pérez Presas P & Fierro, J.L. (2010). Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels. *Journal of chemical technology and biotechnology* 85, 879-890.

Cedeño Caero, L. & Gómez Bernal H. (2005) Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International journal of chemical reactor engineering*, 3, A28

Cedeño Caero, L., Hernández, E., Pedraza, F. & Murrieta, F. (2005) 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.

Cedeño Caero, L. & Gómez Bernal, H. (2006). Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos del diésel. *Revista mexicana de ingeniería química*, 5, 269-277.



Cedeño Caero, L., Gómez Bernal H. & Navarro Amado, J.F. (2006). Oxidodesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en el diesel y turbosina, con catalizadores de V_2O_5 soportados. *Revista mexicana de ingeniería química*, 5, 293-300.

Cedeño Caero, L., Navarro Amado, J.F. & Gutiérrez Alejandro, A. (2006) Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part II Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process. *Catalysis today* 116, 562-568.

Cedeño Caero, L., Gómez Bernal, H., Fraustro Cuevas, A., Guerra Gómez, H., Cuevas García, R. (2008) Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part III. Support effect on vanadium –based catalysts. *Catalysis today* 133-135, 244-254.

Cedeño Caero, L., Hernández Pichardo, M. L., (2014) Caracterización de catalizadores

Clarck, R.C. y D. W. Brown (1977). Petroleum, properties and analices in biotic systems, p 1-89. In: D.C. Malins (Ed). *Effects of Petroleum on Artic and Subartic Marine Environments and Organisms Vol. 1*. Academy Press, New York.

Dan Hâncu & J. Beckman. (2001, marzo 27). Generation of hydrogen peroxide directly from H_2 and O_2 using CO_2 as the solvent. *Green Chem*, 3, 80-86

Ford, J. ; Janakat, M. Local polarity in CO_2 -expanded acetonitrile: A nucleophilic substitution reaction and solvatochromic probes. *Journal of organic chemistry*. 2007

Gates, B.C.; Topsoe, H. Reactivities in Deep Catalytic Hydrodesulfurization: Challenges, Opportunities, and the Importance of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyl-Dibenzothiophene. *Polyhedron* 1997, 16, 3213.

Götze , L., Bailer, O., Mortiz, P. & von Scala C. (2001) Reactive distillation with KATAPAK. *Catalysis today* 26, 201-208.

Gupta N. (2005) Roychoudhury PK. Biotechnology of desulfurization of diesel: prospects and challenges. *Appl Microbiol Biotechnol*, 66:356–66.

Inamaru, K. ; Misono, M. ; Okuhara, T. Structure and catalysis of vanadium oxide overlayers on oxide supports. *Applied Calatysis*. 149, 133-149, 1996.



Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Amano, H., Qian, E.W. y Kabe, T. (2005). Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Applied Catalysis* 279, 279-287.

Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F. M. Al-Shahrani, A. A. Hajji & O. R. Koseoglu (2011): Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 53:3, 199-255

Jessop, P. ; Subramaniam, B. Gas expanded liquids. *Chem Rev.* 107, 2666-2694, 2007.

Kerler, B.; Robinson; Borovik; Subramaniam, B. Application of CO₂-expanded solvents in heterogeneous catalysis: a case of study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91-98, 2004

Kilbane, J.J.(1989) Desulfurization of coal: the microbial solution. *Trends Biotechnol*, 7:97-101.

Kim, H.Y., Kim, T.S. & Kim, B.H. (1990) Degradation of organic compounds and the reduction of dibenzothiophene to biphenyl and hydrogen sulfide by *Desulfovibrio desulfuricans* M6. *Biotechnol Lett*, 12:761-4.

Lauter, A., Bösmann, A., Datsevich, L., Jess, A., Schmitz, C. & Wasserscheil, P. (2001). Deep desulfurization of diesel by extraction with ionic fluids. *Chemical Communication*, 2494-2495.

Milenkovic, A., Schulz, E., Meille, V., Loffreda, D., Forissier, M., Vrinat, M., Sautet, P. & Lemaire, M. (1999). Selective elimination of alkyldibenzothiophenes from gas oil by formation of insoluble charge-transfer complexes. *Energy & Fuels* 13, 881-887.

Pacheco, M. & Linguist, L. (1999) Enzyme-Based diesel desulfurization process offers energy, CO₂ advantages. *Oil&Gas Journal*.

Roop Bansal, Meenakshi Goyal,(2005) Activated carbon adsorption, Taylor and Francis Group

Roozeboom, F., Mittermeijer-Hazeleger, M.C., Moulijn, A., Medema, J., Beer, V.H.J. & Gellings, P (1980) Vanadium oxide monolayer catalysts 3. A Raman Spectroscopic and temperature programmed reduction study of a monolayer and crystal type vanadia on Vanadia supports.



Salem, A. B. S. H & Hamid, H. S. (1997). Removal of sulfur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents. *Chemical Engineering Technology*, 20, 342-347.

Song, Ch., Ma, X. & Zhou, A. (2006). Liquid-Phase adsorption of Multi-ring sulfur compounds on carbon materials with different surface properties. *Physical Chemistry Journal* 110, 4699-4707.

Saterfield, C.N. *Heterogenous catalysis in industrial practice*, 2nd Ed, McGraw-Hill: New York, 1993
Auto Fuel Policy, Ministry of petroleum and Natural gas, Government of India, 2003, [http:// petroleum. nic. in/autoeng](http://petroleum.nic.in/autoeng). Pdf

Soleimani, M., Bassi, A. & Margaritis, A. (2007). Biodesulfurization of organic sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnology advances*, 25, 570-596.

Srivastava, V. (2012) An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *RSC advances* 2, 759-783

Viveros-García, T., Ochoa-Tapia, A., Lobo-Ohemichen, R., de los Reyes-Heredia, A. & Pérez-Cisneros, E. (2005) Conceptual design of a reactive distillation process for ultra-low sulfur diesel production. *Chemical engineering journal* 106, 119-131

Wachs, I. ; WeckHuysen, B. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. *Applied Catalysis*, 157, 67-90, 1997.

Zhang, S.; Liu Z. J.; Adsorption on activated carbons and its wáter effect. *Advanced materials and structure engineering*. 57-63, 2015.

Zhou, A., Ma, X., Song C. & Phys, J.(2006) A metal organic framework with immobilized Ag(I) for hihgly efficient desulfurization of liquid fuels. *Chemical Communication*, B110, 4699–4707.

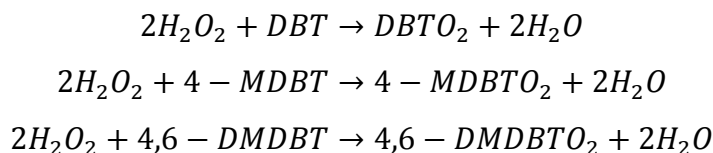


APÉNDICES

En esta sección se muestran los cálculos referentes a las constantes catalíticas, TPR y yodometría. También se muestran los valores numéricos de las constantes catalíticas.

APÉNDICE I. Cálculo y valores numéricos de constantes catalíticas

La reacción de ODS puede ser modelada con una ecuación de pseudoprimer orden. Las reacciones de desulfuración oxidativa de los compuestos azufrados puede representarse como:



Para los cálculos cinéticos partimos de los datos de los cromatogramas. En estos cromatogramas se presentan picos en tiempos específicos de retención para cada molécula presente en la muestra inyectada. El área bajo la curva de estos picos es proporcional a la concentración del compuesto en la muestra. Una vez que se han calculado estas áreas, se toman en cuenta el porcentaje de área reportado por el mismo programa del cromatógrafo.

Cada vez que se preparó mezcla reactiva (para características ver capítulo III) se tomó una muestra para analizar por cromatografía de gases. Los datos obtenidos de los cromatogramas resultantes, sirvieron como referencia del contenido inicial de cada molécula. Para obtener la conversión de DBT's y la producción de sulfonas se emplearon las siguientes fórmulas:

$$\text{Conversión} = 1 - \frac{\text{área de DBT en muestra al tiempo } x}{\text{área de DBT en mezcla reactiva}}$$



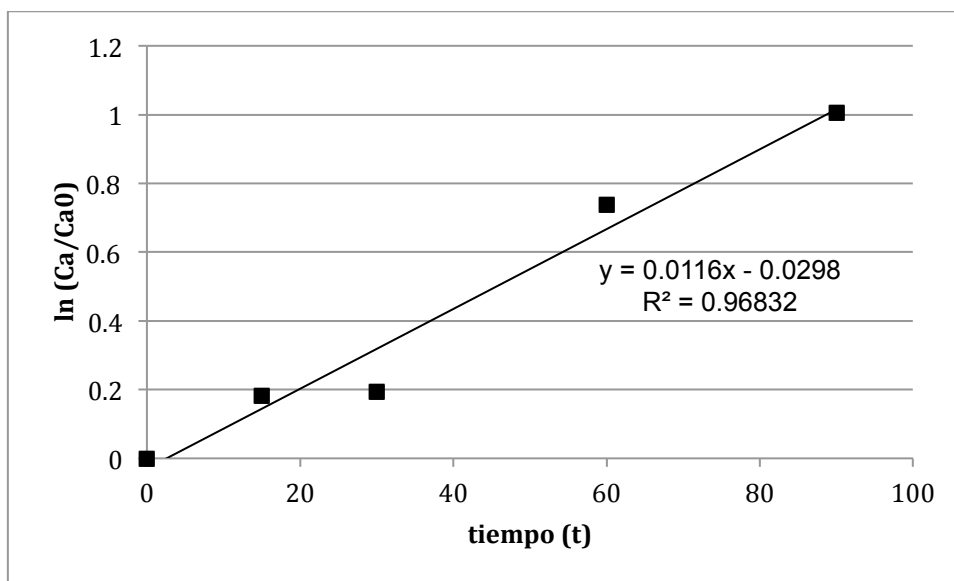
$$\text{Producción} = \frac{\text{área de DBTO}_2 \text{ en muestra al tiempo } x}{\text{área de DBT en mezcla reactiva}}$$

Una vez que tenemos los valores de conversión o producción podemos obtener la concentración de cada una de los compuestos presentes en la reacción siguiendo la siguiente fórmula. La concentración inicial de cada uno de los DBT's se obtuvo dividiendo el peso agregado a la mezcla reactiva (1g) entre el peso moléculas de cada una de las moléculas (DBT=182.26g/mol, 4-DMDBT=198.28 g/mol) y 4,6-DMDBT=212.31 g/mol)

$$\text{Concentración DBT} = C_{\text{inicial DBT}} * (1 - \text{Conversión})$$

$$\text{Concentración DBTO}_2 = C_{\text{inicial DBT}} * \text{Producción}$$

Las constantes catalíticas en las reacciones de primer orden pueden ser calculadas mediante la pendiente una gráfica de $\ln(\text{Ca}/\text{Ca}_0)$ vs tiempo. Donde Ca corresponde a la concentración de reactivo en un tiempo x y Ca_0 representa la concentración inicial del mismo reactivo. Un ejemplo de esta gráfica se presenta en la gráfica 6.1, la cual corresponde a la conversión de DBT con el catalizador V1. En esta gráfica se presentan los puntos experimentales y una regresión lineal, con la cual obtenemos una pendiente que corresponde a la constante catalítica de 0.0116.



Gráfica 6.1. Cálculo de constante catalítica de DBT con el catalizador V1

Una forma de comprobar que el valor numérico de las constantes catalíticas es empleándolas para obtener la conversión a cada tiempo de reacción y comparar la conversión calculada con el valor de conversión experimental. Para esto se necesita obtener la ecuación de rapidez de reacción, como se muestra a continuación.

Tomando como ejemplo la reacción del DBT, la ecuación cinética de la reacción sería:

$$r_{ODS} = k_1 C_{DBT} C_{H_2O_2}^2 - k_{-1} C_{DBTO_2} C_{H_2O}^2$$

Teniendo en cuenta que el peróxido de hidrógeno está en exceso, la temperatura es constante y la reacción es irreversible, podemos decir que la rapidez de reacción sólo va depender de la concentración de molécula azufrada. Entonces la ecuación cinética sería:

$$r_{ODS} = k_1 C_{DBT}$$



Al igualar esta rapidez de reacción con la definición de rapidez de reacción obtenemos:

$$r_{ODS} = k_1 C_{DBT}$$

$$r_{ODS} = -\frac{dC_{DBT}}{dt}$$

$$k_1 C_{DBT} = -\frac{dC_{DBT}}{dt}$$

Donde:

$$C_{DBT} = C_{DBT\text{inicial}}(1 - x)$$

Sustituyendo:

$$k C_{DBT\text{inicial}} (1 - x) = \frac{C_{DBT\text{inicial}} dx}{dt}$$

$$k dt = \frac{C_{DBT\text{inicial}} dx}{C_{DBT\text{inicial}} (1 - x)}$$

$$k dt = \frac{dx}{(1 - x)}$$

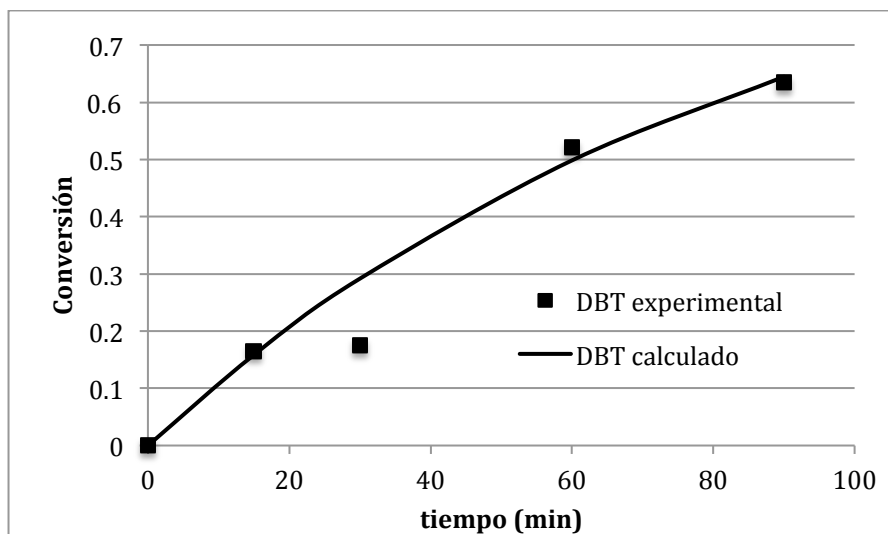
Integrando la ecuación:

$$k \int_0^t dt = \int_0^x \frac{dx}{(1 - x)}$$

$$kt = -\ln(1 - x)$$

$$x = 1 - e^{-kt}$$

Una vez que tenemos la ecuación para calcular la conversión, se elabora una gráfica, como la gráfica 6.2, donde se comparan las conversiones experimentales con las conversiones calculadas a partir de la ecuación cinética.



Gráfica 6.2. Comparación de conversión experimental y calculada.

A lo largo de este trabajo se ha mostrado la tendencia de las constantes de rapidez catalítica ante diversos factores. En esta sección se resumen las condiciones de operación, los catalizadores empleados y los valores numéricos de las constantes de rapidez catalítica, de cada uno de los experimentos realizados.

Tabla 6.1 Pruebas de actividad a presión atmosférica (T=60°C, P=1 atm)

Catalizador	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBTO2	4-MDBTO2	4,6-DMDBTO2
Cs	0.005	0.006	0.002	0.005	0.003	
V1	0.011	0.009	0.003	0.009	0.006	0.003
V3	0.120	0.107	0.070	0.110	0.080	0.045
V5	0.130	0.110	0.085	0.106	0.080	0.060
V7	0.107	0.086	0.065	0.097	0.075	0.060
V10	0.086	0.055	0.033	0.055	0.050	0.040
V15	0.035	0.020	0.010	0.020	0.007	0.007



En la primera sección, compuesta por la tabla 6.1, se muestran las constantes catalíticas para las pruebas de actividad a presión atmosférica, donde se comparó el efecto de la carga de vanadio sobre la actividad catalítica.

En la tabla 6.2, se muestran los resultados del efecto que tiene el estado de oxidación del vanadio sobre la constante catalítica.

Tabla 6.2. Pruebas de actividad con V_2O_5 y V_2O_3 ($T=60^\circ C$, $P=1$ atm)

Catalizador	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBTO2	4-MDBTO2	4,6-DMDBTO2
V1	0.011	0.009	0.003	0.009	0.006	0.003
V1red	0.021	0.012	0.008	0.008	0.011	0.007
V3	0.12	0.107	0.07	0.11	0.08	0.045
V3red	0.129	0.105	0.085	0.120	0.095	0.040
V5	0.130	0.110	0.085	0.106	0.080	0.060
V5red	0.145	0.115	0.095	0.120	0.080	0.075

En la tabla 6.3 y 6.4, se presentan la constantes catalíticas de conversión y producción, respectivamente, para las pruebas a diferentes presiones de CO_2 (12, 24 y 48 atm) . En estas reacciones la temperatura se mantuvo constante a $60^\circ C$.

Tabla 6.3. Constantes catalíticas de conversión a diferentes presiones de CO₂

k cat (1/min)				
Catalizador	Presión (atm)	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
V5	1	0.130	0.110	0.085
	12	0.100	0.060	0.020
	24	0.055	0.017	0.010
	48	0.025	0.009	0.003
V5red	1	0.145	0.115	0.095
	12	0.050	0.028	0.017
	24	0.045	0.020	0.010
	48	0.040	0.022	0.009

Tabla 6.4. Constantes catalíticas de producción a diferentes presiones de CO₂

k cat (1/min)				
Catalizador	Presión (atm)	DBTO2	4-MDBTO2	4,6-DMDBTO2
V5	1	0.106	0.080	0.060
	12	0.010	0.009	0.006
	24	0.009	0.005	0.003
	48	0.005	0.003	0.001
V5red	1	0.120	0.080	0.075
	12	0.050	0.030	0.016
	24	0.045	0.020	0.010
	48	0.035	0.018	0.008



Por último se presentan las tablas 6.5 y 6.6, en las cuales se presentan los valores de las constantes catalíticas de las pruebas a diferentes presiones (12, 24 y 48 atm) de N_2 . Al igual que en las pruebas con CO_2 la temperatura se mantuvo constante en $60^\circ C$.

Tabla 6.5. Constantes catalíticas de conversión a diferentes presiones de N_2

K cat (1/min)				
Catalizador	Presión (atm)	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
V5 red	1	0.145	0.11	0.09
	12	0.12	0.09	0.062
	24	0.125	0.1	0.07
	48	0.135	0.1	0.08

Tabla 6.6. Constantes catalíticas de producción a diferentes presiones de N_2

k cat (1/min)				
Catalizador	Presión (atm)	DBTO2	4-MDBTO2	4,6-DMDBTO2
V5 red	1	0.102	0.08	0.075
	12	0.046	0.036	0.026
	24	0.06	0.048	0.035
	48	0.06	0.048	0.033

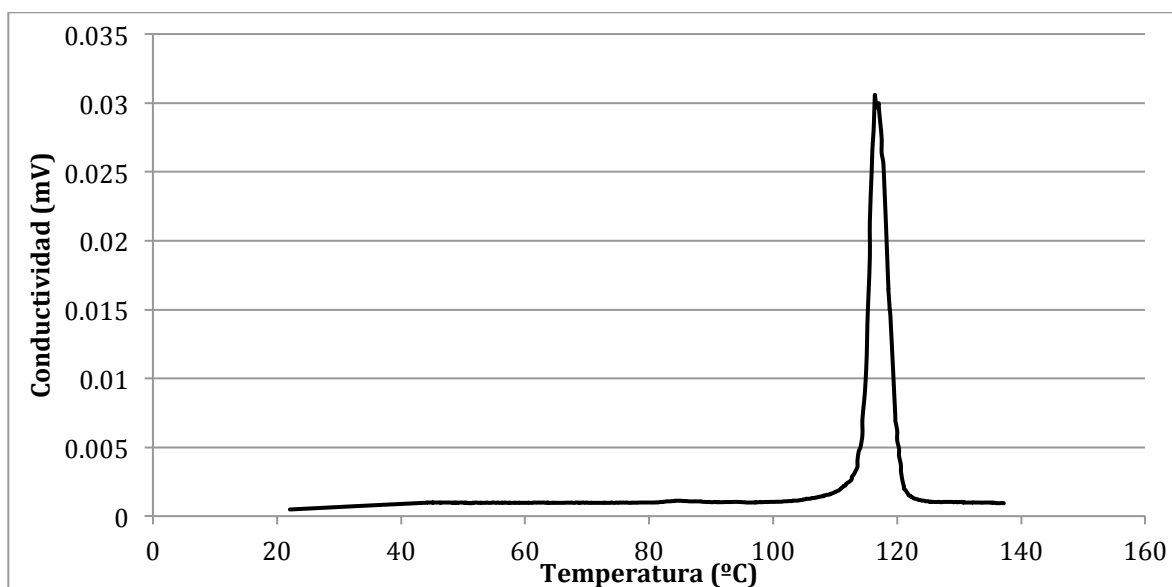
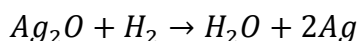
APÉNDICE II . TPR

Para conocer la cantidad de especie reducida en los catalizadores de vanadio se emplea el consumo total de hidrógeno, el cual es representado por el área bajo la curva de las gráficas de TPR.

El primer paso es obtener un factor de reducción, el cual nos ayudará a calcular las moles de hidrógeno consumidas en la reducción del pentóxido de vanadio. Este factor de reducción se calcula con el consumo de hidrógeno de la reducción total de un óxido que sirve como patrón, en este caso óxido de plata.



La reducción del óxido de plata sigue la siguiente reacción y su patrón TPR se presenta en la gráfica 6.3.



Gráfica 6.3 Perfil TPR para óxido de plata.

Uno de los aspectos más importantes dentro de los cálculos de TPR es calcular el área bajo la curva. Existen varios métodos numéricos y físicos para determinar el área bajo una curva. En este caso se utilizó el método del trapecio. Este método consiste en dividir la curva en trapecios y sumar el área de los mismos. Es importante recalcar que el área por debajo de la línea base de la gráfica de TPR debe de restarse.

Una vez que conocemos el área bajo la curva podemos calcular el factor de reducción con la siguiente fórmula.

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



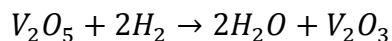
Donde ATPR es el área bajo la curva y las moles de hidrógeno se calculan mediante la relación estequiométrica entre el óxido de plata y el hidrógeno.

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

Ya que hemos calculado el factor de reducción podemos obtener el consumo total de hidrógeno en la reducción del pentóxido de vanadio siguiendo la siguiente fórmula:

$$\text{Mol } H_2 \text{ reales} = F_{red} * ATPR V/C$$

Una vez que hemos calculado el consumo de hidrógeno podemos emplear las relaciones estequiométricas para calcular las moles de pentóxido de vanadio que se han convertido. La reacción de reducción del vanadio se muestra a continuación.



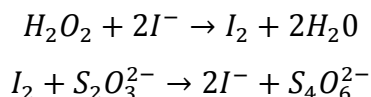


APÉNDICE III. Yodometría

Durante la experimentación se utilizó la yodometría para monitorear la concentración de peróxido de hidrógeno durante la reacción. Esto se hizo con el objetivo de que la reacción no estuviera limitada por reactivos.

A lo largo del texto se ha hablado sobre las desventajas que se presentan al agregar grandes cantidades de peróxido desde el comienzo de la reacción. Esta condición lleva a proponer una relación de oxígeno/azufre de seis, lo cual representa tres veces más de la relación estequiométrica.

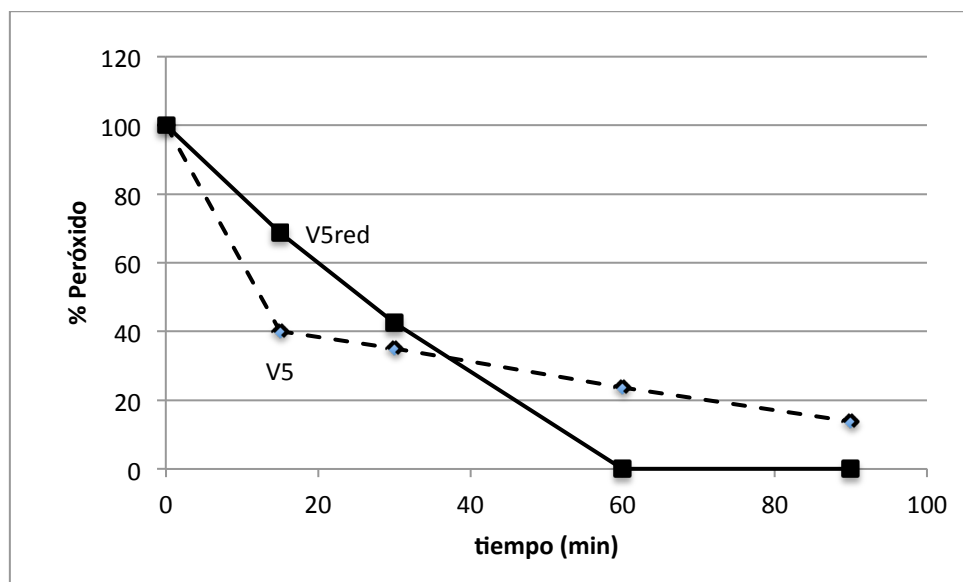
La yodometría consiste en la reacción en medio ácido del peróxido de hidrógeno con una solución de yoduro de potasio. Esta reacción produce yodo, el cual se titula con una solución de tiosulfato de sodio. Estas reacciones se muestran a continuación.



El procedimiento de la yodometría consistía en preparar un matraz con 20 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 20%, 2.5 ml de yoduro de potasio (KI) .24 M, 0.5 ml de muestra obtenida del reactor y unas gotas de molibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) como catalizador. La titulación se llevó a cabo utilizando tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) .013 M y unas gotas de almidón como indicador.

Antes de cada experimento se realizó una yodometría usando 0.5 ml de un blanco. Este blanco fue preparado con 50ml de agua destilada y 0.5 de peróxido de hidrógeno. Cuando la titulación de la muestra durante la reacción nos indicaba que sólo restaba menos del 33% del peróxido agregado originalmente, se agregaron 0.5 ml de peróxido para mantener el exceso del mismo.

Con la información de la titulación del blanco y la titulación de cada una de las muestras fue posible obtener el porcentaje de H_2O_2 remanente en el medio de reacción y se elaboraron gráfica 6.3.



Gráfica 6.4. Cantidad remanente de peróxido de hidrógeno (%).

La gráfica 6.4 nos dan información del avance de la reacción, posibles limitaciones por reactivos en ciertos puntos de la reacción y sirvieron como criterio al momento de calcular las constantes catalíticas.