



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

Estudio de la desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos con catalizadores bimetálicos de W y Mo.

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

Juan Luis Vázquez Mendoza



**Ciudad de México**

**2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor Luis Cedeño Caero

**VOCAL:** Profesor Rodolfo Ruiz Trejo

**SECRETARIO:** Profesora Aida Gutiérrez Alejandre

**1er. SUPLENTE:** Profesora Ileana Rodríguez Castañeda

**2do. SUPLENTE:** Profesor Antonio García Vila

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Unidad de investigación en Catálisis, UNICAT, laboratorio 225, Departamento de ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

Dr. Luis Cedeño Caero

**SUSTENTANTE:**

---

Juan Luis Vázquez Mendoza

# ÍNDICE

---

CAPÍTULO 1: Introducción.....	6
CAPÍTULO 2.- Marco teórico. ....	11
2.1 Contaminación atmosférica. ....	12
2.1.1 Petróleo .....	12
2.1.2 Hidrodesulfuración (HDS). ....	14
2.1.3 Biodesulfuración .....	15
2.1.4 Desulfuración oxidativa (ODS). ....	16
2.1.4.1 Oxidación de los DBT's .....	17
2.1.4.2 Agente oxidante. ....	18
2.1.4.3 Catalizadores. ....	18
2.2 Objetivo del trabajo. ....	26
2.2.1 Objetivos Particulares. ....	26
CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental. ....	27
3.1 Preparación de los catalizadores.....	28
3.2 Pruebas de caracterización y análisis.....	30
3.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR). ....	31
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX). ....	32
3.2.3 Cromatografía de gases.....	33
3.3 Pruebas de actividad.....	35
3.4 Titulación yodométrica.....	36
CAPÍTULO 4 Resultados y discusión.....	37
4.1 Caracterización de los catalizadores. ....	38
4.1.1 Reducción a temperatura programada.....	40
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX). ....	44
4.2 Pruebas de actividad.....	48
4.2.1 Pruebas de actividad de los catalizadores monometálicos a 60°C.....	48
4.2.1.1. Monometálico de tungsteno. ....	49
4.2.1.2. Monometálico de molibdeno. ....	54
4.2.2 Pruebas de actividad de los catalizadores bimetalicos.....	59
4.2.3 Efecto sinérgico entre W y Mo .....	72
4.3 Pruebas de actividad de los catalizadores añejados.....	73
Conclusiones .....	76

## ÍNDICE

---

Referencias .....	78
Apéndices.....	81
Apéndice 1 Titulación yodométrica.....	81
Apéndice 2 Reducción a temperatura programable.....	82
Apéndice 3 Constantes cinéticas para la transformación de los DBT's (ka) y formación de sulfonas (ks). .....	85
Apéndice 4.- Pruebas de envejecimiento. ....	89

---

# CAPÍTULO 1: Introducción

En este capítulo se menciona el panorama que se presenta para la investigación en busca de los catalizadores capaces de remover los compuestos azufrados mediante el proceso de desulfuración oxidativa, para trabajar en conjunto con la hidrodeshulfuración y poder obtener combustibles con menor cantidad de azufre y conseguir disminuir los problemas que esto conlleva.

## Introducción

---

En la actualidad, uno de los grandes problemas a nivel mundial es la contaminación ambiental, porque afecta la calidad del aire y la salud de las personas. Los contaminantes que más afectan son los SOx y NOx provenientes de la combustión parcial de los combustibles en los motores de los vehículos y esto causa que se presenten complicaciones que van desde problemas de visión hasta el aumento de enfermedades pulmonares y corrosión en las estructuras metálicas por la lluvia ácida. Por esta razón se buscan métodos para reducir los compuestos azufrados provenientes de los combustibles y así disminuir las dificultades que generan.

Para mejorar la calidad del aire, es necesario modificar las normas ambientales haciendo que se vuelvan más estrictas con el contenido de compuestos organoazufrados provenientes de los combustibles, actualmente la cantidad de azufre se encuentra entre 150 y 500 ppm, pero las normas a las que se debe sujetar la industria petroquímica en México, (proveedores locales y extranjeros) son la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 y NOM-EM-005-CRE-2015 que establecen que el contenido de azufre en el Diesel no rebase el valor de 15 ppm, mientras que las gasolinas Premium y Magna deben sujetarse a un valor promedio de entre 30ppm y 80ppm respectivamente (NOM-005; NOM-086). Esto con el objetivo de disminuir el nivel de contaminantes provenientes de los combustibles que se vierten sobre la atmósfera.

La hidrodesulfuración (HDS) con la ayuda del hidrógeno, altas presiones (55-170 atm), altas temperaturas (270-400°C) y un catalizador de sulfuros de Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es el proceso más utilizado para disminuir la cantidad de azufre presente en los combustibles. El problema que se presenta por este proceso es que está limitado por los compuestos 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno que son poco reactivos, debido al impedimento estérico. Para disminuir la cantidad de compuestos azufrados provenientes de los combustibles se analiza la desulfuración oxidativa (ODS), la cual es un proceso complementario a la HDS. Se ha observado (Babich 2003), que este proceso en conjunto con la hidrodesulfuración permite que se obtenga diesel con ultra bajo contenido de azufre entre 10 y 15 ppm.

Las ventajas del proceso de la desulfuración oxidativa (ODS) respecto a la hidrodesulfuración, consiste en que no es necesario el uso de hidrógeno

## Introducción

---

además de condiciones no severas de presión y temperatura, ya que en proceso de ODS los compuestos refractarios como el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno se oxidan con facilidad a su sulfona correspondiente.

La ODS en presencia de un disolvente de extracción y con un catalizador sólido, se lleva a cabo en dos pasos consecutivos:

- 1.- Los compuestos de azufre son extraídos.
- 2.- Los compuestos son oxidados a sus correspondientes sulfonas.

Es muy importante contar con un catalizador con alta actividad para la ODS que permita remover el azufre del diesel. Se ha visto (Ismagilov 2011; Anisimov 2009) que algunos óxidos de metales de transición (W, Mo y V), son las fases activas que mejores resultados presentan para la remoción de los compuestos azufrados.

En la presente investigación se realiza la preparación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos de tungsteno y/o molibdeno con diferentes cargas y distintos estados de oxidación para la remoción de azufre proveniente de los combustibles, con el objetivo de conocer cuál es el catalizador más adecuado para la desulfuración oxidativa.

Se realizó la investigación en las referencias específicas sobre la carga óptima de tungsteno y molibdeno para la preparación de los catalizadores y así conocer qué actividad presentan en la remoción de azufre, además se les realizó la reducción a temperatura programada (TPR) para obtener diferentes estado de oxidación de tungsteno y/o molibdeno con la finalidad de poder comparar dicha actividad.

Para conocer qué catalizador es el más adecuado para la remoción de azufre, es necesario modificar algunos aspectos en la preparación para así, estar en condiciones de obtener diferencias en la actividad catalítica, esto se puede realizar mediante el proceso de la calcinación (condiciones estáticas o

## Introducción

---

dinámicas), se ha observado que la adición de un flujo de aire permite una mayor actividad (Rodríguez 2014), obteniendo con ello un mejor catalizador. Otra forma de obtener distintos catalizadores es modificar su grado de reducción, en donde se podrá analizar cómo se modifica la actividad en referencia al estado de oxidación obtenido mediante las especies presentes de W y/o Mo.

Se realizó la comparación entre los catalizadores monometálicos y bimetálicos de tungsteno y/o molibdeno, posteriormente se analizaron los bimetálicos de alta y baja carga de molibdeno, acto seguido se elaboró el cotejo entre el método de calcinación (mufla o calcinador) y finalmente se llevó a cabo el envejecimiento de los mismos.

Para conocer el comportamiento de los catalizadores se les realizó una prueba de actividad catalítica en un reactor por lotes, en donde se tomaron muestras para llevarlas a un cromatógrafo de gases y conocer la concentración de las sulfonas que se producen partiendo de los compuestos dibenzotiofenicos. También se utilizó la titulación yodométrica con el objetivo de conocer la relación de oxígeno-azufre presente en el reactor para cada toma de muestra y con ello saber si el catalizador presentó la actividad adecuada para la remoción de azufre.

Hasta el momento se ha hablado de manera general sobre esta investigación, a continuación se presentan los capítulos posteriores con los temas que se analizarán a lo largo de esta tesis.

En el capítulo dos se menciona el marco teórico de la investigación, en donde se presentan los problemas de contaminación ambiental que se generan por el uso de los combustibles y los riesgos que provocan en el ser humano, actualmente existen alternativas para eliminar los compuestos azufrados presentes en el diesel, entre las cuales destacan la hidrosulfuración, la biodesulfuración y la desulfuración oxidativa, este último método es una alternativa para trabajarla en conjunto con la HDS, en donde es necesario el uso de catalizadores puesto que la fase activa son los óxidos de metales de transición y el uso de un agente oxidante. Para la elaboración de los catalizadores es necesario conocer la manera en la que estos trabajan y las

## Introducción

---

condiciones necesarias para su fabricación además de los procesos que los afectan tales como los venenos y la formación de coque.

En el capítulo tres se hace mención sobre los equipos de caracterización que se utilizaron para la elaboración de la investigación, como el cromatógrafo de gases, el microscopio electrónico de barrido y el equipo para reducción a temperatura programada, los cuales fueron de gran utilidad para caracterizar a los catalizadores y medir el avance de la reacción catalítica, además se describe la preparación de cada catalizador ya sea monometálico o bimetálico y la nomenclatura para identificarlos.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados de todas las pruebas realizadas, desde el área superficial, la reducción a temperatura programada, las pruebas de actividad catalítica, las titulaciones yodométricas, los mapeos obtenidos del SEM y el valor de las constantes cinéticas obtenidas por medio de la reacción, con la finalidad de saber cuál de estos catalizadores es más activo y qué características le permitieron de destacar entre todas las preparaciones realizadas.

En esta investigación se busca obtener catalizadores bimetálicos que presenten alta actividad para la remoción de los compuestos azufrados provenientes de los combustibles fósiles, y así lograr disminuir los problemas ambientales que se han generado en la actualidad.

## **CAPÍTULO 2.- Marco teórico.**

Para comprender esta tesis, es necesario manejar los antecedentes que permiten ver hacia dónde se dirige esta investigación, conocer los problemas ambientales por los cuales se busca la remoción de azufre y de la misma manera analizar el método de preparación de los catalizadores a base de óxidos de W-Mo para la desulfuración oxidativa como una alternativa.

En este capítulo se abordarán los problemas que se generan a partir del uso de los combustibles y su contaminación, además se describirá el proceso de la desulfuración oxidativa y se indicará la función de los catalizadores.

### **2.1 Contaminación atmosférica.**

Cuando la sociedad empezó a producir compuestos y emitirlos a la atmósfera, se pensaba que la naturaleza los convertiría en sustancias inocuas o se diluirían tanto que no generarían alguna amenaza para la vida, y así ocurrió para algunas de ellas. En los años 70's y 80's, algunos compuestos no presentaron cambios al estar en contacto con la luz, agua, aire además de microorganismos (los cuales generalmente degradan muchos compuestos contaminantes). Muchas sustancias se fueron almacenando sin recibir modificación alguna, mientras que algunos compuestos generaron una concentración mayor, otros no fueron capaces de expandirse, esto quiere decir que llegaron a la atmósfera y no se dispersaron, de esta manera la salud de los animales y los seres humanos fue afectada causando incluso la muerte prematura.

El SO<sub>2</sub> que se deposita en la atmósfera es producido por los volcanes y por la descomposición de las plantas, las emisiones de dióxido de azufre se realizan a grandes alturas y en lugares alejados de las zonas con mayor población, por lo cual la concentración que es pequeña equivalente a 1ppm. Actualmente se emite una cantidad considerable de dióxido de azufre a nivel del suelo (Lacasaña 1999), que se ha generado principalmente por la combustión del carbón (contiene entre 1 a 9% de azufre) y la emisión de los combustibles (puede contener centenares de ppm).

Al emitir el dióxido de azufre a la atmósfera, este reacciona con el vapor de agua formando ácido sulfúrico, a su vez, provoca lluvia ácida la cual daña al ser humano provocando quemaduras en la piel, la corrosión tanto de los edificios como de las estructuras metálicas y la pérdida de los cultivos en zonas rurales (Romero 2006), por lo que se busca disminuir el contenido de azufre de los combustibles para que de esta manera se reduzcan los problemas que éste ocasiona al permanecer en la atmósfera.

#### **2.1.1 Petróleo**

La palabra petróleo proviene del latín petroleous, que se deriva de petra "piedra" y oleous "aceite".

## MARCO TEÓRICO

---

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos y diferentes compuestos, pero en mayor proporción se tienen carbono e hidrógeno y en menor proporción oxígeno, nitrógeno y azufre.

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes (Kraus, S)

Cuando se presentan cadenas de carbono, se pueden diferenciar por su formación, si cuentan solo con enlaces C-H y C-C de manera lineal se definen como parafinas, pero en el momento de presentar ramificaciones se conocen como isoparafinas, posteriormente, cuando los carbonos empiezan a presentar ciclos se nombran naftenos y finalmente cuando los compuestos cíclicos pertenecientes al benceno cuentan con dobles ligaduras, se les conoce como aromáticos.

Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, al igual que un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión (IMP 2014).

Una manera de distinguir las diferentes fracciones aunque no sea en su totalidad es por los grados API, que es una medida de densidad la cual es comparada con la densidad del agua. A mayor grado API el petróleo es más ligero, mientras que entre más se acerque a la unidad, será más pesado.

En México existen principalmente 4 tipos de petróleo crudo:

Maya es pesado con una densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

Istmo es ligero con una densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.

Olmecca es súper ligero con una densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

Ku-Maloob-Zaap pesado con una densidad de 12 grados API y 5% de azufre en peso.

Los tipos de crudo que se encuentran en México presentan un alto valor de compuestos azufrados que son emitidos a la atmósfera. Por lo que se está buscando una alternativa para disminuir la concentración de azufre presente en la atmósfera, con el fin de presenciar menos riesgos a la salud y al medio ambiente. Entre los procesos que se utilizan en la actualidad se encuentran: destilación catalítica, adsorción, alquilación y precipitación. Además uno de los métodos más reconocidos es la hidrodesulfuración ya que tiene el mayor tiempo de uso para la remoción de azufre, y es por esta razón que es el proceso más utilizado.

### **2.1.2 Hidrodesulfuración (HDS).**

La hidrodesulfuración es el proceso convencional para remoción de azufre, el cual opera entre 270-400°C y presiones de 55-170 atm. Para este proceso se utilizan catalizadores, usualmente sulfuros de Co-Mo o Ni-Mo soportados en alúmina (Babich 2003), sin embargo para poder llegar a las condiciones que las normas rigen, es necesario llevar este proceso a condiciones más drásticas de temperatura y presión, ya que en la HDS se elimina azufre mediante la formación de ácido sulfhídrico con la ayuda de hidrógeno. Además para esta alternativa es necesario utilizar un reactor con un volumen muy grande, por lo cual se necesitan altos costos de operación. Al propiciar condiciones más elevadas, puede provocar que se lleven a cabo reacciones secundarias como la saturación de olefinas que permite la disminución del octanaje en las gasolinas.

Cuando la estructura de las moléculas proveniente de los combustibles presentan un impedimento estérico, la hidrodesulfuración se ve limitada ya que es muy compleja la remoción del azufre por causa de los radicales sustituidos en las cadenas de carbono, esto ocurre al trabajar con los dibenzotiofenos y los benzotiofenos, pero al trabajar con compuestos como

sulfuros, tiofenos y mercaptanos el azufre es removido con facilidad, lo que implica que entre más grande sea la molécula o presente más ramificaciones, la remoción será más compleja.

Al estar trabajando con condiciones severas de presión y temperatura, la vida del catalizador se ve afectada, lo que puede provocar que reduzca su tiempo de vida o se envenene por la depositación de azufre, coque y otros metales contenidos en el petróleo crudo, específicamente en los poros del mismo, haciendo que permanezcan ahí y por consiguiente disminuya el área de contacto para continuar la reacción, lo que provoca que se vea afectada la actividad y con el paso del tiempo el catalizador ya no realice su función, lo que implica la renovación de éste y a su vez un gasto adicional.

Al igual que la hidrosulfuración otra alternativa que permite la remoción de los compuestos azufrados es la biodesulfuración, en donde es necesario el uso de microorganismos para obtener combustibles más limpios.

### **2.1.3 Biodesulfuración**

La biodesulfuración es otra alternativa para eliminar azufre de los combustibles por métodos biológicos. Los microorganismos logran obtener el azufre mediante sus procesos metabólicos, por lo cual pueden remover el azufre de los compuestos dibenzotiofénicos (DBT's) sin degradar la estructura del anillo. Sin embargo para realizar esto, es necesario proveer al reactor nutrientes y las condiciones óptimas para que los microorganismos maduren y puedan realizar la remoción. Esto implica que sea tardada la degradación de los compuestos azufrados, no obstante existe el riesgo de que las bacterias y los hongos contaminen el proceso.

Existen microorganismos que son capaces de oxidar los compuestos de azufre (Castillo 2014), lo que permite que se puedan eliminar con facilidad. Los hongos pueden transformar los compuestos orgánicos a través de una enzima, entre los hongos más utilizados para la remoción de compuestos azufrados esta *Penicillium notatum* ya que utiliza a los contaminantes (azufre) de los combustibles como fuente de energía para su crecimiento. Otro hongo es *Aspergillus niger* el cual oxida a los sulfuros a su correspondiente sulfona,

lo que permite la desulfuración de los DBT's, es un método lento, ya que para poder remover el azufre es necesario esperar entre 2 a 2.5 semanas para obtener una remoción de azufre del 90%, esto implica que la biodesulfuración no sea el método más adecuado por el tiempo de reacción.

Después de analizar otros métodos (HDS y biodesulfuración), la desulfuración oxidativa es el proceso por el cual se realizó esta investigación y con ello se busca complementar el uso de la hidrodesulfuración.

### **2.1.4 Desulfuración oxidativa (ODS).**

La desulfuración oxidativa mediante el uso de un catalizador de Mo, V y W a condiciones menos severas de temperatura (60°C) y presión atmosférica permite la remoción de compuestos azufrados provenientes del diesel (Ismagilov. 2011; Qian. 2008). La idea principal de utilizar la ODS no es quitar o eliminar la HDS, si no trabajarlas en conjunto para obtener mejores resultados, teniendo el apoyo de ambos métodos se puede conseguir un combustible con menor cantidad de azufre, lo que generaría la disminución de los problemas ambientales y las enfermedades, de la misma manera permite un manejo más sencillo ya que no requiere hidrógeno ni las condiciones drásticas de presión y temperatura para llevarlo a cabo, de esta forma es más económico que el uso de la HDS.

La desulfuración oxidativa permite con mayor facilidad la remoción de compuestos azufrados que se encuentran con mayor impedimento estérico con el uso del catalizador. Esto genera que a los disustituidos se les pueda quitar el azufre, como el 4,6-dimetildibenzotiofeno, el cual por presentar dos metilos hace que sea complejo desalojar a los compuestos azufrados mediante la HDS, pero la ODS lo permite con facilidad, por lo cual, mientras que la hidrodesulfuración remueve compuestos "pequeños" como el DBT, la desulfuración oxidativa permite la remoción de los compuestos más grandes como el 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

El proceso de desulfuración oxidativa se puede realizar en una sola etapa utilizando un sistema de tres fases o en dos etapas, en donde es necesario oxidar a los compuestos azufrados y posteriormente separar las sulfonas

formadas, dichos pasos se pueden realizar de manera simultánea o sucesiva. Para la extracción de los compuestos organoazufrados es necesario un disolvente polar, mientras que para la oxidación es necesario el uso de un agente oxidante que permita la formación de las sulfonas (Ismagilov. 2011) Cuando se realizan simultáneamente al momento que los compuestos se oxidan se van extrayendo, pero cuando se realiza en dos etapas primero se lleva la oxidación de los DBT's en la fase diesel y a continuación se llevan la remoción mediante un disolvente de extracción, que en este caso es el acetonitrilo.

### 2.1.4.1 Oxidación de los DBT's

Para obtener las sulfonas, es necesaria la oxidación de los DBT's, como se observa en la figura 1, esto ocurre mediante la reacción del azufre correspondiente de los DBT'S y el oxígeno del peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno interactúa con los sitios activos del catalizador formando un peroxocomplejo, lo que permite que al incorporar los compuestos azufrados, el oxígeno del peroxocomplejo forme un enlace con el azufre para la formación del sulfoxido y de la misma manera, vuelve a ocurrir la descomposición del  $H_2O_2$  para continuar la reacción, permitiendo con ello, obtener los productos deseados que en este caso son las sulfonas.

El producto intermediario (sulfoxido) es inestable y no se percibe al realizar la reacción, ya que al adicionar un exceso de peróxido de hidrógeno, y por el principio de Le Châtelier, se desplazará a la formación de productos, por ende la obtención de las sulfonas.

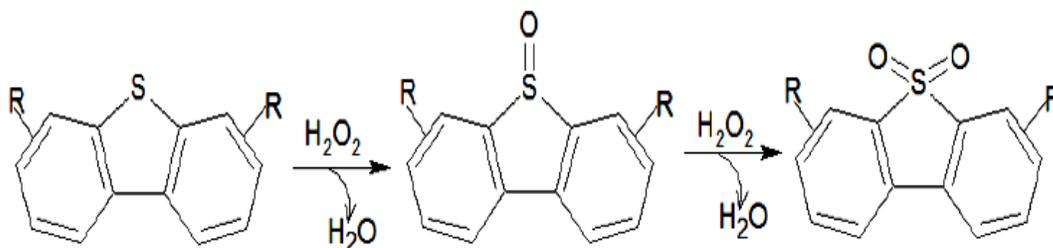


Figura 1.-Formación de sulfonas con peróxido de hidrógeno para ODS.

### 2.1.4.2 Agente oxidante.

El agente oxidante cumple con un factor importante para el desarrollo de la desulfuración oxidativa, esto permite que al llevar a cabo la reacción mediante los DBT's se pueda producir la sulfona, utilizando el oxígeno que se encuentra disponible del  $H_2O_2$  (Ismagilov 2011; Qian 2008). Existen diferentes tipos de agentes oxidantes, pero los más usados son el terbutil hidroperóxido y el peróxido de hidrógeno, en donde se ha observado que este último presenta una mayor reactividad para la desulfuración oxidativa.

### 2.1.4.3 Catalizadores.

Un catalizador es una sustancia que modifica la constante cinética de una reacción, ya sea que aumente su velocidad o la disminuya (inhibidor) para la formación de productos a través de una serie de pasos elementales, en donde el catalizador participa en la reacción, mientras es regenerado a su forma original en el extremo de cada ciclo durante su vida útil. Las reacciones no se ven afectadas por la presencia de los catalizadores, puesto que ésta solo se lleva a cabo con una energía de activación menor a la necesaria y este sale sin presentar algún cambio.

Un catalizador cambia la cinética de la reacción, pero no cambia la termodinámica. (Ertl G. 2008).

Cuando se trabaja en cantidades grandes, se necesita un catalizador que presente resistencia mecánica, térmica, aumento de área superficial y estabilidad (Carballo, 2002). Se busca en muchos casos un soporte que permita darle esas propiedades a la fase activa con el fin de poder modificar la cinética de la reacción, además es necesario su uso para permitir un costo menor ya que se utiliza una menor cantidad de fase activa.

La fase activa se deposita sobre el soporte mojando la superficie, obteniendo una mayor área de contacto, lo cual permitirá que las reacciones se lleven a cabo con mayor facilidad con la finalidad de obtener productos deseados.

## MARCO TEÓRICO

---

En algunas ocasiones es necesaria la adición de un promotor que ayude a mejorar la actividad y/o la selectividad de una reacción, de igual manera estabiliza la relación fase activa-soporte permitiendo una mayor interacción.

Al estar trabajando con los catalizadores, se pueden presentar ciertos conflictos que conllevan a la desactivación del mismo (envenenamiento, coquificación y pérdida de la fase activa) y por ende no pueda realizar las acciones para las que fue requerido.

Cuando el catalizador está en contacto con los reactivos, puede presentarse una molécula que se adsorba con mayor fuerza o de un tamaño muy grande, induciendo que ésta se quede en el poro y por ende disminuya el área de contacto de la fase activa con los reactivos provocando un envenenamiento.

Durante la deshidrogenación, existe la posibilidad de que en la superficie del catalizador se genere coque (formación de carbón), el cual provoca que disminuya el área.

Después de trabajar con el catalizador, es recurrente que exista la pérdida de la fase activa (lixiviación), lo cual provoca la disminución de la carga y por consiguiente un catalizador con menor actividad.

Se realizó la búsqueda de la bibliografía con referencia a la preparación de catalizadores de tungsteno soportados en alúmina para la desulfuración oxidativa (Basaves 2014; Reyes 2014). Además se investigó sobre la carga óptima para la preparación del catalizador, tomando de referencia las condiciones de operación, las cargas y la conversión. La tabla 1 indica las cargas y su relación, las cuales fueron utilizadas para la preparación de los catalizadores de tungsteno.

## MARCO TEÓRICO

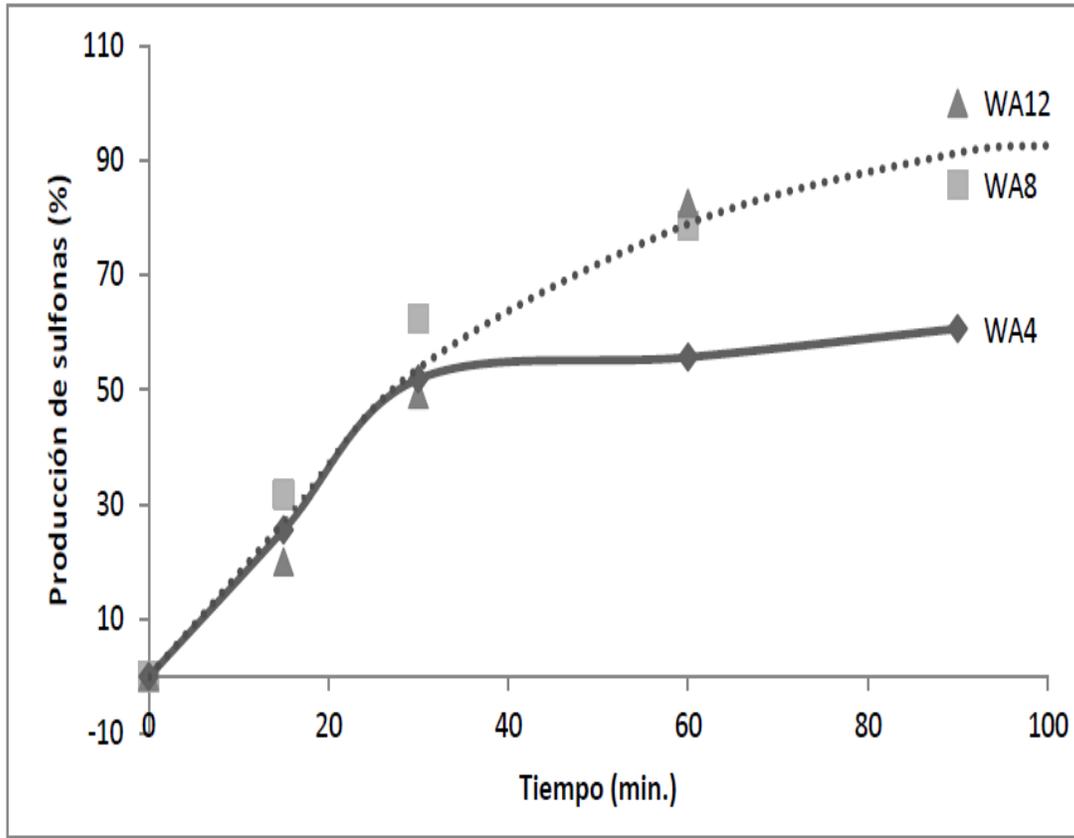
---

Tabla 1.- Cargas de los catalizadores de tungsteno soportados en alúmina en su estado oxidado estudiados previamente

<b>CARGA WO<sub>3</sub> %</b>	<b>CARGA W %</b>	<b>SOPORTE</b>
<b>14.7 (Basaves.2014)</b>	<b>12</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>11.5 (Reyes. 2014)</b>	<b>9.4</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub></b>
<b>11.4 (Reyes. 2014)</b>	<b>9.3</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>9.9 (Basaves.2014)</b>	<b>8</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>8.0 (Reyes. 2014)</b>	<b>6.5</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>5.8 (Reyes. 2014)</b>	<b>4.7</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub></b>
<b>5.0 (Basaves.2014)</b>	<b>4</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>4.0 (Reyes. 2014)</b>	<b>3.2</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>

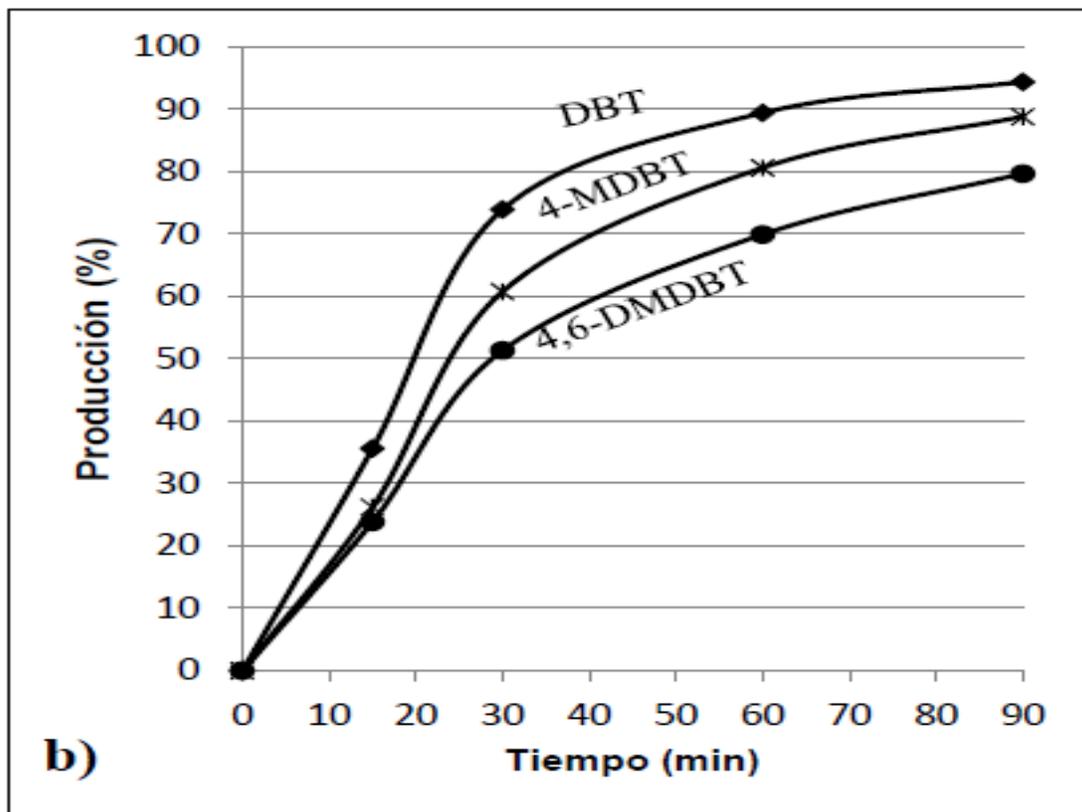
La gráfica 1 indica la producción de sulfonas por los catalizadores de 4, 8 y 12% de WO<sub>3</sub> soportados en alúmina (Reyes 2012), como se puede observar una baja carga de tungsteno (4%), reduce la actividad considerablemente si se compara con las cargas de 8 y 12 %, con esto se busca conocer una carga adecuada que presente una mayor remoción de los compuestos azufrados.

## MARCO TEÓRICO



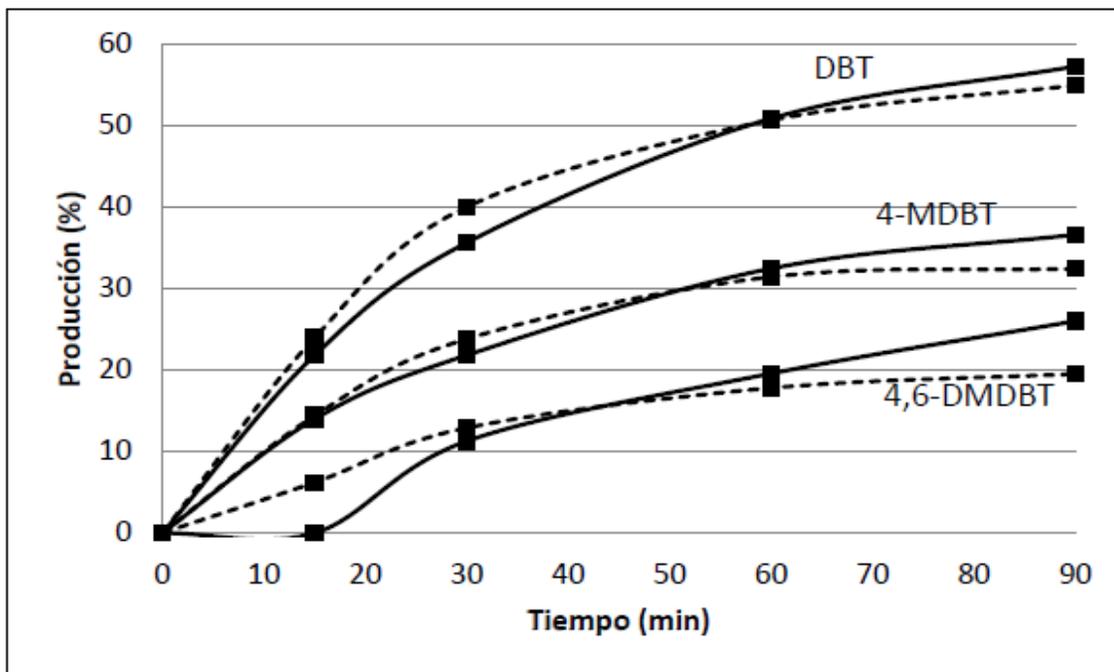
Gráfica 1.- Producción de sulfonas con los catalizadores al 4, 8 y 12% de  $\text{WO}_3$  a  $60^\circ\text{C}$ , presión atmosférica y con una relación de O/S = 6.

La gráfica 2 presenta la producción a sulfonas con el catalizador con 12% W soportado en alúmina. Como se puede observar la actividad de este catalizador es intermedia ya que a los 60 minutos de reacción, ha producido casi el 90% de sulfonas (Basaves 2014).



Gráfica 2.- Producción a sulfonas con el catalizador W12 (Basaves 2014), a 60°C, presión atmosférica y con una relación de O/S = 6.

La gráfica 3 representa la producción sulfona de los catalizadores al 4 y 8%  $WO_3$  oxidados soportados en  $\gamma$ -alúmina, en esta reacción la prueba de actividad se realizó a 30°C. (Santiago 2012)



**Gráfica 3.-** Producción a sulfonas con catalizadores al 4 y 8% de WO<sub>3</sub> (Santiago 2012), a 30°C, presión atmosférica y con una relación de O/S = 6.

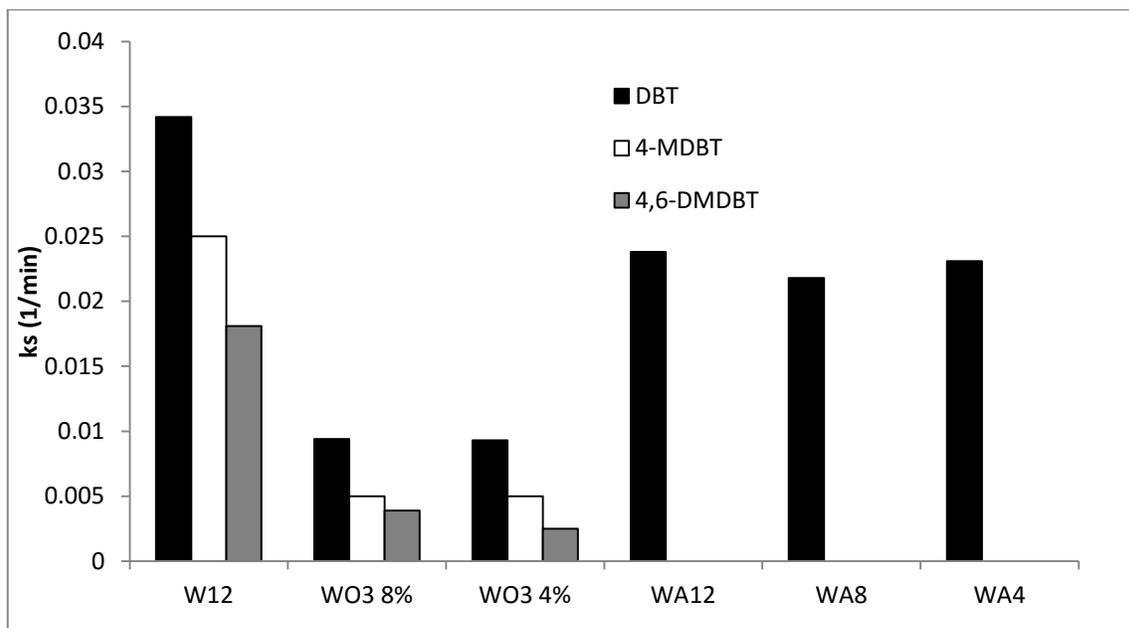
Las gráficas 1-3 indican la producción de sulfonas por el uso de los catalizadores de tungsteno con diferencias entre las cargas, se observa que entre mayor sea la temperatura de reducción, la producción se verá incrementada.

En la gráfica 4 se presentan las constantes cinéticas obtenidas de la evaluación de la actividad de los catalizadores de tungsteno realizados en investigaciones anteriores (Basaves. 2014; Reyes. 2014; Santiago 2012), se puede apreciar que el catalizador W12 (tungsteno al 12% soportado en alúmina) presentó el valor más alto de las constantes cinéticas. Existe una nomenclatura diferente para el catalizador de tungsteno al 12% ya que fueron realizados en distintas investigaciones.

Para un mejor manejo de los datos, se utilizó una nomenclatura diferente para las constantes cinéticas, en el caso particular de los datos experimentales de

## MARCO TEÓRICO

conversión para los DBT's se nombró  $k_a$ , mientras que para los datos de producción de sulfonas es  $k_s$ .



Gráfica 4.- Actividad catalítica expresada como constantes cinéticas ( $k_s$ ) por los catalizadores en investigaciones anteriores a 60°C, presión atmosférica y con una relación de O/S = 6, con excepción de WO3 8% y WO3 4% que fueron a 30°C.

Al analizar las cargas se observó que de 8 a 12% de tungsteno, presentaban una producción de sulfonas entre el 80 y 95% por este motivo se eligió que la carga óptima fuese de 8%.

En este trabajo se busca el comportamiento del catalizador de tungsteno con la adición de molibdeno, con el fin de ver si existe un trabajo en conjunto por ambas fases activas (sinergia), la cual dé como resultado una mayor remoción de los compuestos azufrados provenientes de los combustibles.

Los catalizadores de molibdeno presentaron algunas diferencias en su preparación: Rodríguez (2014) preparó sus catalizadores mediante la disolución de la sal precursora de molibdeno en un medio ácido ( $\text{pH} = 2$ ), la cual impregnó en  $\gamma$ -alúmina por el método de impregnación incipiente. López (2012) preparó sus catalizadores por el método de impregnación por exceso

## MARCO TEÓRICO

de volumen, el soporte utilizado fue esferas de  $\gamma$ -alúmina y finalmente la reducción a temperatura programable hasta 800°C.

Se llevó a cabo la búsqueda sobre la carga óptima de molibdeno, por lo cual se realizó el análisis de investigaciones anteriores. En la tabla 2 se puede apreciar las diferentes cargas estudiadas (Flores 2015, López 2012; Rodríguez 2014; Zavala 2013). Los catalizadores con carga entre 12 y 8% de Mo presentaron mayor actividad, pese a que la manera de preparación fue diferente, algunos catalizadores cambiaron el soporte o modificaron el pH de la solución precursora, con ello se optó por tomar como la carga óptima el 8% de Mo.

Tabla 2.- Cargas de Molibdeno estudiados previamente.

<b>CARGA MoO<sub>3</sub> %</b>	<b>CARGA Mo %</b>	<b>Soporte</b>	<b>Estado oxidado o reducido (°C)</b>
<b>25 (López 2012)</b>	<b>17.6</b>	<b><math>\gamma</math>-Alúmina</b>	<b>Red 800</b>
<b>16.98 (Zavala 2013)</b>	<b>12</b>	<b>Bohemita</b>	<b>Red 900</b>
<b>15 (López 2012)</b>	<b>10.5</b>	<b><math>\gamma</math>-Alúmina</b>	<b>Red 800</b>
<b>12 (Amparan 2012)</b>	<b>8.4</b>	<b><math>\gamma</math>-Alúmina</b>	<b>Red 800</b>
<b>10.33 (Rodríguez 2014)</b>	<b>7.13</b>	<b>Alúmina</b>	<b>Oxidado</b>
<b>8 (Amparan 2012)</b>	<b>5.5</b>	<b><math>\gamma</math>-Alúmina</b>	<b>Red 900</b>
<b>7.32 (Zavala 2013)</b>	<b>5</b>	<b>Bohemita</b>	<b>red 900</b>
<b>5 (López 2012)</b>	<b>3.4</b>	<b><math>\gamma</math>-Alúmina</b>	<b>Red 800</b>
<b>4 (Amparan 2012 )</b>	<b>2.7</b>	<b><math>\gamma</math>-Alúmina</b>	<b>Red 800</b>
<b>2.97 (Flórez 2015)</b>	<b>2</b>	<b><math>\gamma</math>-Alúmina</b>	<b>Oxidado</b>

Las cargas de 8% de tungsteno y 8% de molibdeno permitieron la mayor remoción de los compuestos azufrados presentes en los combustibles, se pretende indagar sobre las condiciones adecuada para la preparación de los catalizadores partiendo de los siguientes objetivos.

### **2.2 Objetivo del trabajo.**

Preparar catalizadores de óxidos de tungsteno y molibdeno con diferente grado de oxidación, impregnados en pseudoboehmita versal 300 para la desulfuración oxidativa.

#### **2.2.1 Objetivos Particulares.**

Evaluar el efecto de la calcinación (durante la preparación) sobre el desempeño de los catalizadores; realizándolo en condiciones estáticas y dinámicas.

Evaluar la actividad de los catalizadores frescos y añejados en la reacción de oxidesulfuración de dibenzotiofenos, para evaluar su estabilidad.

Caracterizar los catalizadores por las técnicas fisicoquímicas de TPR y SEM-EDX y sus propiedades texturales.

## **CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental.**

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización utilizadas para la preparación de los catalizadores y las pruebas de actividad, de la misma manera se muestra la nomenclatura de cada catalizador con el fin de poder identificarlos con claridad.

Para caracterizar a los catalizadores se realizó la reducción a temperatura programada y microscopía electrónica de barrido. Para el análisis de los productos fue necesario el uso de un cromatógrafo de gases y la titulación yodométrica.

### 3.1 Preparación de los catalizadores.

*Se prepararon 8 catalizadores monometálicos y 10 catalizadores bimetálicos.*

Para la preparación de un catalizador sólido es necesario realizar una serie de pasos que permitan que la fase activa se deposite de manera dispersa sobre la superficie del soporte. En la figura 2 se muestra esquemáticamente el procedimiento utilizado para la preparación de los catalizadores y de igual manera se hace un énfasis en el método de calcinación (dinámica o estática) para conocer que característica permite una mayor actividad en la remoción de azufre por ODS.

En este trabajo fue necesario el uso de un precursor de la alúmina (pseudoboehmita versal 300) como soporte para realizar la preparación de los catalizadores, no omitiendo comentar que al momento de la calcinación se forma  $\gamma$ -alúmina.

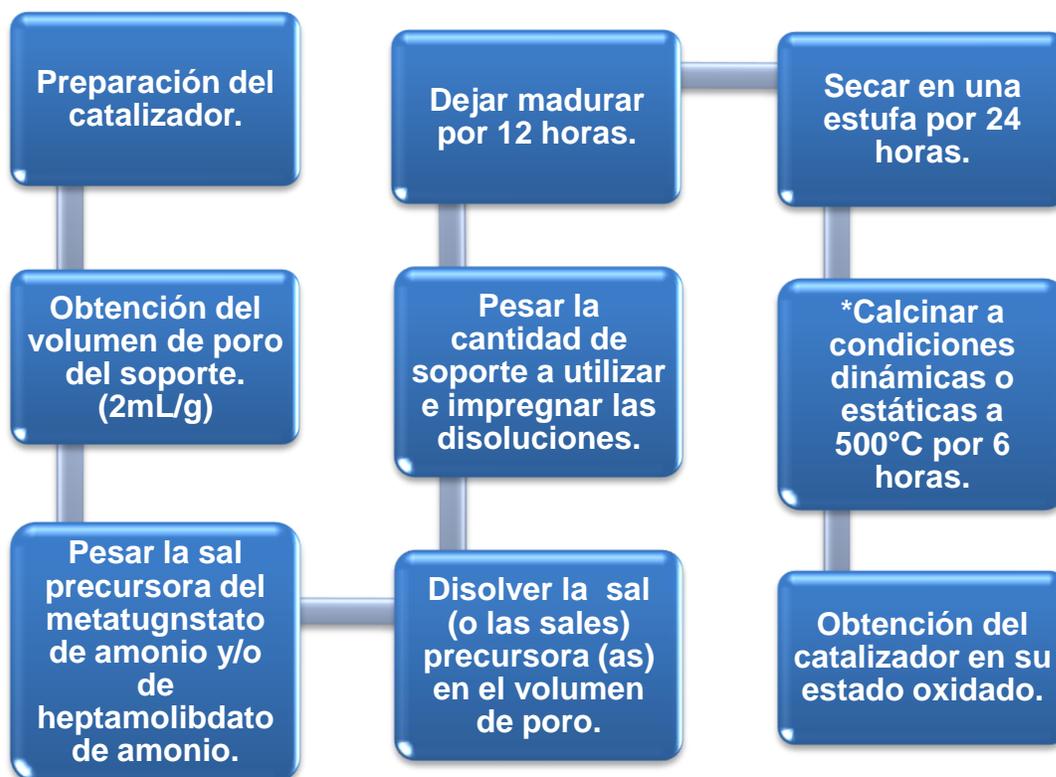


Figura 2.- Diagrama para la preparación de los catalizadores.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

A los catalizadores en su forma oxidada, monometálicos (uno de tungsteno y otro de molibdeno) y bimetálicos (uno con baja carga de molibdeno y dos con alta carga de molibdeno calcinados con flujo y sin flujo de aire) se les realizó reducción a temperatura programada, para obtener catalizadores parcialmente reducidos, lo que implica diferentes grados de oxidación para las especies de W y Mo, con el fin de conocer como se ve modificada la actividad de los mismos al ir cambiando el estado de oxidación de la fase activa.

Se sabe (Amparan y Cedeño 2012) que la actividad de los catalizadores depende de las especies presentes, por esta razón a todos los catalizadores oxidados se les realizó reducción a temperatura programada hasta 1000°C, con el fin de obtener las especies con el estado de oxidación más bajo que se puede llegar (estado metálico) y poder compararlos con sus antecesores (los oxidados).

Al tener los resultados de actividad entre un catalizador oxidado y uno reducido, se observó que la diferencia era considerable, esto provocó una intriga por saber el comportamiento de los catalizadores a diferentes estados de oxidación, lo que implicaría manejar diferentes temperaturas para la reducción de los mismos. En el caso del catalizador de tungsteno la reducción empieza aproximadamente a los 800°C por lo cual se le realizaron dos reducciones más a 870 y 920°C, para el caso de molibdeno se tomaron las temperaturas de 400 y 740°C, para obtener diferentes estados de oxidación de Mo a la temperatura deseada, finalmente los bimetálicos se llevaron a 400 y 800°C para conocer las especies presentes y su interacción al trabajar en conjunto.

En la tabla 3 se presenta la nomenclatura de todos los catalizadores con una carga de 8% de tungsteno, en su estado oxidado y parcialmente reducido. Los bimetálicos contienen 4 y 8% de Molibdeno y se calcinaron en una mufla (m) con atmósfera estática o en un calcinador continuo para obtener una calcinación dinámica (f), finalmente se presentan los catalizadores monometálicos de molibdeno con carga de 4%.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 3.- Nomenclatura, contenido y condiciones de preparación de los catalizadores oxidados y parcialmente reducidos. La carga de W fue constante de 8%.

Catalizador	Carga de Mo (% masa)	Calcinación	Temperatura de reducción (°C)
Wf	-	f	sin red
Wf 1000	-	f	1000
Wf 920	-	f	920
Wf 870	-	f	870
WMo4f	4%	f	sin red
WMo4 f 1000	4%	f	1000
WMo4f 800	4%	f	800
WMo4f 400	4%	f	400
WMo8f	8%	f	sin red
WMo8m	8%	m	sin red
WMo8f 1000	8%	f	1000
WMo8m 1000	8%	m	1000
WMo8f 800	8%	f	800
WMo8m 800	8%	m	800
Mo4f	4%	f	sin red
Mo4f 900	4%	f	900
Mo4f 740	4%	f	740
Mo4f 400	4%	f	400

Los catalizadores fueron denominados de acuerdo al óxido metálico de la fase activa (W y/o Mo), el contenido de Mo (4 u 8), el método de calcinación (f ó m) y en su caso para los catalizadores parcialmente reducidos la temperatura final de reducción. Por ejemplo: WMo8m 1000, es un catalizador bimetálico de W con 8% de Mo, calcinado en la mufla (m) y posteriormente reducido en un TPR hasta 1000 °C.

### 3.2 Pruebas de caracterización y análisis.

### 3.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR).

La técnica de reducción a temperatura programada permite identificar las especies de óxidos metálicos presentes en el catalizador, al igual que la carga de la fase activa que se depositó sobre el soporte. En el apéndice 2 se describe el procedimiento.

Una corriente de un gas inerte y un gas reductor ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) con un flujo de  $23\text{mL}/\text{min}$  atraviesa la muestra que se encuentra depositada en el reactor, la concentración del agente reductor es monitoreada en el efluente del reactor la cual se lleva a una gráfica en función del tiempo, la muestra se somete a un aumento de temperatura de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , partiendo de la temperatura ambiente. El consumo de  $\text{H}_2$  a la salida del reactor se realiza por la ayuda de un detector de conductividad térmica.

En la figura 3 se muestra el TPR utilizado para la reducción de los catalizadores, en donde se puede apreciar el reactor cubierto con un aislante térmico y la computadora en donde se registraba el avance de la reducción.

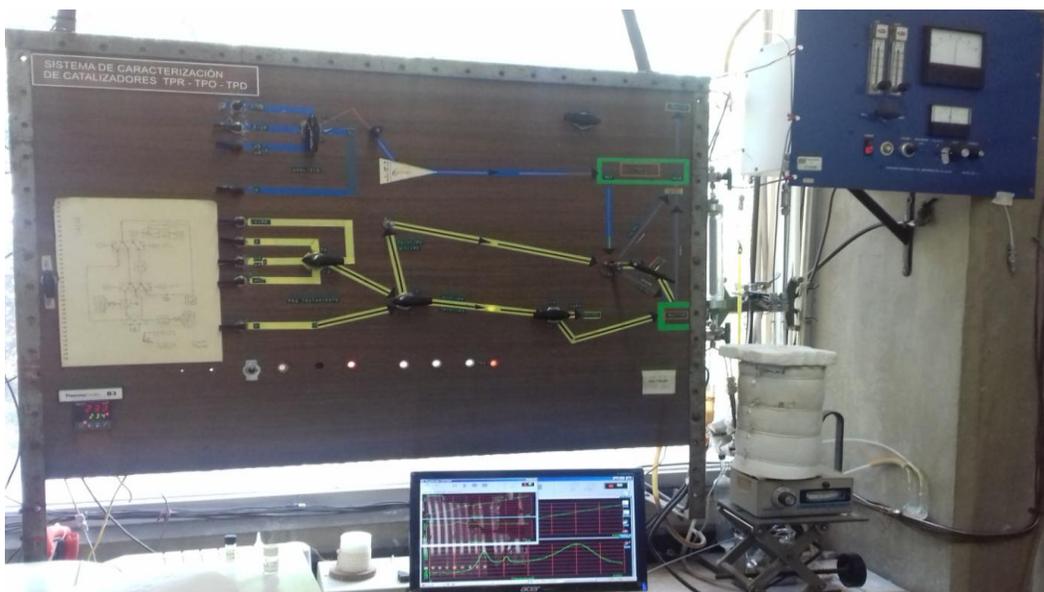


Figura 3.- Equipo de reducción, oxidación y desorción a temperatura programable (TPR, TPO y TPD por sus siglas en inglés).

El método antes descrito permite caracterizar el sistema catalítico, lo cual da a conocer las especies soportadas en función a la temperatura de reducción que se utilice, el estado de oxidación promedio y la carga de la fase activa que se adicionó mediante el área bajo la curva del consumo de H<sub>2</sub>.

### **3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).**

Al obtener los catalizadores de W y/o Mo es necesario conocer un poco más sobre ellos y de esa manera inferir su comportamiento cuando se les realiza las pruebas de actividad, por ello se envían a la microscopía electrónica de barrido.

Un haz de electrones se hace pasar mediante un cañón en una columna de vacío, los cuales van dirigidos a un punto de la muestra, para su analizar. Los electrones con un pequeño ángulo de dispersión interactúan con la superficie y generan una señal que se convierte en una imagen.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite observar las partículas superficiales en el soporte. A través de la dispersión de los electrones, la muestra analizada es captada por un detector que logra crear una imagen sobre la forma y tamaño del caso de estudio. A los catalizadores monometálicos y bimetálicos se les realizó esta prueba con el fin de observar la distribución de la fase activa (W y/o Mo) sobre el soporte y saber si la impregnación fue adecuada en la preparación de cada uno, de la misma manera se puede conocer mediante mapeos la carga que se adicionó al soporte y comparar los cálculos realizados para la formación del catalizador.

En la Figura 4 se presenta el microscopio electrónico de barrido en el cual se realizaron las pruebas para los catalizadores utilizados en esta investigación.



Figura 4.- Microscopio electrónico de barrido.

### 3.2.3 Cromatografía de gases.

Para analizar la reacción en un reactor por lotes, se toman muestras con intervalos de 15, 30, 60 y 90 minutos para llevarlas a un cromatógrafo de gases (GC-FID) HP5890 serie II que consta de un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y una columna PONA de 50m. Cuando las muestras se analizan, se pueden identificar por el tiempo de retención de los compuestos. Al calcular las áreas de los picos obtenidos, se realizó el procesamiento de datos de conversión de DBT's y producción de sulfonas, lo que indica la actividad del catalizador.

La conversión y producción se calcularon a partir de la concentración de dibenzotiofenos y sulfonas obtenidos, en donde:

$DBT_0$  = Concentración de dibenzotiofeno al inicio de la reacción.

$DBT_t$  = Concentración de dibenzotiofeno al tiempo (t)

$DBTO_{2(t)}$  = Concentración de sulfonas obtenidas al tiempo (t)

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

$$\text{Conversión} = \left( \frac{(DBT_0 - DBT_t)}{(DBT_0)} \right) * (100) = x$$

$$\text{Producción} = \left( \frac{DBTO_{2(t)}}{DBT_0} \right) * (100) = x$$

En la figura 5 se presenta el cromatógrafo de gases y la columna de inyección automática utilizados para el análisis de las muestras obtenidas por las pruebas de actividad.



Figura 5.- Cromatógrafo de gases.

### 3.3 Pruebas de actividad.

A los 18 catalizadores (cinco reducidos en su totalidad, cinco oxidados y ocho parcialmente reducidos) se les realizaron pruebas de actividad en un reactor por lotes (un matraz de bola de 3 bocas con chaqueta), usando 50 mL de una mezcla reactiva que se preparó con 1 L de acetonitrilo, 1g de DBT, 1g de 4-MDBT y 1g de 4,6-DMDBT para obtener un total de 605 ppm de azufre, además al reactor se le adicionó 0.5mL de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se dejó a temperatura constante de 60°C y se les añadió 0,1 g de catalizador. Se tomaron muestras a los intervalos 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción para después llevarlas al cromatógrafo y conocer el avance de la reacción, de igual forma se tomaron muestras para realizar la titulación yodométrica. En el caso de los catalizadores calcinados con flujo y sin flujo no fue posible compararlos porque la actividad fue muy alta, a estos se les realizó una prueba de actividad a temperatura de 30°C. En la figura 6 se muestra el reactor por lotes utilizado para la reacción.

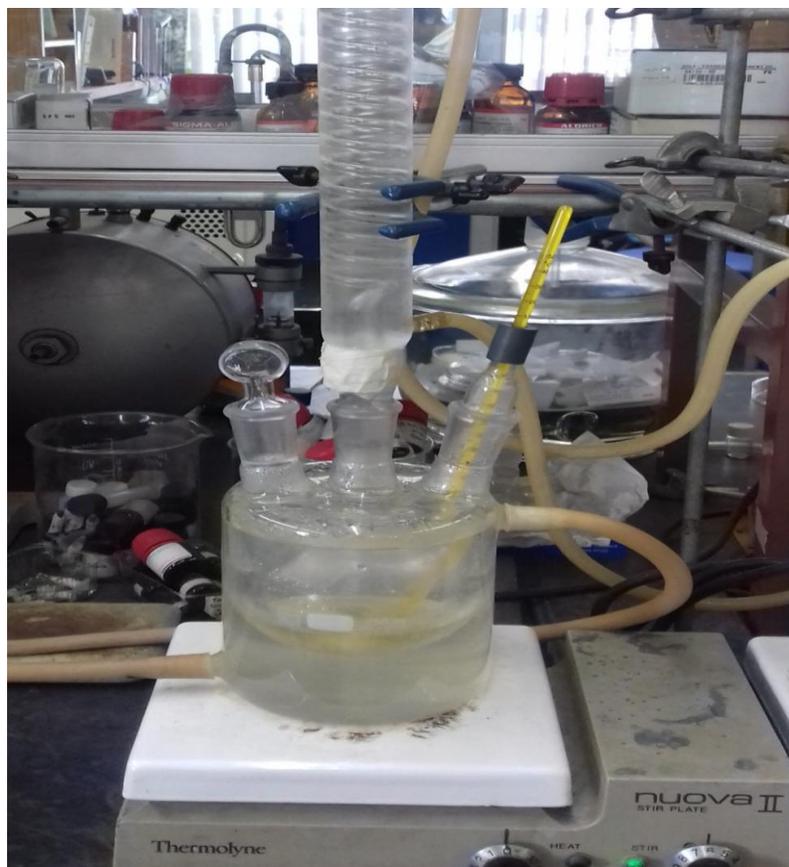


Figura 6.- Equipo en el cual se realizaron las pruebas de actividad (reactor de 3 bocas enchaquetado, termómetro, tubo refrigerante Graham y una parrilla de agitación magnética).

### ***3.4 Titulación yodométrica.***

La titulación yodométrica es una técnica que permite la valoración indirecta del peróxido de hidrógeno. En el apéndice 1 se describe a detalle la técnica. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se añade y una solución que contiene yoduros para la formación de yodo, se valoran con una disolución de tiosulfato de sodio que permite conocer la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que no ha reaccionado, para saber la relación de oxígeno a azufre presente en el reactor.

La formación de sulfonas se lleva a cabo mediante la reacción entre dos moléculas de peróxido de hidrógeno y una de DBT, por lo que la relación estequiométrica es de 2:1.

Para realizar la reacción se agrega un exceso de peróxido de hidrógeno permitiendo con eso favorecer la formación de productos (principio de Le Châtelier). Para cada toma de muestra se analiza la relación de oxígeno a azufre y cuando el valor es cercano a la relación estequiométrica, se adiciona más  $\text{H}_2\text{O}_2$  para mantener el exceso.

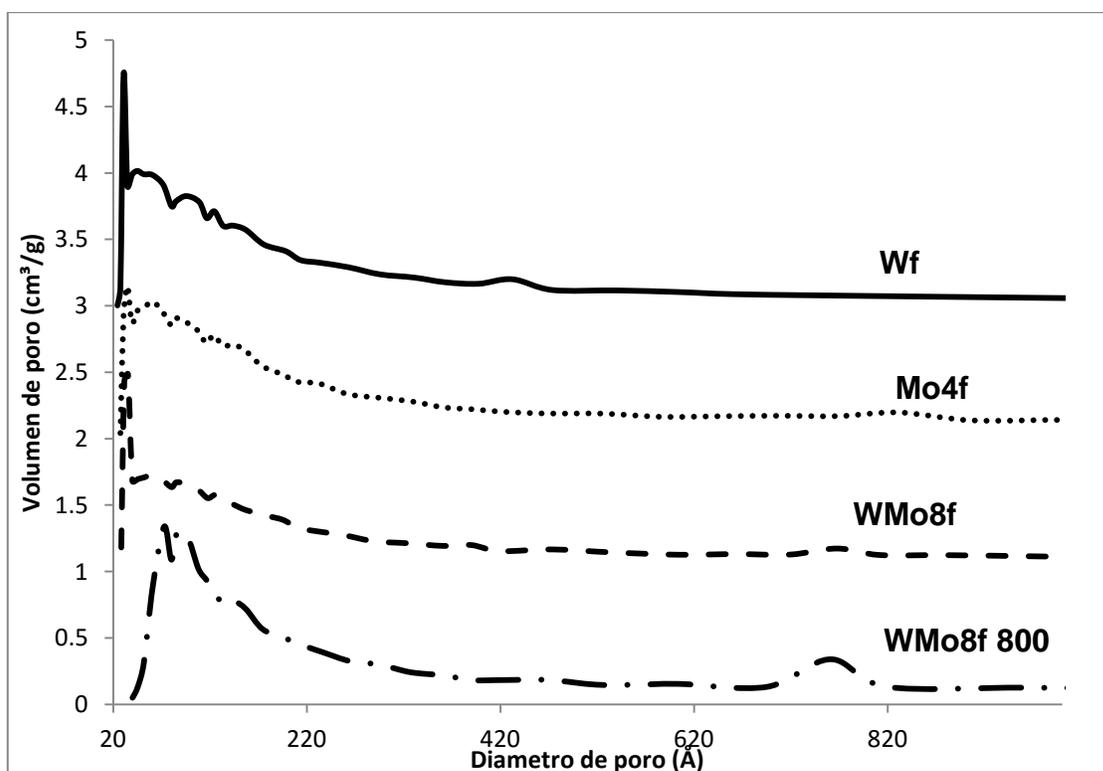
## **CAPÍTULO 4 Resultados y discusión**

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas realizadas además de la caracterización de los catalizadores: propiedades texturales, TPR y SEM-EDX, con el fin de conocer qué características permiten una mayor remoción de compuestos azufrados.

## 4.1 Caracterización de los catalizadores.

Debido a que el soporte utilizado fue la pseudoboehmita versal 300 que al ser calcinada se transforma en  $\gamma$ -alúmina ( $320\text{m}^2/\text{g}$ ), las propiedades texturales de los catalizadores dependen de la interacción entre los precursores de las fases activas y de la alúmina. Por lo que se seleccionaron los catalizadores Wf, Mo4f, WMo8f y WMo8f 800 para la determinación del área superficial, el área de microporos y la superficie mesoporosa.

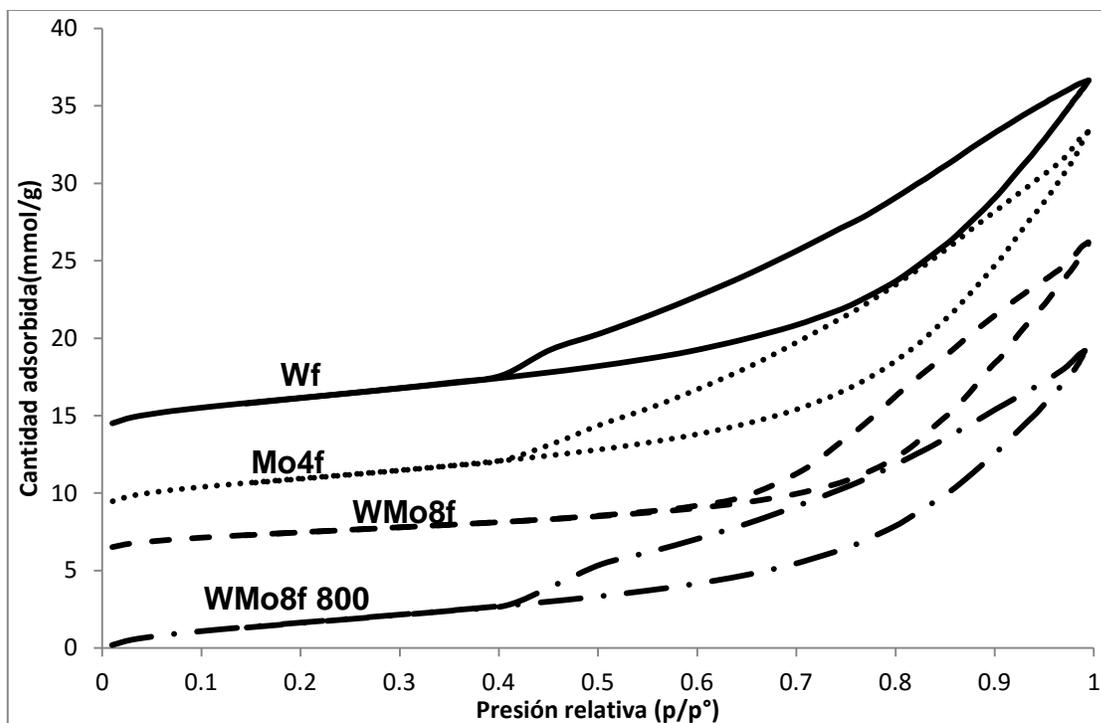
Se seleccionaron a los monometálicos como referencia, al bimetálico con mayor carga de las fases activas y al reducido a  $800^\circ\text{C}$ , que pueden sufrir la mayor afectación en sus propiedades texturales. Como se puede observar en la gráfica 5 los poros que presenta los catalizadores son pequeños, predominantemente menores a  $200\text{ \AA}$  y para WMo8f 800 se obtienen diámetros de poro cerca de  $760\text{ \AA}$ .



Gráfica 5.-Diámetro de poros presentes en los catalizadores de Wf, Mo4f, WMo8f y WMo8f 800.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la gráfica 6 se presenta las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno, donde se puede ver que son de tipo IV (por la definición de isotermas de adsorción de la IUPAC), al igual que presentan histéresis (diferente camino al realizar la adsorción y la desorción), por la forma de la representación corresponde a una H3 ya que no presentan una plataforma de adsorción límite en condiciones cercana a la presión de saturación.



Gráfica 6.- Isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores de Wf, Mo4f, WMo8f y WMo8f 800.

Tabla 4.- Áreas obtenidas al analizar los catalizadores.

Catalizador	Área microporo m <sup>2</sup> /g	Área mesoporosa m <sup>2</sup> /g	Vol. poro cm <sup>3</sup> /g	tipo de isoterma	Histéresis	Prom. poros (A)
<b>Wf</b>	11	323	0.8380	tipo IV	H3	30
<b>Mo4f</b>	36	308	0.8833	tipo IV	H3	34
<b>WMo8f</b>	17	277	0.6992	tipo IV	H3	35
<b>WMo8f 800</b>	24	175	0.7086	tipo IV	H3	96 y 761

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Al observar la tabla 4 se puede apreciar que la adición de W y Mo disminuyó el área mesoporosa, tan es así que el catalizador bimetálico reducido a 800°C, obtuvo una área 102 m<sup>2</sup>/g menor que el catalizador con la misma carga pero en estado oxidado. De la misma manera se observa que existió un reacomodo en la estructura ya que el volumen de poro se ve modificado para cada catalizador, lo que implica que algunas zonas del mismo quedaron descubiertas permitiendo así, un mayor volumen. Finalmente el tamaño de los poros es similar en el caso de los catalizadores oxidados (entre 30 a 35Å), mientras que para el catalizador reducido a 800 presentó poros de 96 y 761 Å, lo que implica que la reducción generó cambios texturales importantes.

### 4.1.1 Reducción a temperatura programada.

Se realizaron reducciones a temperatura programada para obtener trece catalizadores (gráficas 7, 8 y 9), y se determinó la cantidad de hidrógeno necesario para reducirlos, estos son: 3 catalizadores monometálicos de tungsteno, 7 catalizadores bimetálicos de tungsteno-molibdeno y 3 catalizadores de molibdeno. Como se observa en estas gráficas, la reducción de tungsteno se lleva a cabo a una temperatura cercana a 800°C, mientras que para molibdeno sus reducciones se encuentran a 300°C y 700°C.

En la gráfica 7 se muestran las reducciones de los catalizadores monometálicos de tungsteno hasta 870, 920 y 1000°C, y de los bimetálicos de tungsteno con 4% de molibdeno a 400, 800 y 1000°C.

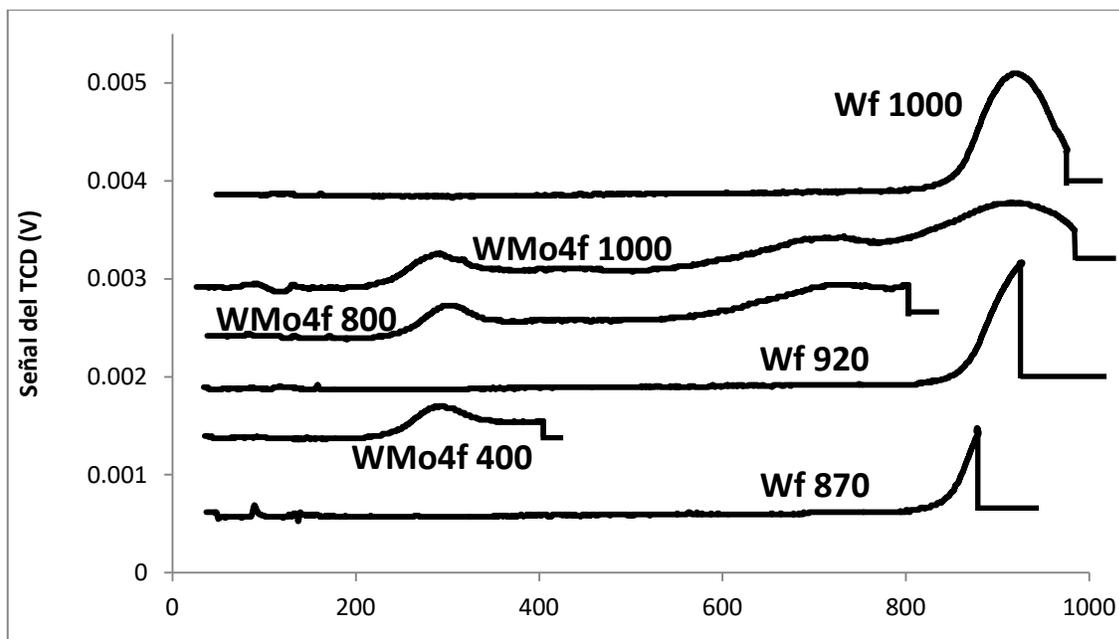
En la gráfica 8 se presentan las reducciones de los catalizadores bimetálicos con 8% de molibdeno, calcinados mediante condiciones estáticas y dinámicas a 800 y 1000°C.

Finalmente en la gráfica 9 se presentan las reducciones del catalizador monometálico de molibdeno a 400, 740 y 900°C.

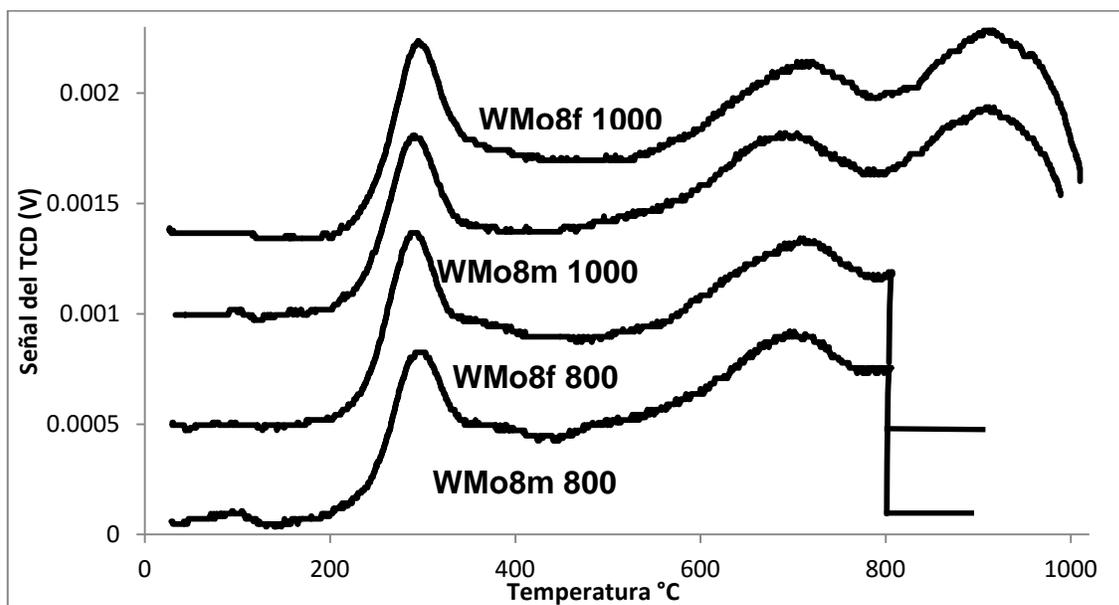
Como se observa en las gráficas, el catalizador de molibdeno presenta dos reducciones, una cerca de los 300°C que corresponde a las especies de Mo<sup>6+</sup> que pasan a Mo<sup>4+</sup> octaédricas, que se encuentran dispersas sin la necesidad

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de formar aglomeraciones, a 700°C aparece un pico asimétrico en donde se encuentran la especies  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  tetraédricas y la segunda reducción de las especies octaédricas que pasan de  $\text{MO}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ , existe un tercer pico entre 350 y 500°C correspondiente a las especies aglomeradas de molibdeno (Amparan 2014).

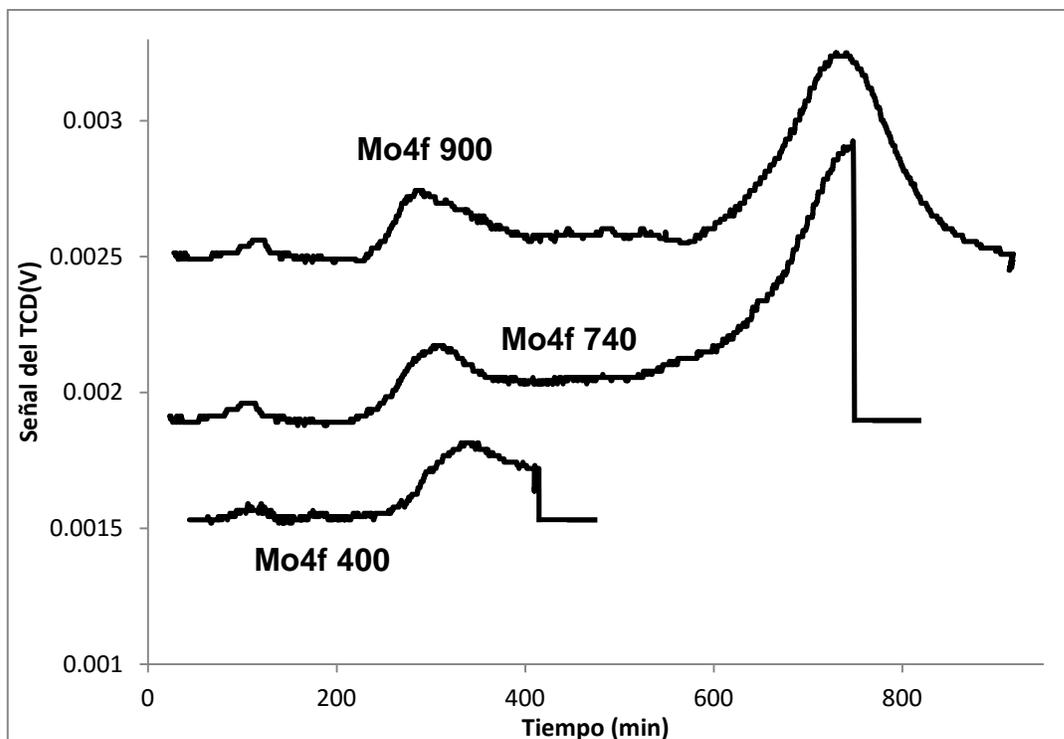


**Gráfica 7.-** TPR de los catalizadores monometálicos de W y las reducciones parciales de WMo4f..



**Gráfica 8.-** TPR de los catalizadores bimetalicos de WMo8 calcinados con flujo (f) y sin flujo de aire (m).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Gráfica 9.-TPR de Mo4f y sus reducciones parciales a 400, 740 y 900°C.

Dependiendo de la carga de molibdeno que se adicione al soporte, esta presentará diferencia en el consumo de hidrógeno al reducir las muestras en el TPR, lo que implica que los picos de las especies octaédricas y tetraédricas presenten un comportamiento distinto. Los picos de molibdeno en la gráfica 8 son más grandes porque la carga que se le adicionó es mayor (8%) que los picos de la gráfica 9 (4%).

El comportamiento de los picos correspondientes a las especies octaédricas y tetraédricas presenta cambios, como ya se comentó son por la diferencia de cargas de la fase activa. Cuando se adiciona una carga menor al 5% de molibdeno, el pico correspondiente a las especies octaédricas es muy pequeño comparándolo con el pico de las especies tetraédricas, cuando los picos presentan un tamaño similar, la carga de molibdeno oscila entre 5 y 9% y finalmente cuando el pico de especies octaédricas es más grande que el segundo pico y a su vez se observa la aparición de un tercer pico entre 350 y 500°C, se está hablando de una carga de molibdeno mayor al 9%.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Después de realizar las reducciones a temperatura programada, se realizaron los cálculos para conocer el consumo teórico de hidrógeno para reducir el tungsteno y el molibdeno, posteriormente por los termogramas se conoció de manera experimental el consumo de hidrógeno y con esto se logró obtener el estado de reducción de cada catalizador al igual que el porcentaje de reducción. De la misma manera teniendo diferentes las especies de W y/o Mo se calculó el estado de oxidación promedio (E.O.P) para conocer qué especie predominaba en la temperatura a la que se sometió para su reducción.

Para conocer la relación de especies tetraédricas y octaédricas referentes de molibdeno, se realizó el cálculo para conocer el consumo de hidrógeno necesario para el primer pico (especies octaédricas de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$ ), posteriormente se hizo lo mismo para el segundo pico (especies tetraédricas de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  y octaédricas de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$ ) y finalmente para ambos picos.

A continuación se buscó una relación de consumo de  $\text{H}_2$  entre las especies octaédricas de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{M}^0$  y la reducción de las especies tetraédricas con el fin de obtener el consumo total del segundo pico y que al relacionarlo con el primer pico se obtuviera todo el hidrógeno consumido por el TPR, finalmente al conocer los picos de molibdeno, se realizó el cálculo para conocer la relación de especies octaédricas y tetraédricas para cada catalizador partiendo de  $\text{Mo}^{4+}$ .

En la tabla 5 se observa la temperatura a la que se sometieron para la reducción a temperatura programada, el estado de oxidación promedio (E.O.P.) y el porcentaje de reducción dependiendo de la especie (W y/o Mo), de igual manera se presenta la relación entre las especies octaédricas y tetraédricas de molibdeno.

La temperatura de reducción de molibdeno de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  en el primer pico es a  $200^\circ\text{C}$  y en el segundo pico es a  $600^\circ\text{C}$ , pero cuando se llega a la temperatura más elevada, las especies octaédricas del segundo pico  $\text{Mo}^{4+}$  continúa reduciéndose hasta llegar a molibdeno metálico lo que permite que exista un estado de oxidación promedio menor a 4+.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.- Resultados cuantitativos obtenidos del TPR.

CATALIZADOR	Mo* (Oh/Th)	E.O.P W	E.O.P Mo	Reducción W (%)	Reducción Mo (%)
Wf 1000	-	0.55	-	90.84	-
Wf 920	-	2.58	-	56.96	-
Wf 870	-	4.56	-	23.92	-
WMo8f 1000	0.75	0.33	3.40	94.48	74.92
WMo8f 800	0.75	6	3.40	0	74.92
WMo8f 400	-	6	5.03	0	32.57
WMo4f 1000	0.3	4.15	3.88	92.44	62.62
WMo4f 800	0.3	6	3.88	0	62.62
Mo4f 900	0.41	-	4.5	-	75.21
Mo4f 740	0.82	-	4.8	-	59.75
Mo4f 400	-	-	5.7	-	15.46

\*Relación entre las especies Mo<sup>4+</sup> octaédricas y Mo<sup>4+</sup> tetraédricas.

Al analizar la reacción de tungsteno con hidrógeno, se conoció el número de moles de hidrógeno que reaccionaron, y así se obtuvo el porcentaje de reducción de tungsteno, que en este caso fue de 90.84%. Además se observó que el uso del TPR llevó al catalizador a un estado parcialmente reducido.

### 4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

Se tomó una muestra de los catalizadores en su estado oxidado, para realizar una prueba SEM la cual permitió conocer la composición elemental presente. Mediante 20 mapeos se conoció la distribución de átomos de tungsteno, molibdeno, aluminio y oxígeno, de esta manera se comparó si la carga fue similar a la que se le adicionó. Al analizar las figuras 7-10 se puede observar que fue adecuada la preparación de los catalizadores porque la fase activa está depositada uniformemente sobre la superficie del soporte, dando una carga promedio de 11.85% de W para el catalizador monometálico, una carga de 7.6% de W y una carga de 4.9% de Mo para el catalizador bimetálico soportado en alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y finalmente 5% de Mo para el monometálico.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

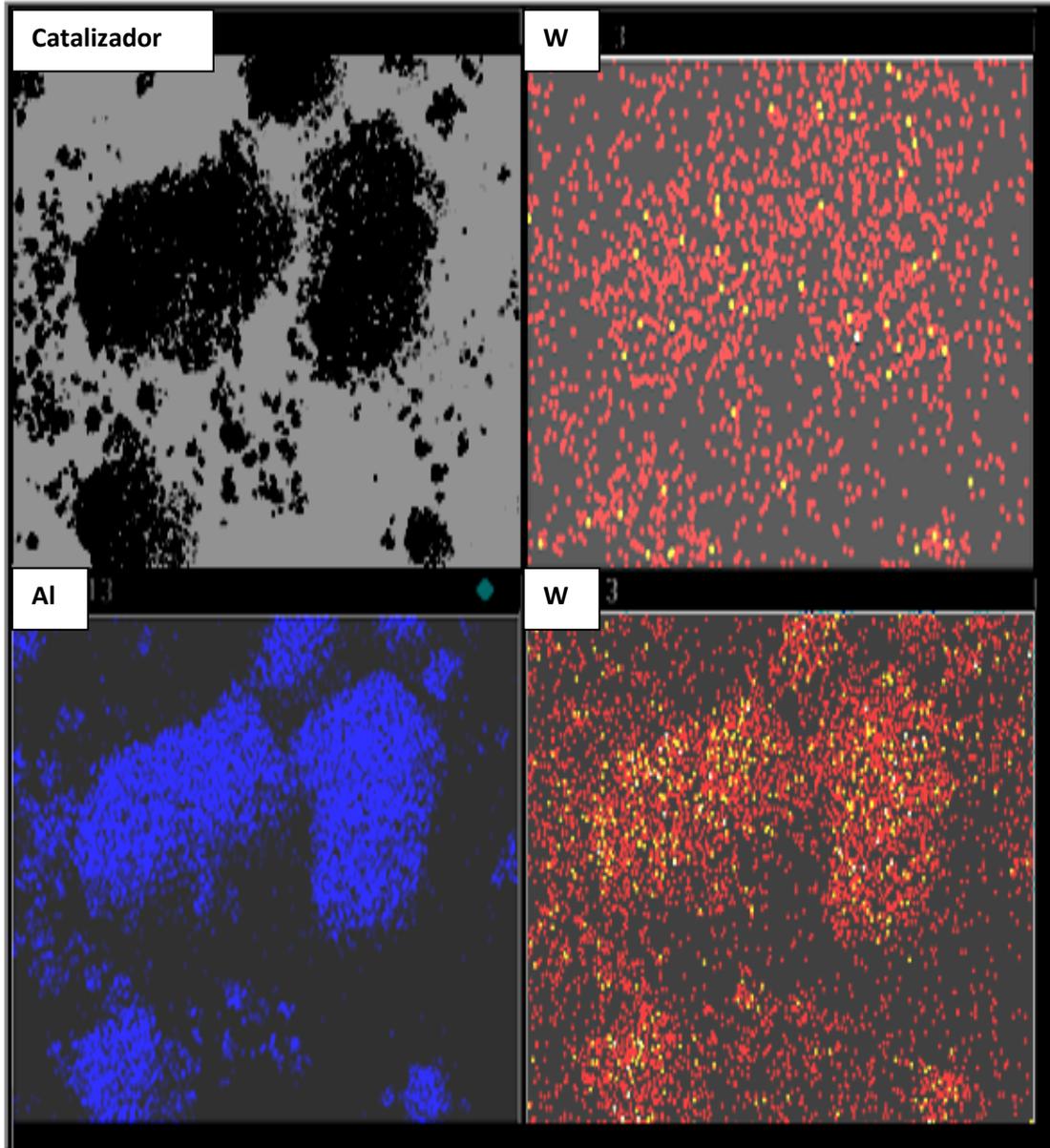


Figura 7.- Análisis elemental del catalizador Wf.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

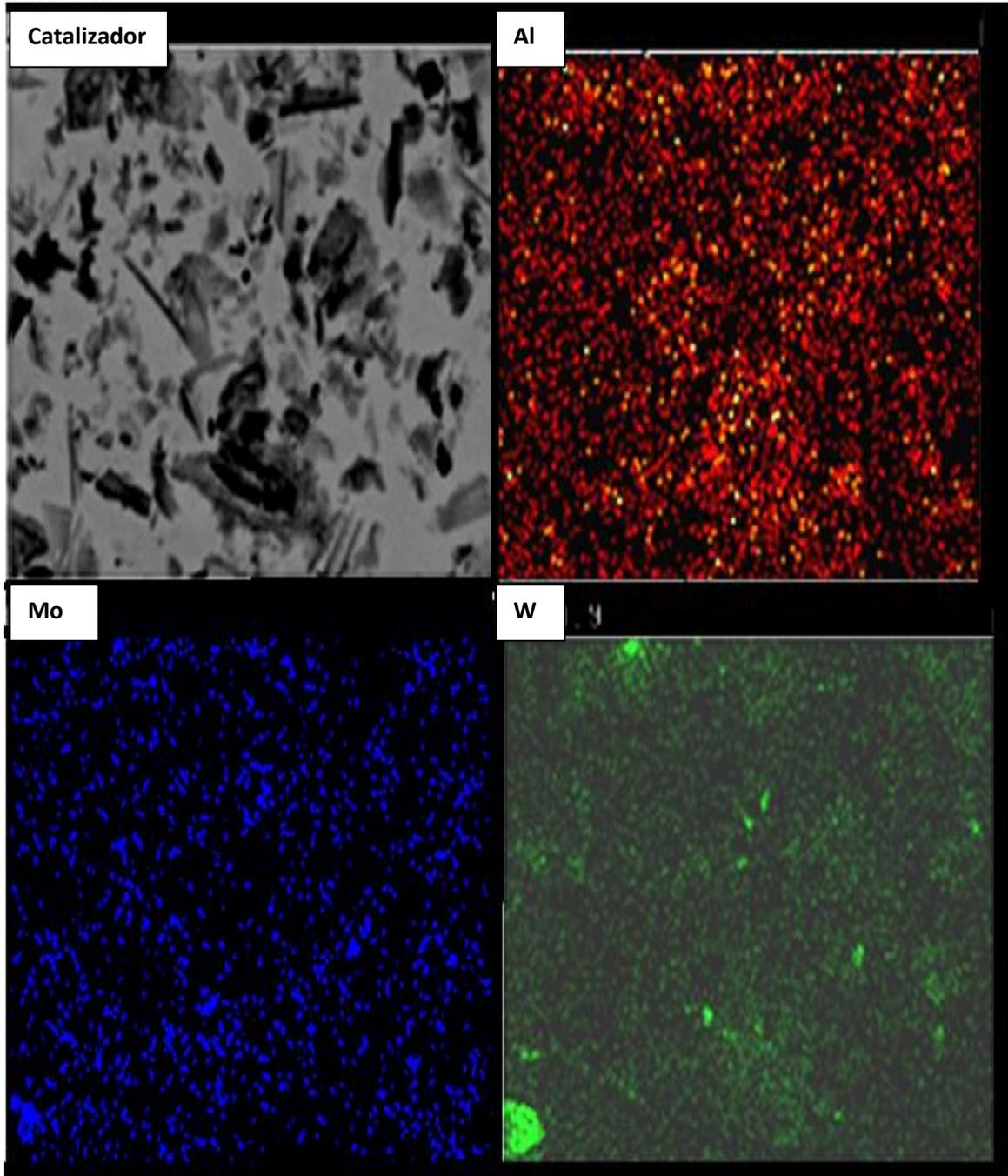


Figura 8.- Análisis elemental del catalizador WMo<sub>4</sub>f.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

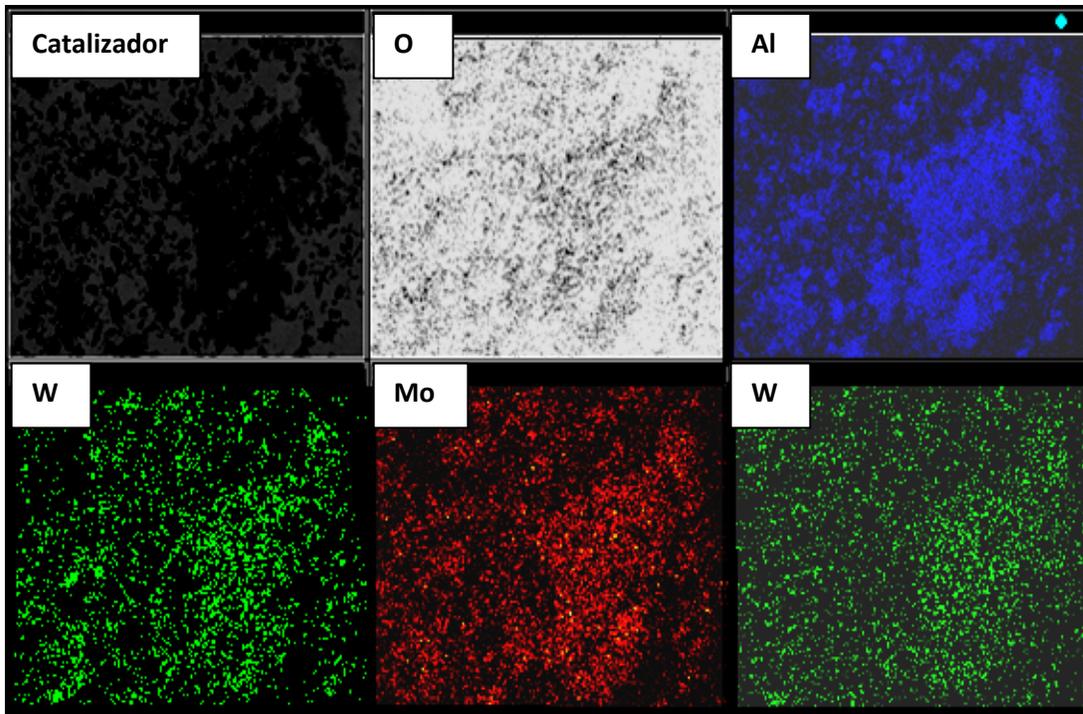


Figura 9.-Análisis elemental de catalizador WMo8f..

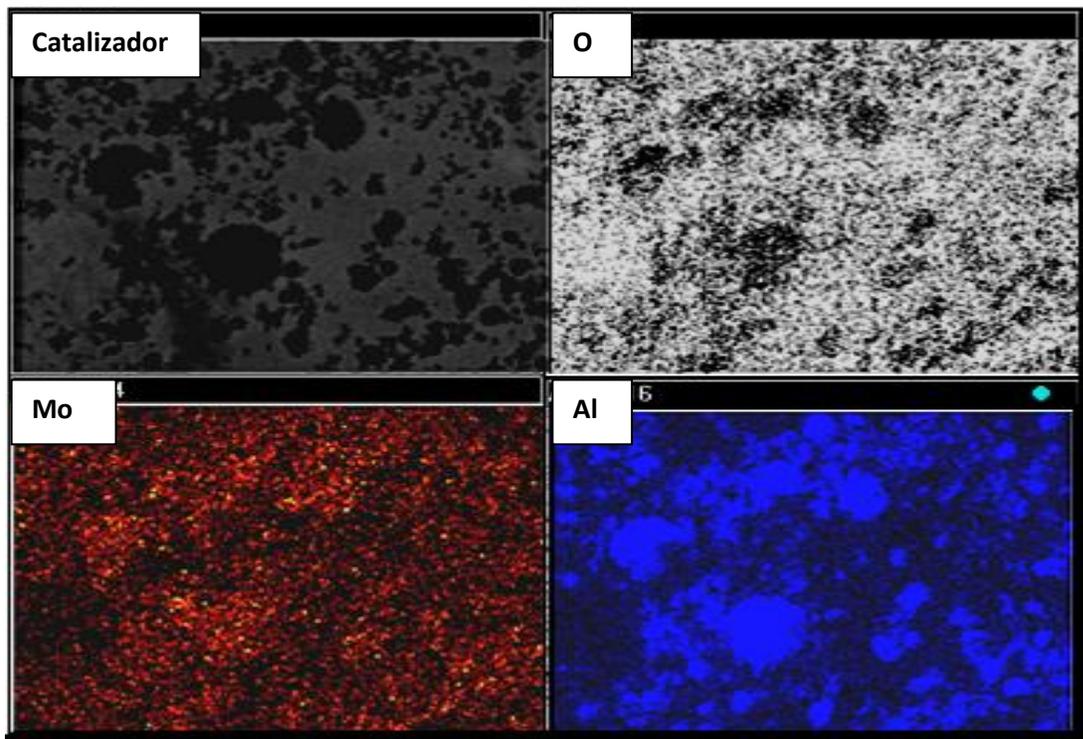


Figura 10.-Análisis elemental del catalizador Mo4f.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 6 presenta los resultados de la adición de la fase activa sobre el soporte, como se observa existieron algunas diferencias entre los valores obtenidos mediante la reducción a temperatura programada (TPR) y la microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) comparándolo con el valor teórico. Se aprecia que en la mayoría de los casos la diferencia fue menor al 10%, lo que hace referencia a la buena preparación de los catalizadores, mientras que en algunos casos, la fase activa no estuvo bien distribuida provocando un aumento en la carga.

Tabla 6.- Cargas de los catalizadores mediante SEM, TPR y el valor teórico.

Catalizador	W			Mo		
	Teórica	TPR	SEM	Teórica	TPR	SEM
Wf	8	7.3	11.58	-	-	-
WMo4f	8	7.6	7.6	4	5.6	4.9
WMo8f	8	7.4	8.17	8	8.1	10.31
Mo4f	-	-	-	4	3.01	5.25

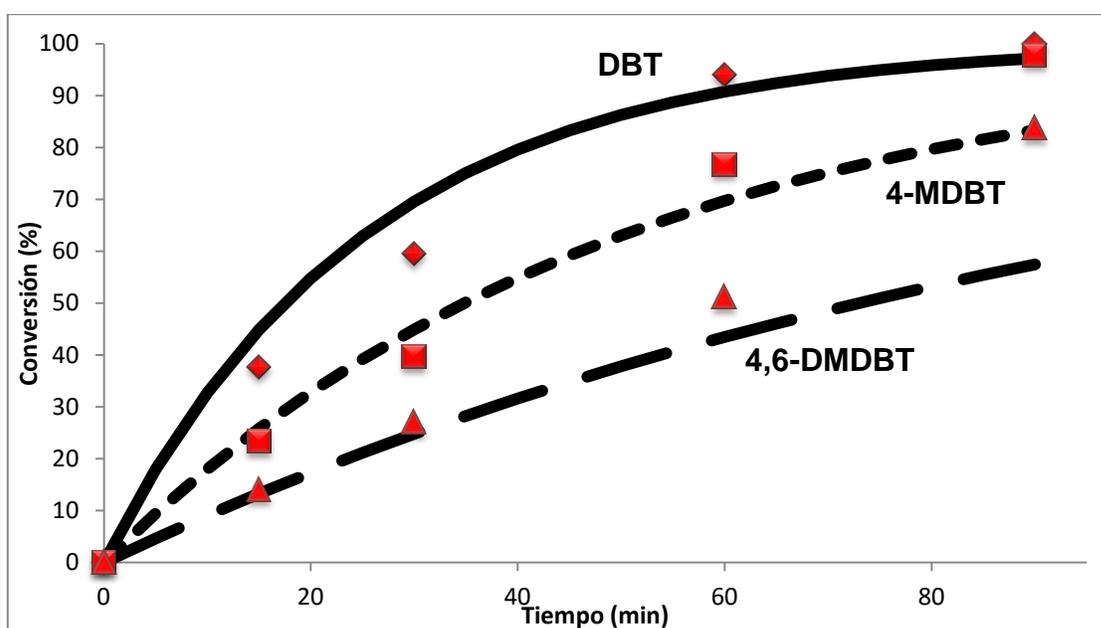
### 4.2 Pruebas de actividad.

Los catalizadores fueron llevados a un reactor por lotes para medir su actividad tomando muestras a diferentes tiempos de reacción y se examinaron los datos obtenidos tanto del cromatógrafo como de la titulación yodométrica. Con los datos obtenidos de conversión y producción se realizaron gráficas para conocer el comportamiento de los catalizadores con respecto al tiempo. Teniendo los resultados se realizó un análisis para conocer las constantes cinéticas lo que permitió compararlos y observar la diferencia de actividad con respecto a la preparación.

#### 4.2.1 Pruebas de actividad de los catalizadores monometálicos a 60°C

### 4.2.1.1. Monometálico de tungsteno.

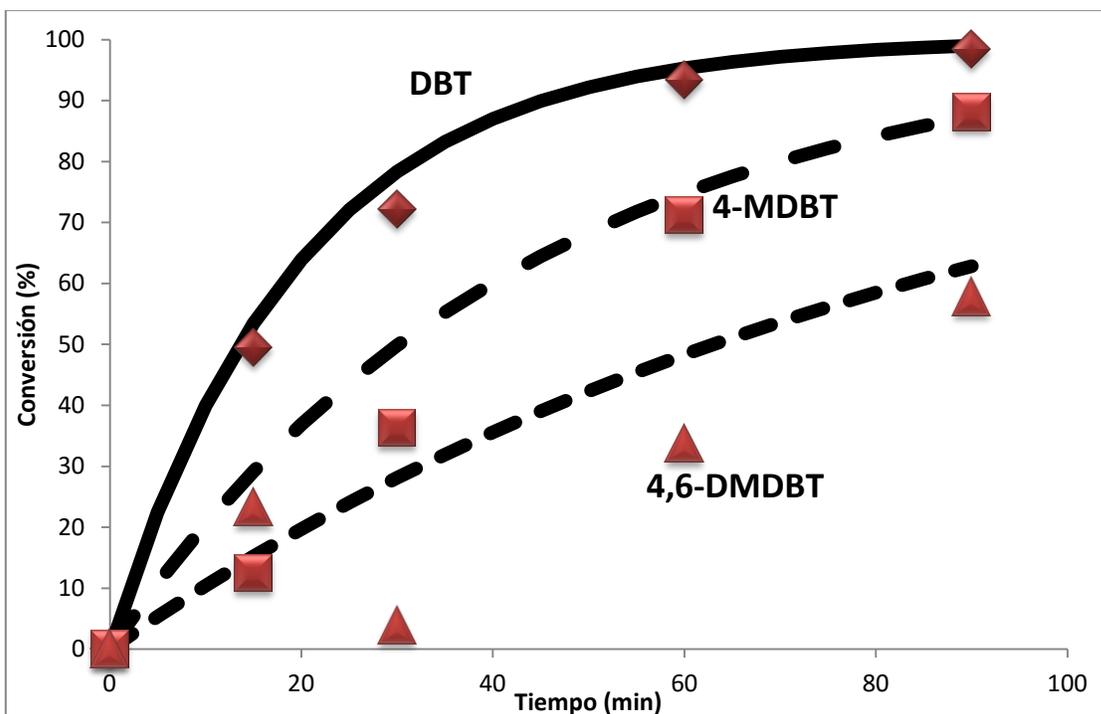
En la gráfica 10 se puede apreciar la actividad del catalizador monometálico de tungsteno reducido a 1000°C, donde se observa que para el DBT y el 4-MDBT su conversión llega al 98 y 95% respectivamente en 90 minutos mientras que el 4,6-DMDBT solo logra llegar al 80%, el comportamiento es similar al compararlo con los resultados en otras investigaciones (Reyes 2014), eso hace notar que la presencia de especies de W en su estado casi reducido, permite una eliminación del 90% de los compuestos azufrados.



Gráfica 10.- Conversión de DBT's con el catalizador monometálico Wf 1000.

En la gráfica 11 se puede apreciar al catalizador con 8% de tungsteno oxidado, el cual presenta una conversión del 100% para el DBT, 90% para el 4-MDBT y 58% para el 4,6-DMDBT, lo que implica que al obtener estados de oxidación de 6<sup>+</sup>, el tungsteno no logra remover todos los compuestos azufrados en el mismo tiempo que los catalizadores reducidos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

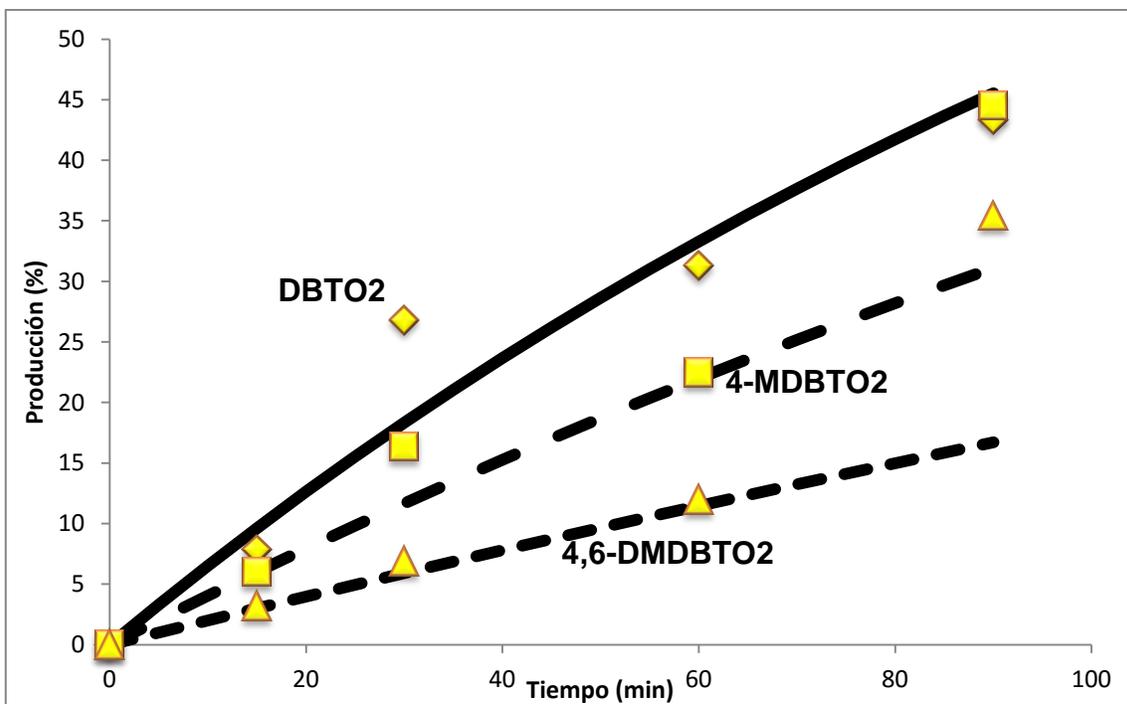


Gráfica 11.-Conversión de DBT's con el catalizador monometálico Wf.

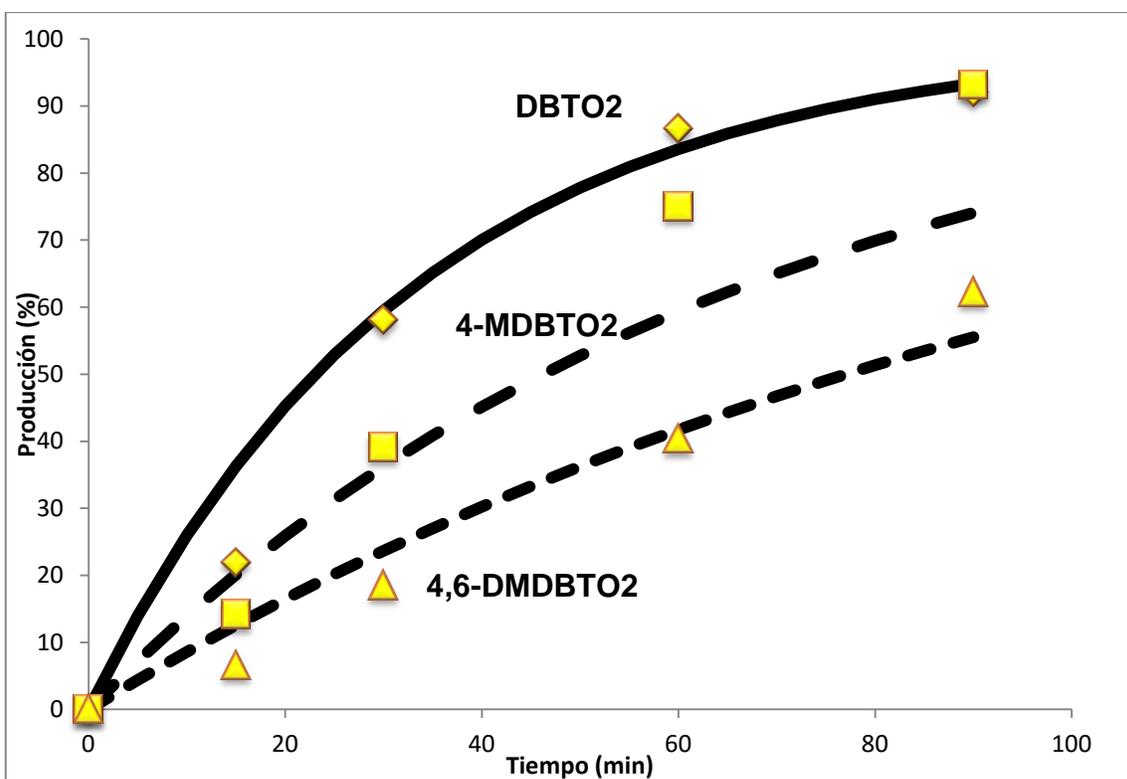
En las gráficas 12 y 13 se presentan los resultados de producción con los catalizadores de tungsteno reducido a 870°C y oxidado. En el caso del reducido se puede apreciar que la formación de sulfonas no es tan alta ya que solo se obtiene un 45% para el DBTO<sub>2</sub> y 4-MDBTO<sub>2</sub> y solo un 34% para el 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>.

Mientras que al trabajar con el catalizador oxidado se puede observar que se obtuvo una producción del 92% para el DBTO<sub>2</sub> y 4-MDBTO<sub>2</sub>, y solo un 60% para el 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Gráfica 12.- Producción de sulfonas con el catalizador monometálico Wf 870.



Gráfica 13.- Producción de sulfonas con el catalizador monometálico Wf.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

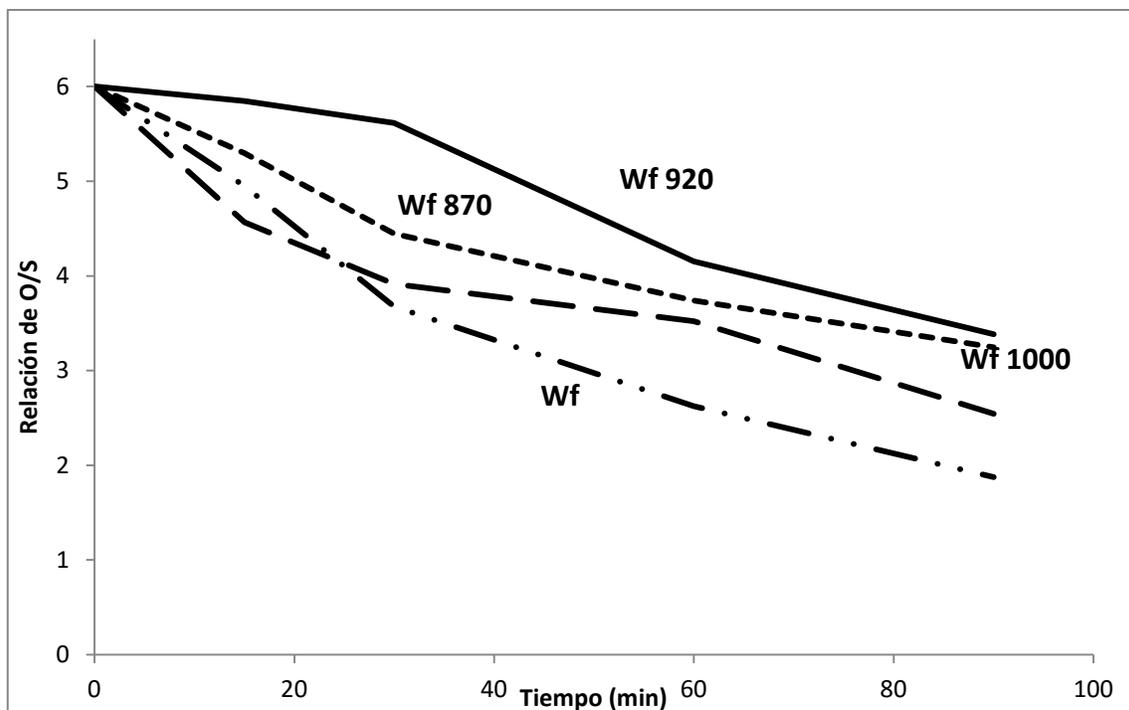
---

Como se observa en las gráficas 10-13 los catalizadores monometálicos de tungsteno permiten la remoción de los compuestos azufrados mediante la desulfuración oxidativa, pero la actividad no es muy alta, ya que es necesario más de 60 minutos de reacción para lograr una conversión y producción del 100%, por lo cual se necesita reducir el tiempo para que la remoción de los compuestos organoazufrados sea eficiente y permita obtener un combustible con bajos niveles de azufre.

Con respecto a las titulaciones yodométricas, se analizó la cantidad de peróxido de hidrógeno que no reaccionó (gráfica 14) y al ver que éste fue disminuyendo, se le atribuyó a la producción de sulfonas y a su vez a la remoción de azufre presente en los DBT's, como se puede observar estos catalizadores presentaron una actividad no muy alta, aunque se consumió gran parte del agente oxidante, ya que el  $H_2O_2$  al entrar en la reacción puede descomponerse para la formación de las sulfonas, pero también existe una descomposición térmica provocando agua. La formación de sulfonas no fue la esperada con respecto a la gráfica 12 ya que éstas no presentaron una buena producción de sulfonas.

En la gráfica 14 se observa la relación de oxígeno-azufre, para las pruebas de actividad de los catalizadores monometálicos de tungsteno con diferente estado de oxidación, como se puede apreciar los catalizadores Wf y Wf 1000 consumieron una mayor cantidad de peróxido de hidrógeno, lo que implica que el  $H_2O_2$  logró descomponerse, ya sea para la formación de sulfonas o preferentemente para la producción de agua.

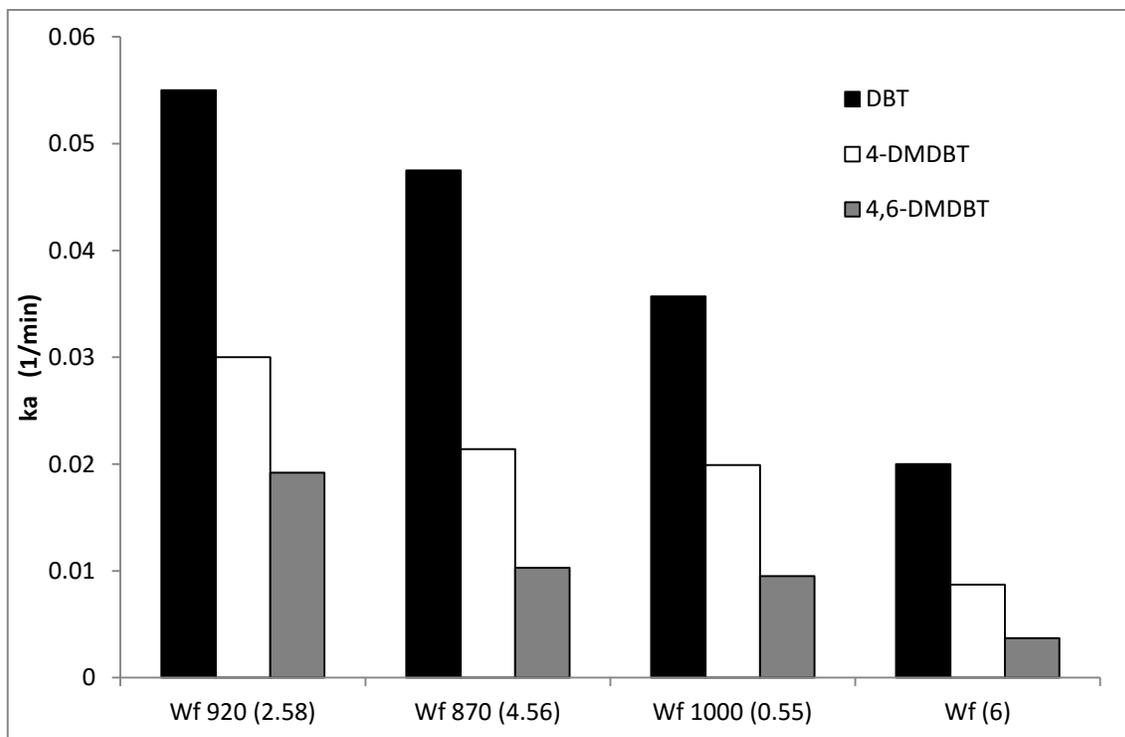
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Gráfica 14.-Relación de oxígeno/azufre correspondiente al avance de la reacción con los catalizadores de tungsteno.

En la gráfica 15 se presenta la actividad de los catalizadores monometálicos de tungsteno con diferentes temperaturas de reducción (870, 920 y 1000°C) y el catalizador oxidado expresadas como constantes cinéticas de pseudoprimer orden para la conversión de los DBT's ( $k_a$ ). En el apéndice 3 se presentan todos los valores cinéticos obtenidos. Con respecto al estado de oxidación promedio, como se puede observar la actividad disminuye considerablemente para el catalizador monometálico oxidado, mientras que el catalizador Wf 920 presenta la mayor actividad, por lo que los catalizadores de tungsteno con estado de oxidación promedio entre 2 y 3 presentan una mayor producción de sulfonas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



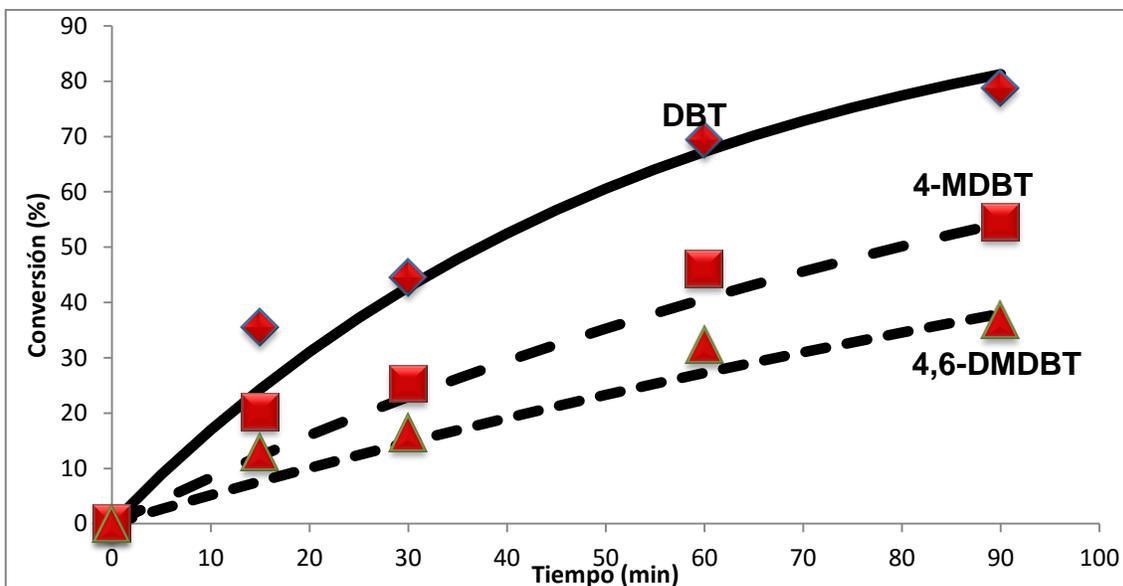
Gráfica 15.- Actividad catalítica expresada como constante cinética ( $k_a$ ) con los catalizadores monometálicos de tungsteno, entre paréntesis el estado de reducción promedio (E.O.P.)

### 4.2.1.2. Monometálico de molibdeno.

Para poder comparar la actividad de los catalizadores bimetálicos, es necesario realizar un catalizador monometálico de molibdeno de referencia, con esto se pueden obtener más herramientas para comprender el comportamiento de los bimetálicos y saber si existe sinergia cuando el tungsteno y molibdeno trabajan en conjunto.

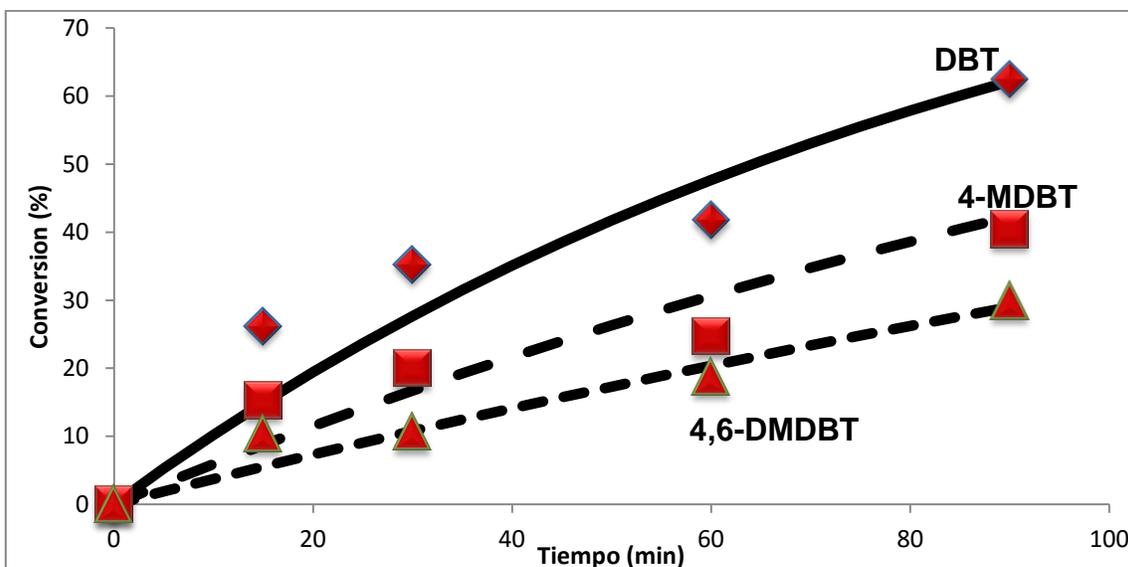
En la gráfica 16 se presenta la actividad de un catalizador con 4% de molibdeno reducido a 900°C, como se observa, sólo se logró obtener una conversión de 78% para el DBT, 54% para el 4-MDBT y finalmente 35% para el 4,6-DMDBT.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Gráfica 16.- Conversión de DBT's con el catalizador monometálico Mo4f 900 con un E.O.P de 4.5.

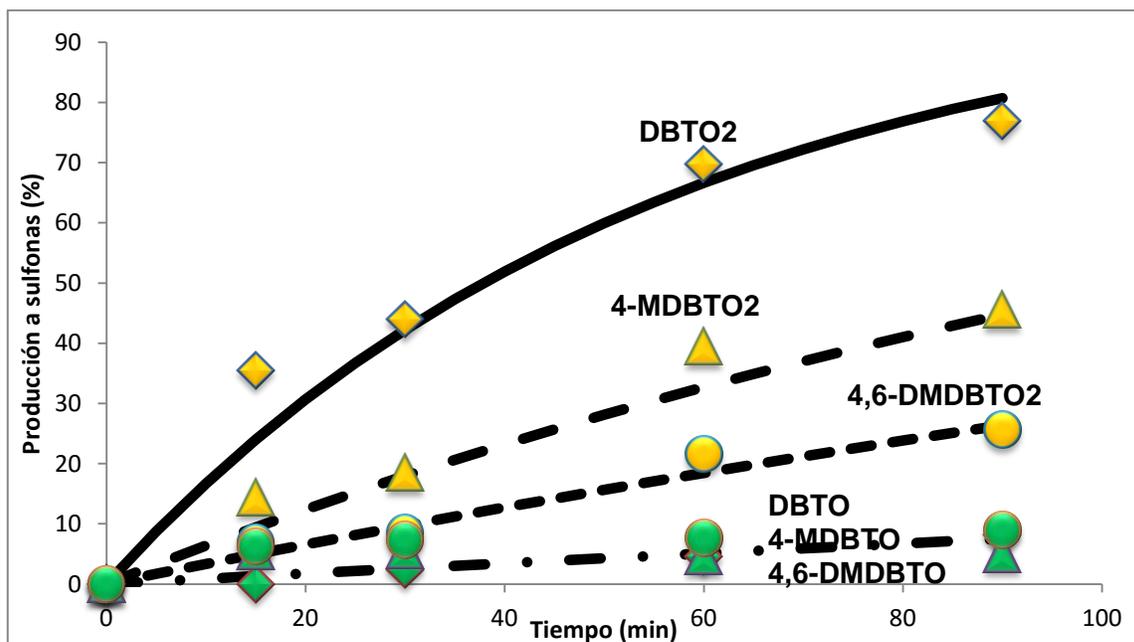
En la gráfica 17 se tiene un catalizador con 4% de molibdeno reducido a 400°C, como se observa la conversión obtenida fue de 63% para el DBT, 40% para el 4-MDBT y 31% para el 4,6-DMDBT. Al comparar las gráficas 16 y 17 las especies de Mo con un E.O.P de 4.5 lograron mayor remoción de los compuestos azufrados que las especies de Mo parcialmente reducido con un E.O.P. de 5.7, lo cual hace que las especies reducidas presenten mayor actividad catalítica.



Gráfica 17.- Conversión de DBT's con el catalizador monometálico Mo4f 400 con un E.O.P de 5.7

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

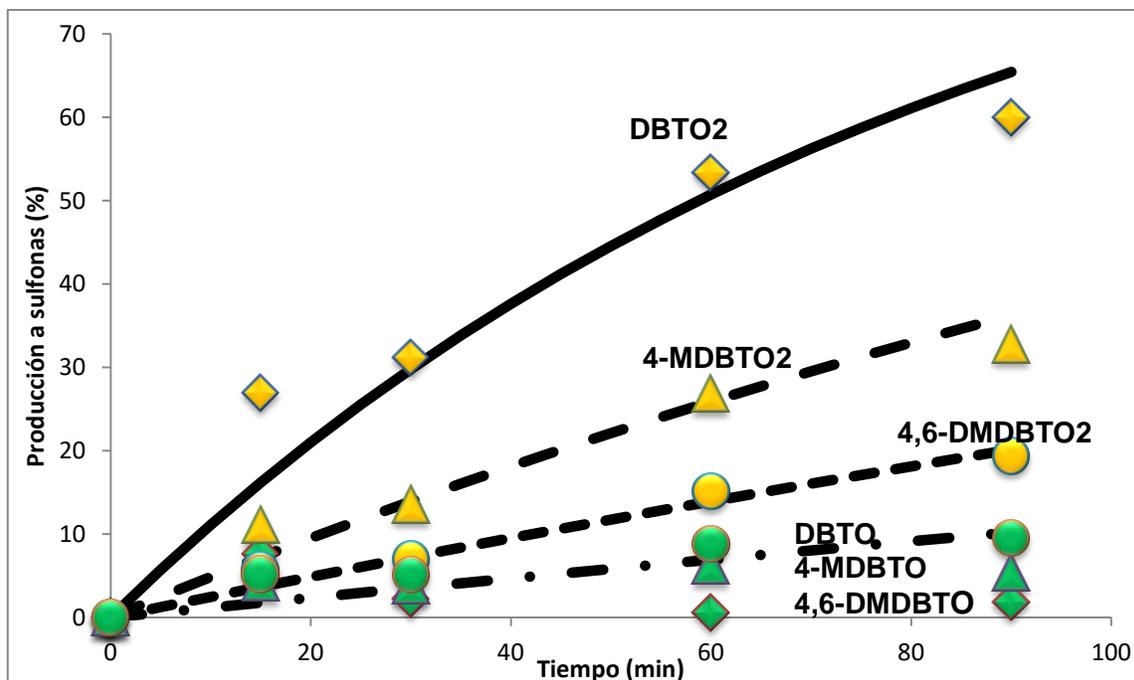
En la gráfica 18 se obtiene la producción de sulfonas mediante el catalizador de molibdeno al 4% reducido a 900°C, como se observa se obtiene 78% de DBTO<sub>2</sub>, 40% de 4-MDBTO<sub>2</sub> y 24% de 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>, de la misma manera se puede apreciar una pequeña formación de sulfóxidos menores al 10%.



Gráfica 18.- Producción de sulfonas y sulfóxidos con el catalizador monometálico Mo4f 900.

En la gráfica 19 se obtienen los resultados de formación de sulfonas mediante el catalizador de molibdeno al 4% oxidado, como se observa se logró una producción del 60% para el DBTO<sub>2</sub>, 29% para el 4-MDBTO<sub>2</sub> y 20% para el 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>, de la misma manera se aprecia una pequeña formación de sulfóxidos. En las gráficas de producción es notable que las especies en su estado reducido permitan con mayor facilidad la formación de sulfonas lo que implica una mayor eliminación de azufre de los combustibles.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

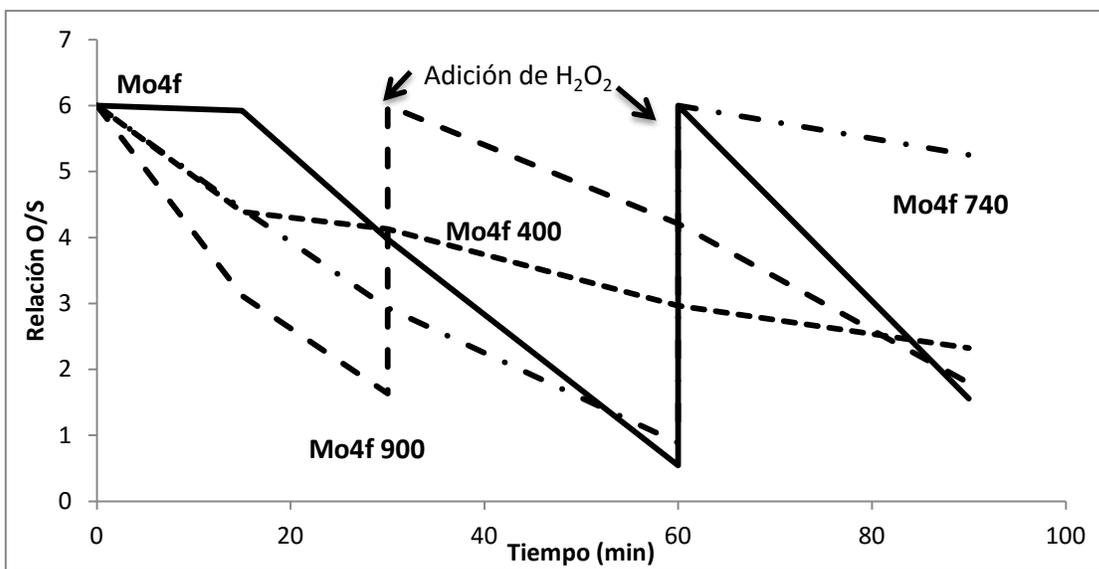


Gráfica 19.- Producción de sulfonas y sulfóxidos con el catalizador monometálico Mo4f.

Los catalizadores de molibdeno permiten remover un porcentaje de los compuestos azufrados presentes en la mezcla reactiva, pero su actividad no es tan alta como la de tungsteno, esto se puede observar mediante las gráficas 16-19 ya que tanto la conversión como la producción llegan al 70%, por lo cual se puede decir que es un catalizador de actividad intermedia. En estas pruebas al igual que la sulfona aparecen los sulfóxidos correspondientes, como el valor de la constante cinética no es tan alto 33% (menor al catalizador monometálico de tungsteno), hace que la reacción no sea tan rápida, provocando que se formen intermediarios (sulfóxidos), los cuales continuarán participando en la reacción para dar la formación de las sulfonas.

En la gráfica 20 se tiene la relación de oxígeno y azufre presente para cada toma de muestra en la reacción, en donde se observa para los catalizadores con 4% de molibdeno diferentes temperaturas de reducción (400, 740 y 900°C).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

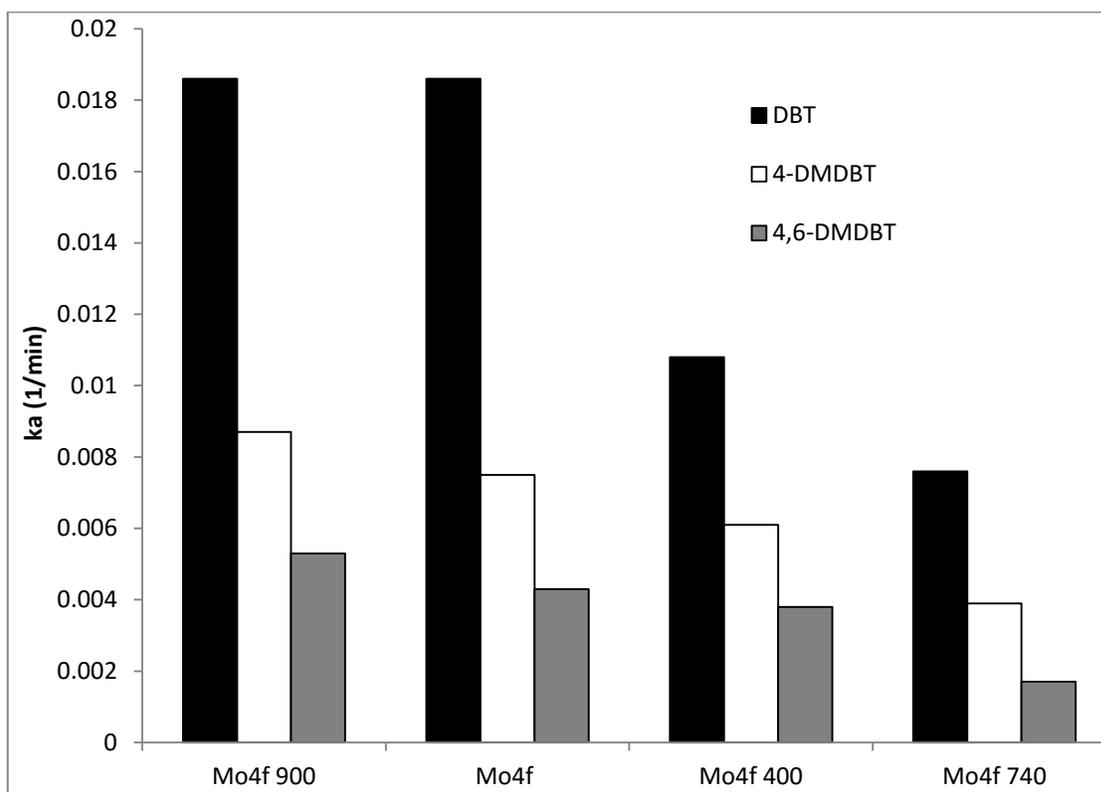


Gráfica 20.- Relación de oxígeno-azufre en las reacciones del catalizador monometálico de molibdeno.

Como se aprecia en la gráfica 20, fue necesaria la adición de más agente oxidante para continuar la reacción, ya que desde los 30 minutos la relación oxígeno-azufre disminuyó considerablemente, esto a su vez permitió que se continuara con la formación de sulfonas. Como se aprecia, el catalizador Mo4f 900 fue el que obtuvo la relación más baja de O/S, lo que implica que entre esta serie de catalizadores preparados a base de molibdeno, el reducido a 900°C logró remover más compuestos azufrados en menor tiempo que los demás catalizadores monometálicos parcialmente reducido de Mo, tomando en cuenta que la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no necesariamente es para la formación de sulfonas ya que se puede producir agua.

En la gráfica 21 se presentan las constantes cinéticas ( $k_a$ ) con los catalizadores de molibdeno a diferentes temperaturas de reducción. Lo que representa que las especies de molibdeno con un menor estado de oxidación sean capaces de remover en menor tiempo los compuestos azufrados provenientes de los combustibles, mientras que los catalizadores en su forma oxidada tardan más tiempo para lograr remover los compuestos azufrados, pero los reducidos parcialmente a 400 y 740°C son los menos activos de todos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

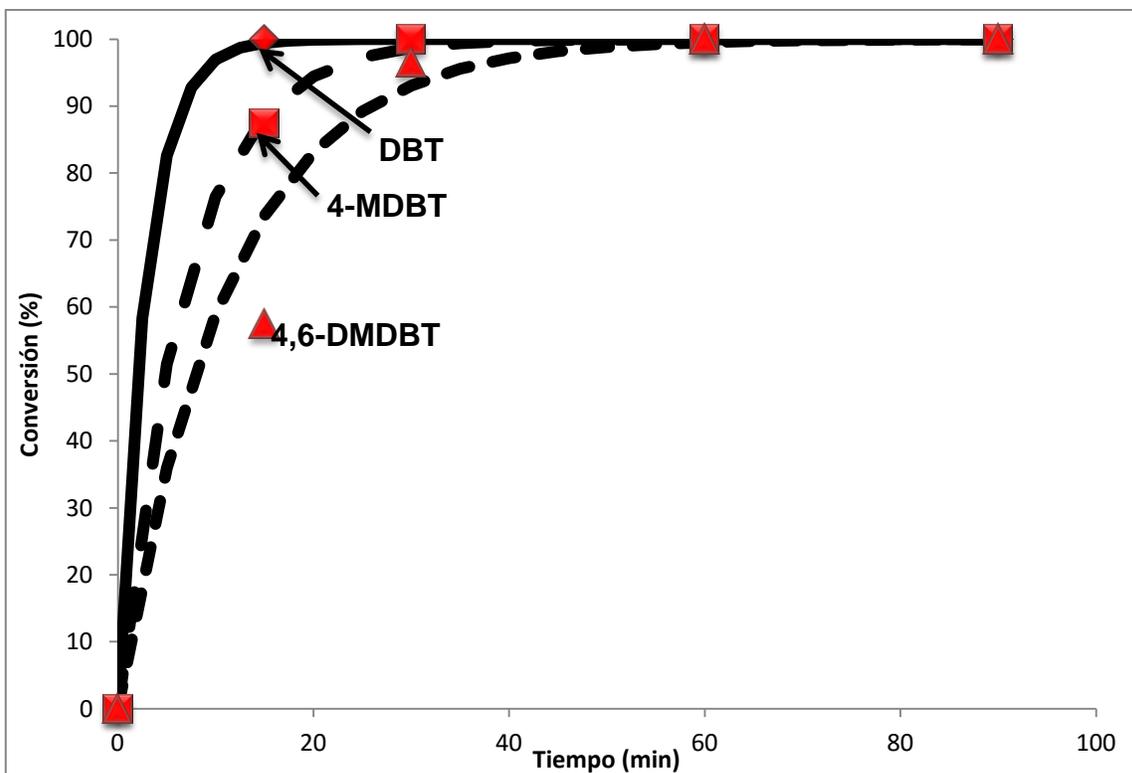


Gráfica 21.- Actividad catalítica expresada como constante cinética ( $k_a$ ) con los catalizadores molibdeno.

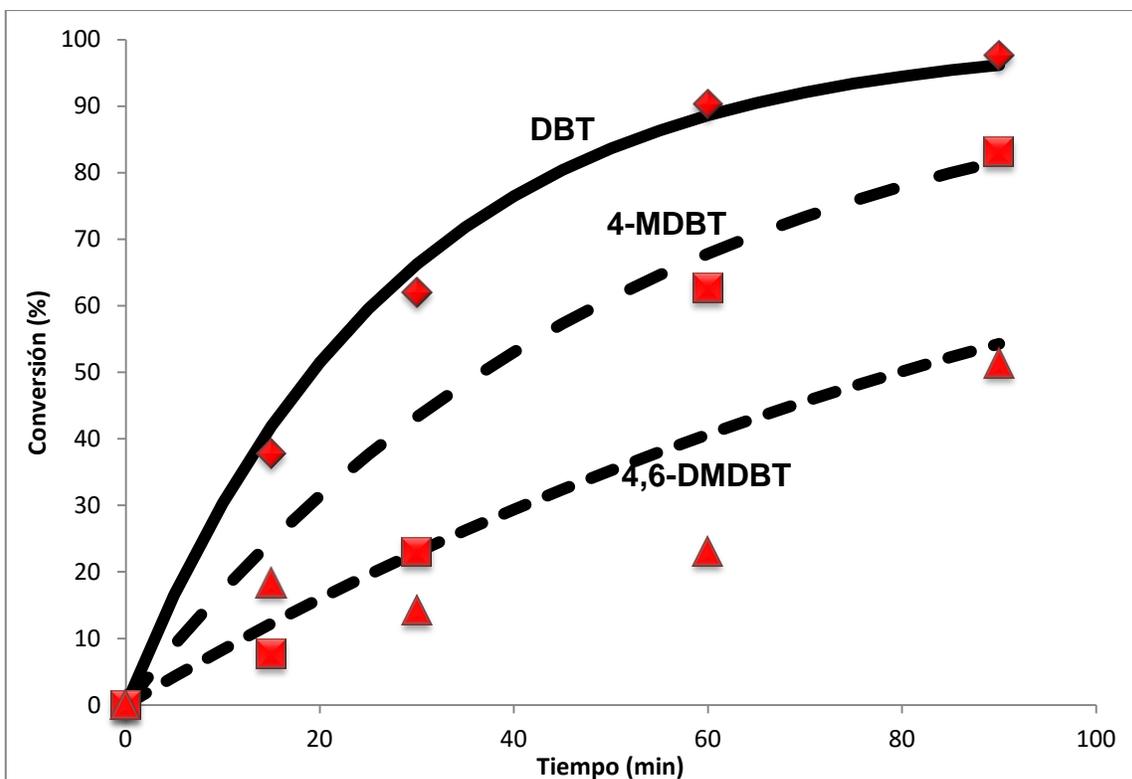
### 4.2.2 Pruebas de actividad de los catalizadores bimetálicos.

En las gráficas 22 y 23 se aprecia la actividad de los catalizadores bimetálicos de tungsteno y 4% de molibdeno reducidos a 800 y 1000°C. El catalizador reducido a 1000°C presentó una actividad muy alta, ya que desde los 15 minutos se obtuvo una conversión del 100% para todos los DBT's, mientras que el catalizador reducido a 800°C solo logra una conversión del 98% para el DBT, 80% para el 4-MDBT y 48% para el 4,6-DMDBT. Esto muestra que la presencia de W y Mo hacen que la actividad se vea favorecida, ya que aumenta considerablemente la eliminación de los compuestos azufrados en un tiempo muy corto de reacción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



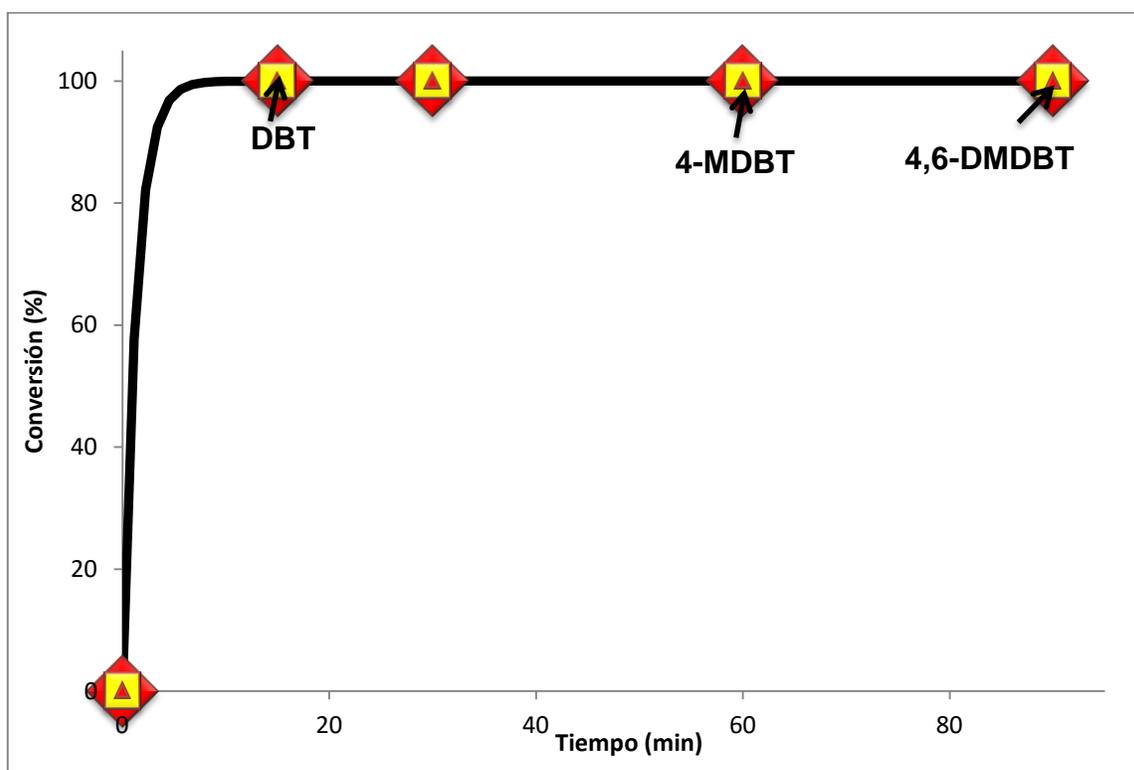
Gráfica 22.- Conversión de DBT's con el catalizador bimetálico WMo4f 1000.



Gráfica 23.- Conversión de DBT's con el catalizador bimetálico WMo4f 800.

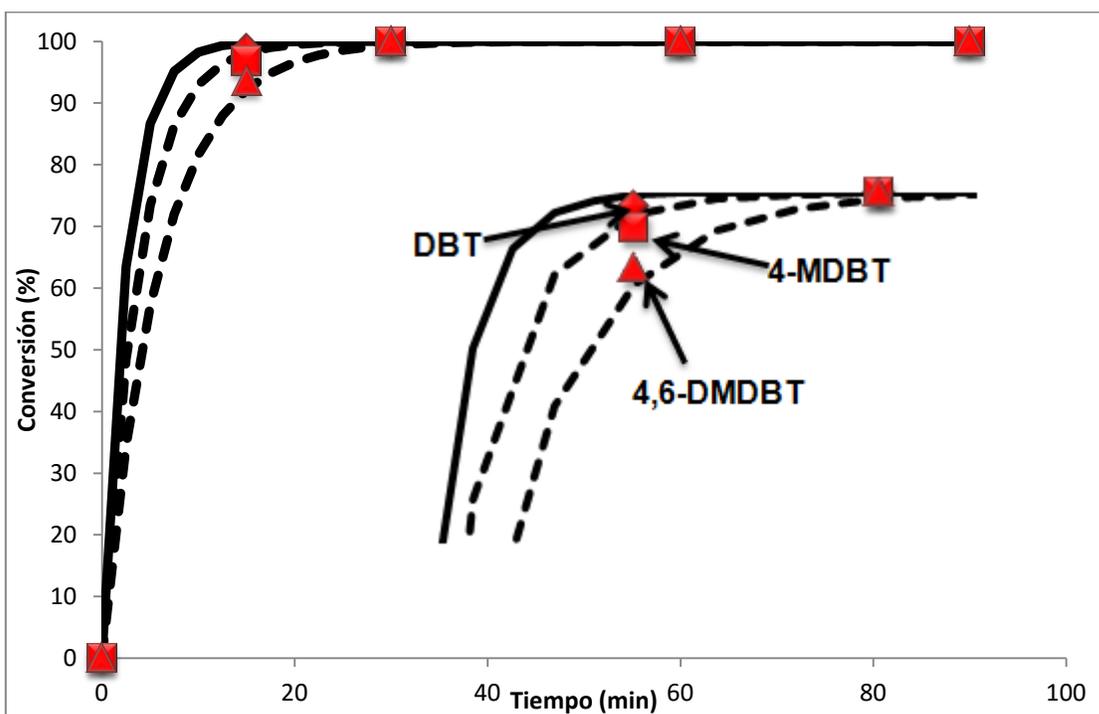
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las gráficas 24 y 25 presentan la conversión a sulfonas mediante los catalizadores bimetálicos de tungsteno y 8% de molibdeno calcinados en condiciones dinámicas y estáticas, se puede ver que desde los 15 minutos ya se tienen el 100% de DBT y de 4-MDBT, mientras que el 4,6-DMDBT para el catalizador en calcinación estática llega al 95%. Como se comentó anteriormente al reducir el catalizador, se tienen especies de tungsteno y de molibdeno con un estado de oxidación promedio entre 1 y 3, lo que provocó una mayor remoción de los compuestos azufrados.



Gráfica 24.- Conversión de DBT's con el catalizador bimetalico WMo8f 1000.

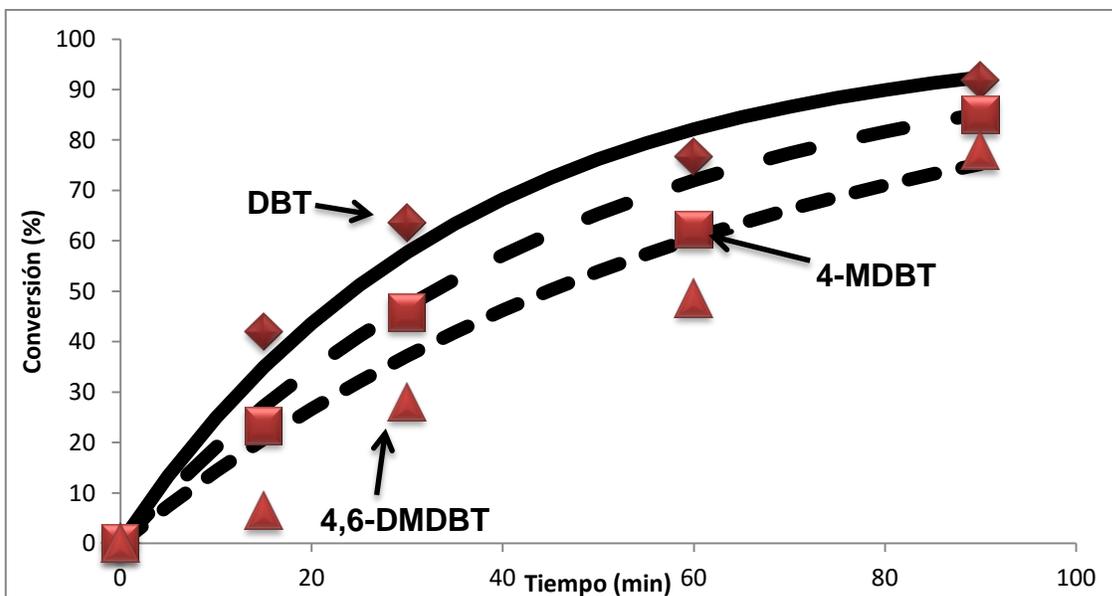
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



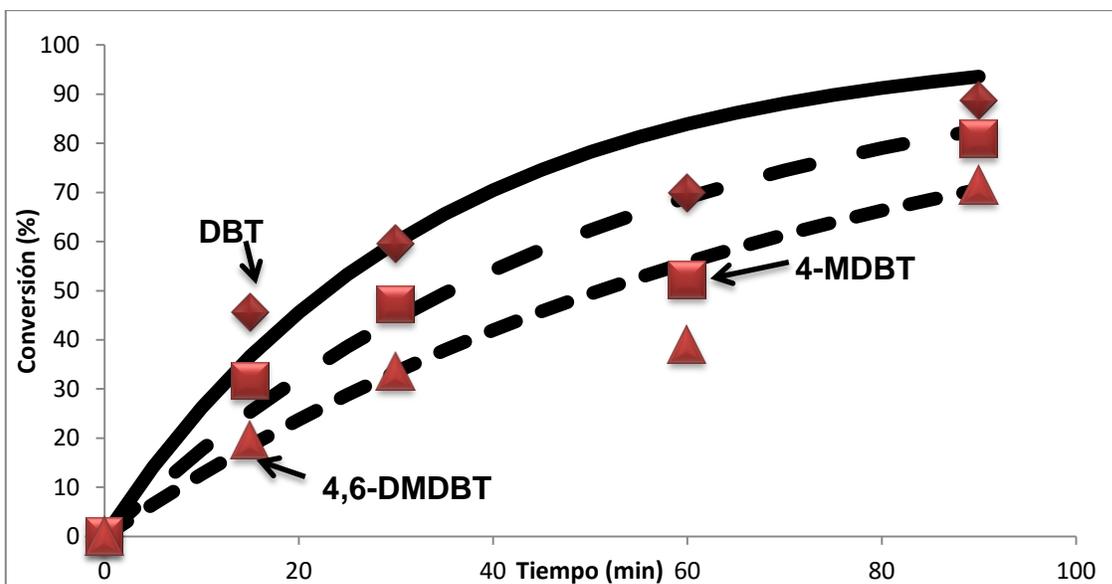
Gráfica 25.- Conversión de DBT's con el catalizador bimetálico WMo8m 1000.

Al observar que los catalizadores calcinados en condiciones estáticas y dinámicas presentaron una conversión similar, fue necesario realizar una nueva prueba disminuyendo la temperatura de reacción (a 30°C). Las gráficas 26 y 27 presentan los resultados, donde se aprecia que para el catalizador con calcinación dinámica su conversión es de 90% para el DBT, 85% para el 4-MDBT y 76% para el 4,6-DMDBT, mientras que para el catalizador con calcinación estática fue de 87% para el DBT, 80% para el 4-MDBT y 66% para el 4,6-DMDBT. Estos resultados muestran que la calcinación dinámica favorece la actividad del catalizador permitiendo así una mayor conversión de los DBT's.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



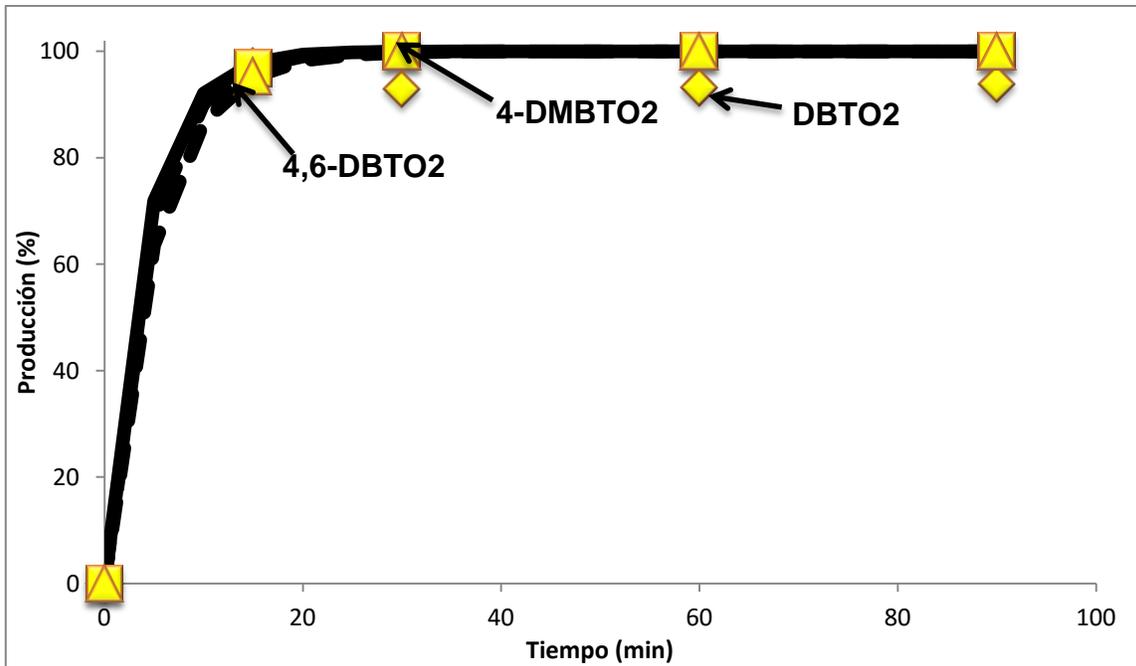
Gráfica 26.- Conversión de DBT's con el catalizador WMo8f 1000 a 30°C.



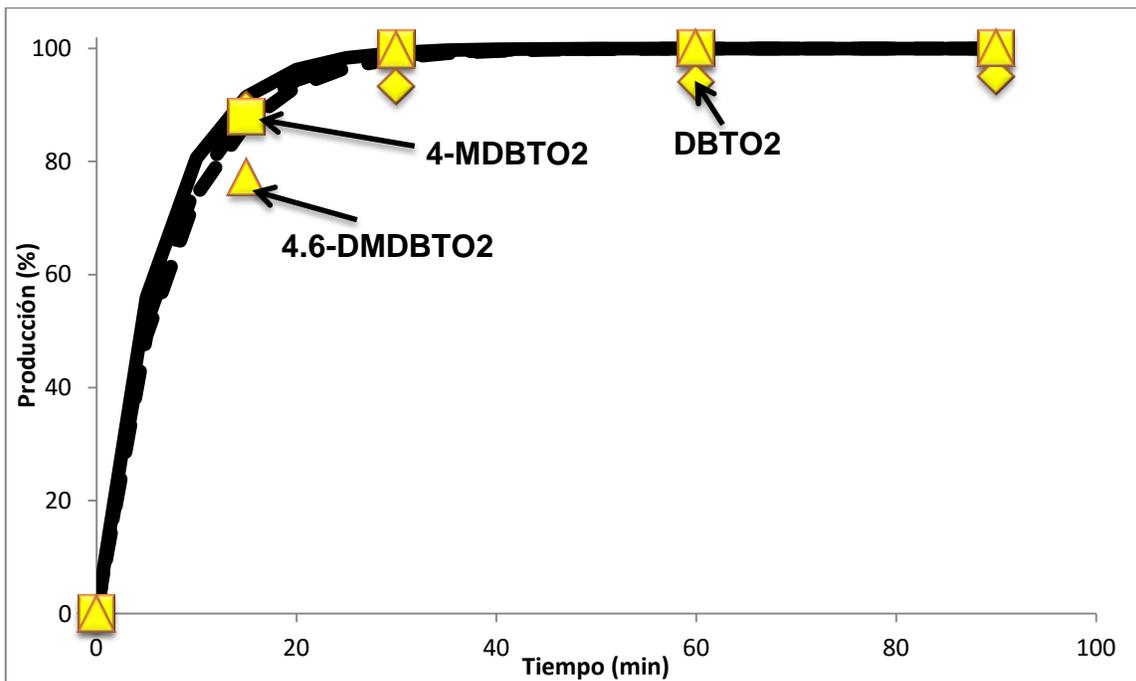
Gráfica 27.- Conversión de DBT's con el catalizador WMo8m 1000 a 30°C.

Las gráficas 28 y 29 presentan la producción de sulfonas mediante la reacción con los catalizadores bimetálicos calcinados en condiciones estáticas y dinámicas, como se observa, se llega al 100% de formación en ambos casos a los 30 minutos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



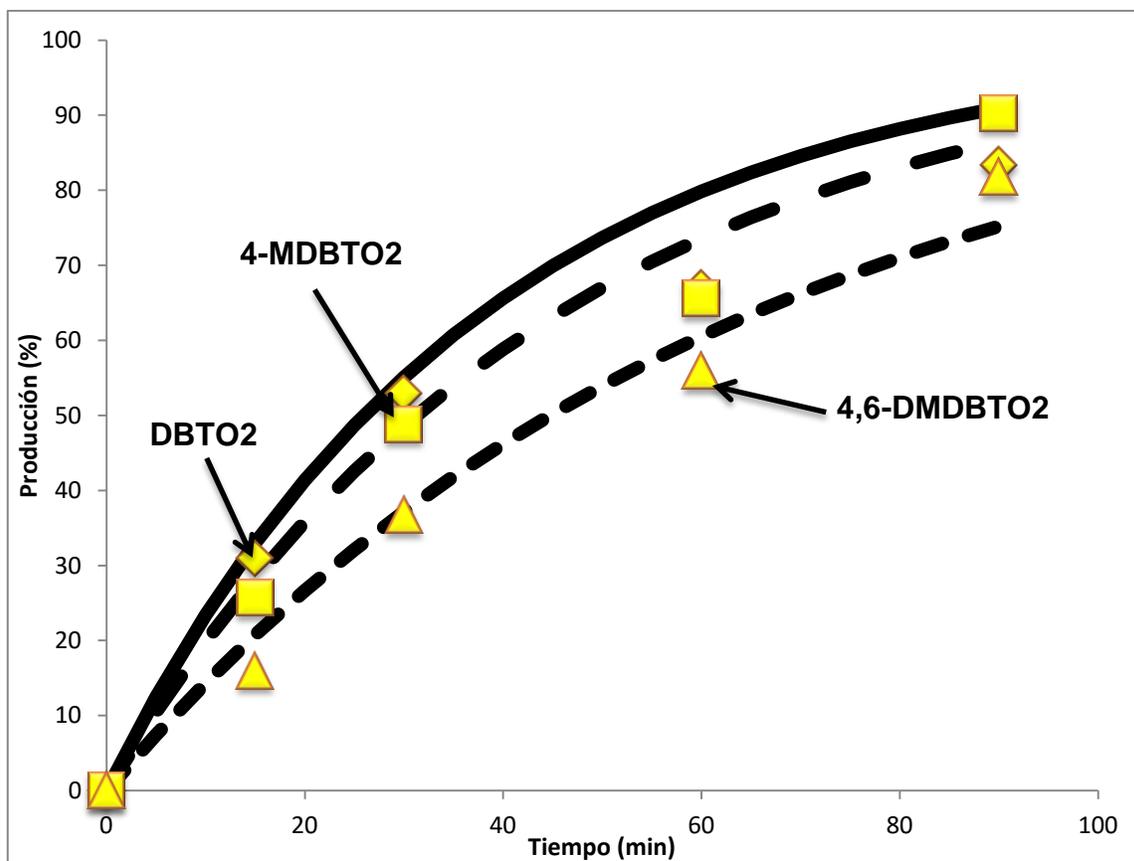
Gráfica 28.- Producción de sulfonas con el catalizador bimetálico WMo8m a 60°C



Gráfica 29.- Producción de sulfonas con el catalizador bimetálico WMo8f 800 a 60°C

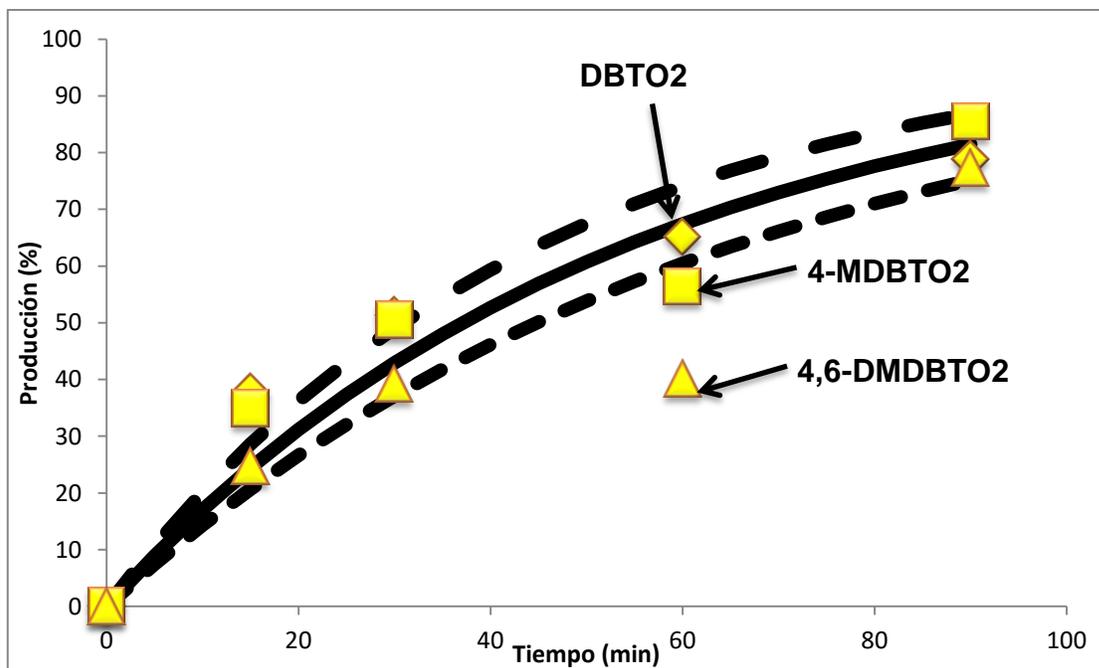
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las gráficas 30 y 31 representan la producción de sulfonas de los catalizadores bimetálicos calcinados en condiciones estáticas y dinámicas, con una reacción realizada a 30°C, se puede ver que el catalizador con calcinación dinámica logró obtener 90% para el DBTO<sub>2</sub>, 83% para el 4-MDBTO<sub>2</sub> y 81% para el 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>. Mientras que el catalizador con calcinación estática fue de 87% para el DBTO<sub>2</sub>, 79% para el 4-MDBTO<sub>2</sub> y 76% para el 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>, en este caso la diferencia de preparación hace que existan pequeños cambios en la producción de las sulfonas lo cual implica una mayor actividad por la calcinación dinámica.



Gráfica 30.- Producción de sulfonas con el catalizador bimetálico WMo<sub>8</sub>f 1000 a 30°C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

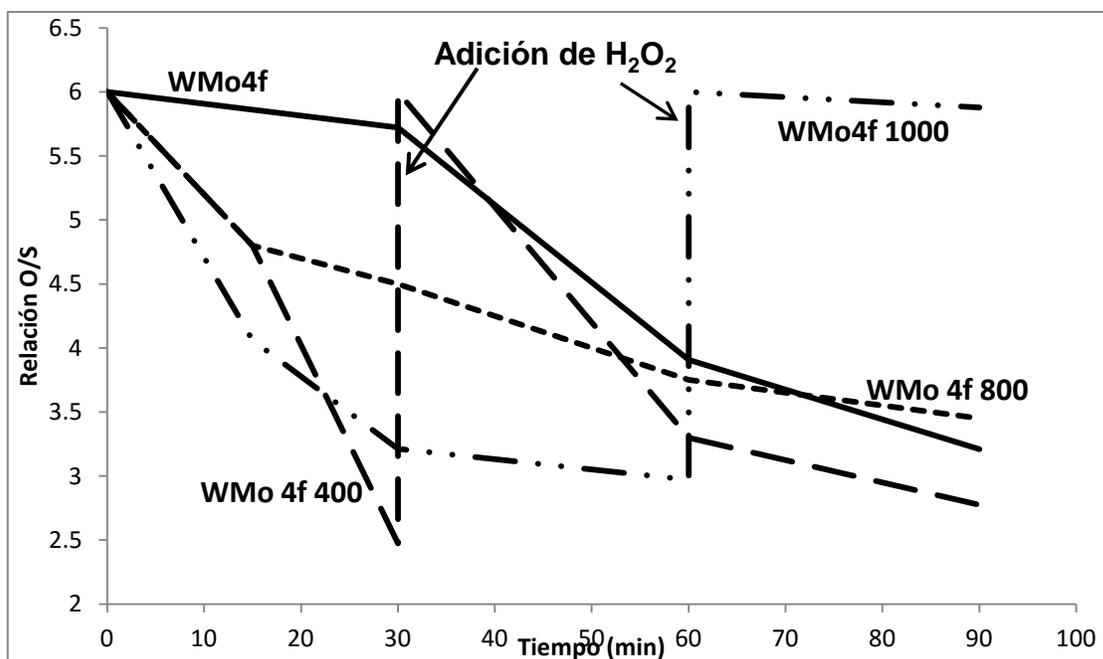


Gráfica 31.- Producción de sulfonas con el catalizador bimetálico WMo8m 1000 a 30°C.

Las gráficas 28 a 31 representan la producción de las sulfonas y como se puede apreciar los catalizadores bimetálicos con alta carga de molibdeno WMo8 (f o m), presentaron una mayor producción, esto se infiere a que una mayor carga de Molibdeno permitió que desde los 30 minutos de reacción presentara 100% de producción, mientras que el catalizador bimetálico con carga 4% de Molibdeno no llega al 90% de producción.

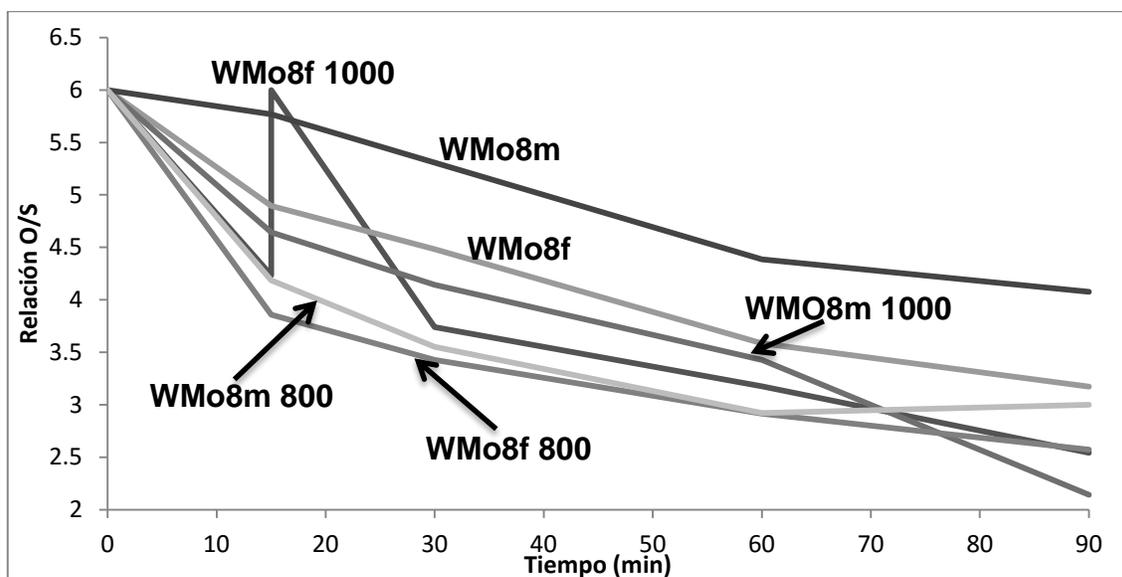
En la gráfica 32 se observa la relación oxígeno-azufre presente en el reactor para cada toma de muestra, para los catalizadores bimetálicos de tungsteno y 4% de molibdeno a diferentes estados de reducción, como se aprecia, en algunas ocasiones fue necesario la adición de más agente oxidante para continuar la reacción ya que la actividad del catalizador fue tan alta que en 15 minutos ya se había consumido el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pero al no conocer en ese momento el análisis cromatográfico, se continuó la reacción manteniendo el exceso del peróxido de hidrógeno.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



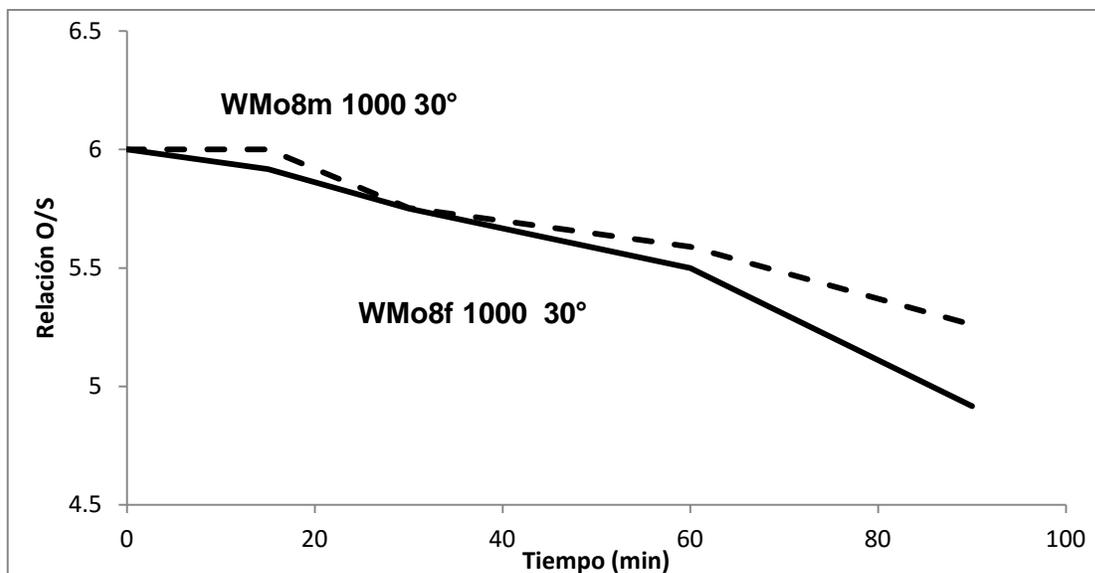
Gráfica 32.- Relación de oxígeno/azufre correspondiente al avance de la reacción con los catalizadores bimetálicos.

Las gráficas 33 y 34 representan la relación oxígeno-azufre para las pruebas de actividad. En la primera gráfica se observa a los catalizadores bimetálicos de tungsteno y 8% de molibdeno calcinados en condiciones estáticas y dinámicas, mientras que en la segunda gráfica se muestra a los catalizadores a los que se les hizo la prueba de actividad a diferente temperatura (30°C).



Gráfica 33.- Relación de oxígeno/azufre correspondiente al avance de la reacción con los catalizadores bimetálicos calcinados con flujo (f) y sin flujo (m).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

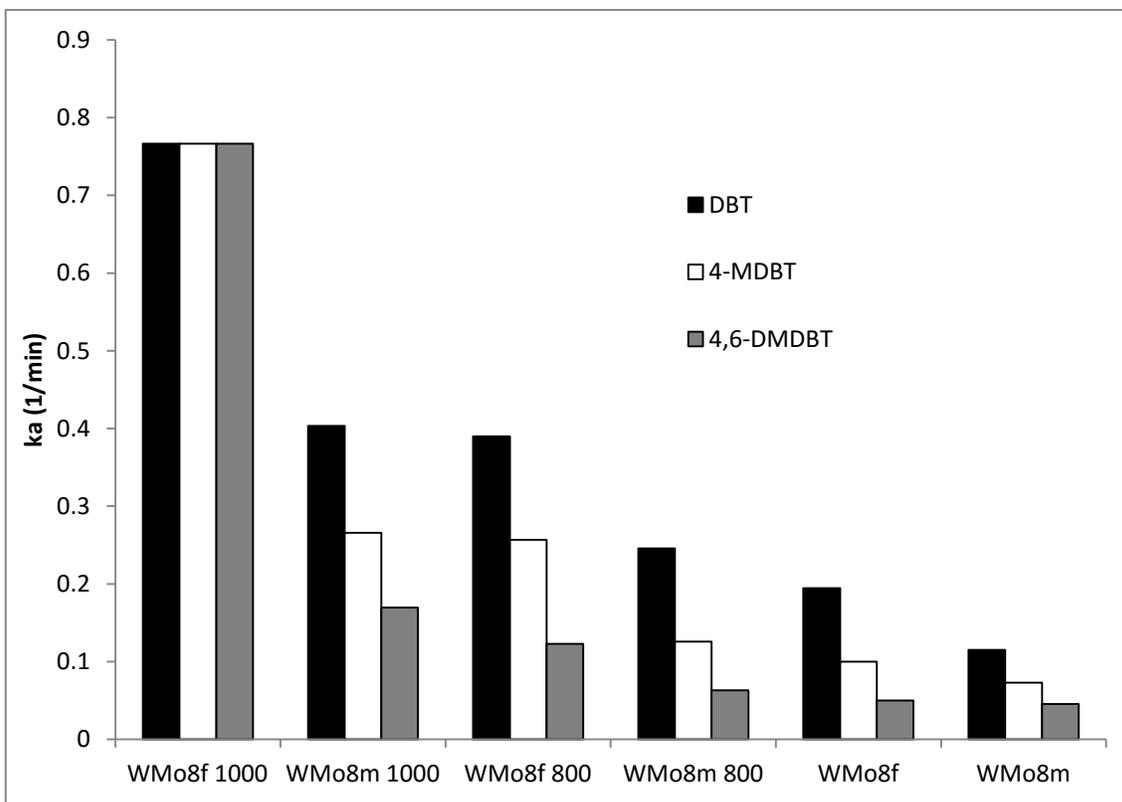


Gráfica 34.- Relación de oxígeno/azufre correspondiente al avance de la reacción con los catalizadores bimetalicos calcinados con flujo y sin flujo a 30°C.

Las gráficas 32-34 presentan la relación de oxígeno-azufre. Los catalizadores bimetalicos (gráfica 32 y 33) presentaron un mayor consumo del agente oxidante (aunque también se produce agua), esto implica la producción de las sulfonas correspondientes. En algunos casos fue necesaria la adición de más peróxido de hidrógeno, porque la actividad de los catalizadores fue tan alta que para los tiempos 15-30 min ya se había consumido todo el agente oxidante, mientras que en otras reacciones no fue necesario adicionar más. La gráfica 34 se realizó a 30°C y se observó que la relación casi fue la misma, pero esa pequeña diferencia permite notar que el catalizador WMo8f 1000 es más activo que el WMo8m 1000, esto indica que la remoción de azufre fue mayor para los catalizadores calcinados mediante un flujo de aire.

La gráfica 35 representa la actividad catalítica expresada como las constantes cinéticas ( $k_a$ ) obtenidas de los catalizadores bimetalicos de tungsteno con 8% de molibdeno calcinados a condiciones estáticas y dinámicas a diferentes temperaturas de reducción.

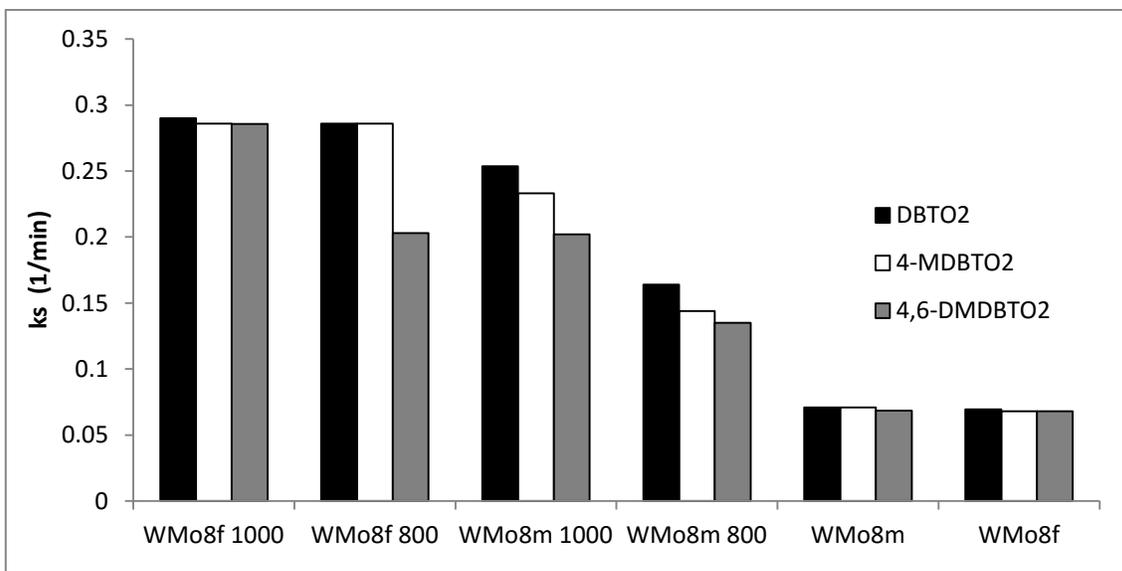
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Gráfica 35.- Actividad catalítica expresada como constantes cinéticas ( $k_a$ ) con los catalizadores bimetálicos de alta carga con calcinación dinámica y estática a 60°C.

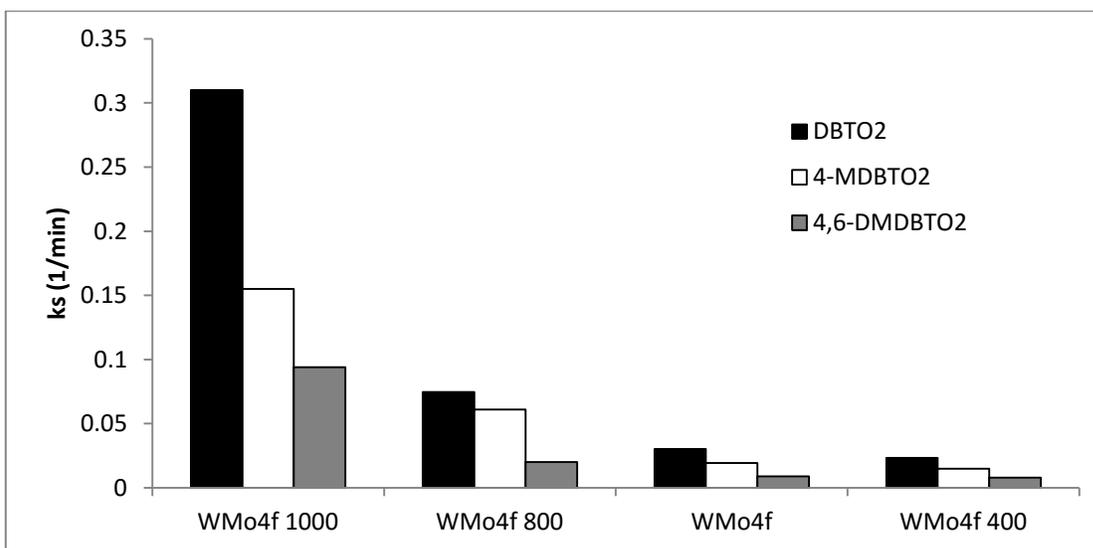
En la gráfica 36 se presenta la actividad catalítica expresada como las constantes cinéticas ( $k_s$ ) con los catalizadores bimetálicos de tungsteno y 8% de molibdeno con calcinación a condiciones estáticas y dinámicas. Se aprecia que los catalizadores reducidos con flujo presentaron una mayor actividad, esto indica que los catalizadores bimetálicos y reducidos calcinados con flujo, permiten la remoción de azufre en el combustible en menor tiempo, esto muestra que es preferible trabajar con ellos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Gráfica 36.- Actividad catalítica expresada como constantes cinéticas ( $k_s$ ) con los catalizadores bimetálicos de alta carga con calcinación dinámica y estática a 60°C

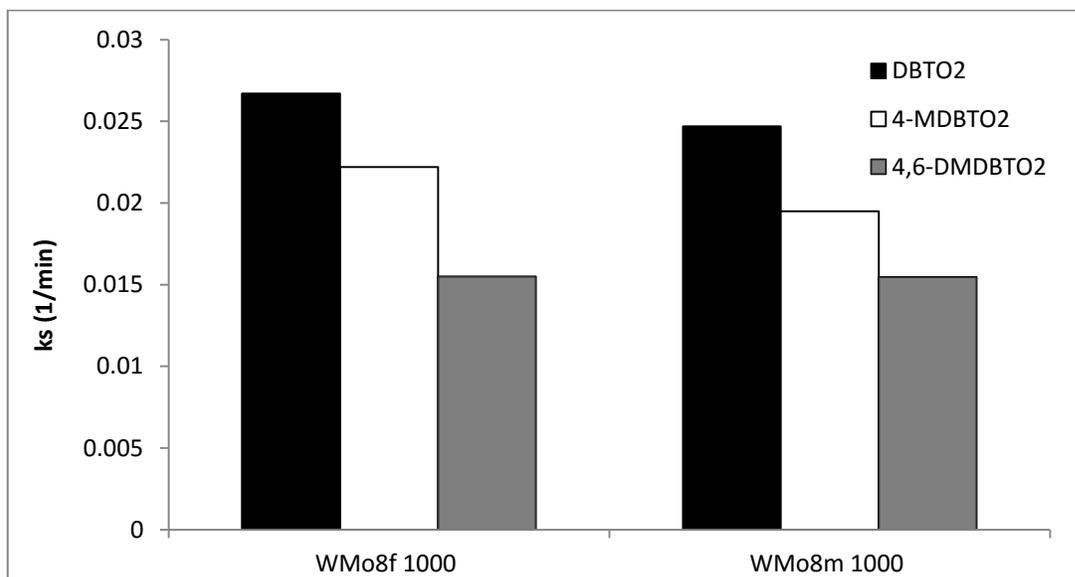
La gráfica 37 representa el valor de la constante cinética ( $k_s$ ) con los catalizadores bimetálicos de tungsteno y 4% de molibdeno con diferente temperatura de reducción comparándolos con las reacciones a 60°C. La diferencia es tan grande que no es adecuado trabajar con el estado oxidado de molibdeno porque la reacción sería demasiado lenta.



Gráfica 37.- Actividad catalítica expresada como constantes cinéticas ( $k_s$ ) con los catalizadores bimetálicos de baja carga de molibdeno a 60°C

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La gráfica 38 muestra el valor de la constante cinética ( $k_s$ ) con los catalizadores bimetálicos calcinados a condiciones dinámicas y estáticas a 30°C.



Gráfica 38.- Actividad catalítica expresada como constantes cinéticas ( $k_s$ ) con los catalizadores bimetálicos de alta carga con calcinación dinámica y estática a 30°C.

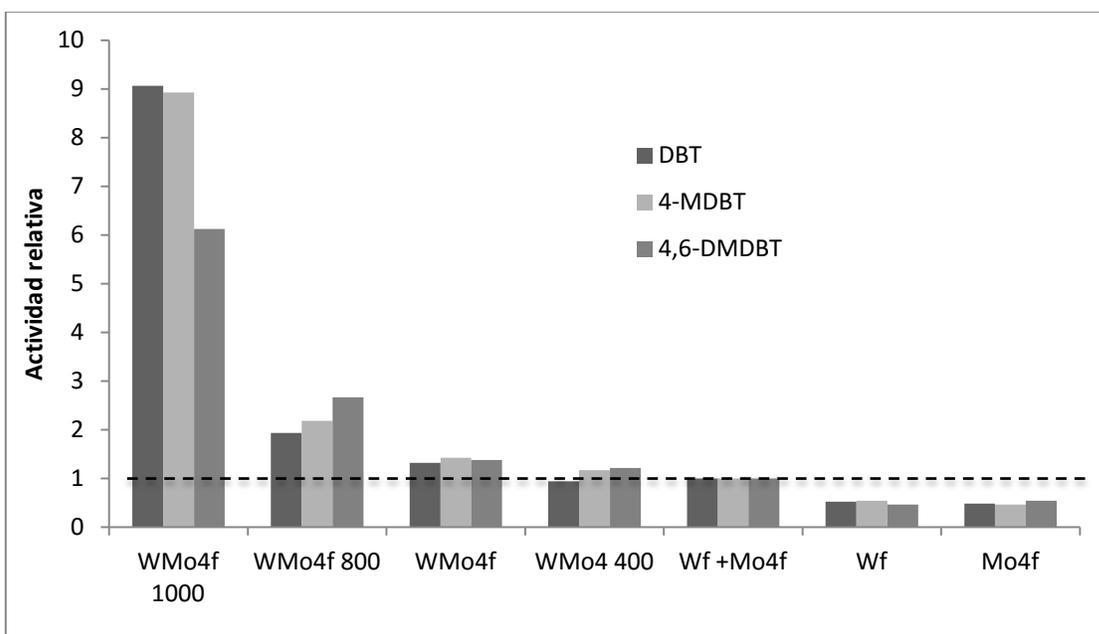
Con los resultados de las pruebas de actividad a 30°C, se puede notar que los catalizadores bimetálicos calcinados con flujo, presentan una mayor remoción de azufre en los combustibles por medio de la desulfuración oxidativa, por ende es preferible trabajar con ellos, pero no es adecuado usarlos a temperaturas bajas ya que el proceso de eliminación de compuestos azufrados sería bastante lento.

Las gráficas 35-38 indican el valor de las constantes cinéticas que se obtuvieron al analizar la actividad de los catalizadores. Como se puede apreciar el DBT fue el compuesto que más reaccionó para formar su sulfona. Se puede observar que los catalizadores bimetálicos con alta carga de molibdeno calcinados con flujo fueron más activos. La temperatura es un factor importante para la evaluación de la constante cinética (gráfica 38) ya que la actividad se ve afectada de gran manera al utilizar el mismo catalizador en otras condiciones para la reacción.

### 4.2.3 Efecto sinérgico entre W y Mo

Una manera diferente de comparar la actividad catalítica, es conocer el comportamiento de los catalizadores monometálicos y bimetálicos, con el fin de observar cómo se modifica su actividad si se trabaja de manera individual o en conjunto.

Se tomaron los catalizadores Wf, Mo4f y la serie de los catalizadores WMo4f desde el oxidado al reducido, para comparar su actividad y determinar si existe sinergia. En la gráfica 39 se observa la actividad relativa, tomando de referencia la suma de las constantes cinéticas de los catalizadores monometálicos, (la cuales se establecieron como 1) para los catalizadores bimetálicos. Se aprecia que los valores son mayores a 1 debido a un comportamiento sinérgico entre tungsteno y molibdeno.



Gráfica 39.- Actividad relativa con respecto a la suma de actividades de los catalizadores monometálicos de W y Mo.

Para conocer si existía sinergia entre las especies reducidas de W y Mo, se realizó la comparación de los catalizadores Mo4f 900, Wf 1000 y WMo4f 1000 en la tabla 7, donde se puede apreciar que la relación entre los catalizadores

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

bimetálicos es de 3 a 6.5 veces mayor que de los catalizadores monometálicos, por lo cual se confirma que las fases activas de tungsteno y molibdeno generan sinergia.

Tabla 7.- Sinergia entre los catalizadores reducidos Mo4f 900, Wf 1000 y WMo4f 1000.

	<b>Mo4f 900 (1/min)</b>	<b>Wf 1000 (1/min)</b>	<b>WMo4f 1000 (1/min)</b>	<b>Sinergia</b>
<b>DBT</b>	<b>0.0186</b>	<b>0.0357</b>	<b>0.35</b>	<b>6.45</b>
<b>4-MDBT</b>	<b>0.0087</b>	<b>0.0199</b>	<b>0.1447</b>	<b>5.06</b>
<b>4,6-DMDBT</b>	<b>0.0053</b>	<b>0.0095</b>	<b>0.049</b>	<b>3.31</b>

El efecto sinérgico se debe al trabajo de ambas fases activas, ya que la adición de molibdeno y tungsteno provocó un aumento en los poros de catalizador, permitiendo con ello una mayor área de contacto (Wan 2016).

### 4.3 Pruebas de actividad de los catalizadores añejados.

Al preparar los catalizadores se les realizó una prueba de actividad y posteriormente transcurrido este tiempo se repitieron las pruebas con el fin de saber qué sucedía con el catalizador, en el apéndice 4 se muestran los resultados de las pruebas de actividad. Se sabe que el paso del tiempo afecta la estabilidad (Basaves 2014) y por ende hace que la remoción de compuestos azufrados sea menor.

En la tabla 8 se muestra al catalizador monometálico de tungsteno al que se le realizaron diferentes pruebas de actividad a diferente tiempo de vida (15 y 230 días), para comparar cómo cambia la actividad con respecto al envejecimiento del mismo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 8.- Rapidez de reacción para la transformación de los reactivos ( $k_a$ ) y formación de los productos ( $k_s$ ) con el catalizador Wf a 15 y 230 días de envejecimiento.

$k_a$		$k_s$		
		(1/min)	(1/min)	
<b>15 días</b>	<b>DBT</b>	0.0510	<b>DBTO2</b>	0.0301
	<b>4-MDBT</b>	0.0230	<b>4-DMDBTO2</b>	0.0150
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.0110	<b>4,6-DMDBTO2</b>	0.0090
<b>230 días</b>	<b>DBT</b>	0.0153	<b>DBTO2</b>	0.0141
	<b>4-MDBT</b>	0.0074	<b>4-DMDBTO2</b>	0.0061
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.0041	<b>4,6-DMDBTO2</b>	0.0029

La tabla 9 muestra la diferencia de actividad con respecto al catalizador bimetálico a diferentes tiempos de vida (2 y 99 días), como se aprecia la actividad disminuyó casi al 50%.

Tabla 9.- Rapidez de reacción para la transformación de los reactivos ( $k_a$ ) y formación de los productos ( $k_s$ ) con el catalizador WMo8f con 2 y 99 días de envejecimiento.

$k_a$		$k_s$		
		(1/min)	(1/min)	
<b>2 días</b>	<b>DBT</b>	0.194	<b>DBTO2</b>	0.169
	<b>4-MDBT</b>	0.100	<b>4-MDBT02</b>	0.068
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.050	<b>4,6-DMDBTO2</b>	0.068
<b>99 días</b>	<b>DBT</b>	0.101	<b>DBTO2</b>	0.121
	<b>4-MDBT</b>	0.057	<b>4-MDBT02</b>	0.061
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.039	<b>4,6-DMDBTO2</b>	0.036

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 10 muestra las diferentes pruebas de actividad del catalizador bimetalico calcinado con flujo con diferente tiempo de vida (5 y 153 días), al observar los resultados se observa que la actividad disminuye considerablemente para los compuestos que presentan ramificaciones.

Tabla 10.- Rapidez de reacción para la transformación de los reactivos ( $k_a$ ) y formación de los productos ( $k_s$ ) con el catalizador WMo4f 1000 con 5 y 153 días de envejecimiento.

	$k_a$		$k_s$	
		(1/min)		(1/min)
5 días	DBT	0.35	DBTO2	0.31
	4-MDBT	0.1447	4-MDBTO2	0.155
	4,6DMDBT	0.049	4,6-DMDBTO2	0.094
153 días	DBT	0.0649	DBTO2	0.0768
	4-MDBT	0.0411	4-MDBTO2	0.0243
	4,6DMDBT	0.0233	4,6-DMDBTO2	0.0081

Como se observa, la actividad de los catalizadores disminuyó pese a estar almacenados, lo que se infiere a que el tiempo afecta la estabilidad de los catalizadores. Al analizar el catalizador monometálico de tungsteno se aprecia que su actividad bajó un 33% a los 230 días con respecto a la primera prueba, mientras que para los catalizadores bimetalicos el de mayor carga de molibdeno obtuvo una mayor desactivación que el de baja carga de Mo.

La presencia de altas cargas de molibdeno en los catalizadores provocó que su desactivación fuera más rápida, mientras que la baja carga de molibdeno permitió una resistencia a la desactivación provocando que no se viera tan afectado como en el caso del catalizador monometálico de tungsteno.

# Conclusiones

En el presente trabajo se prepararon diferentes catalizadores de W y/o Mo soportados en alúmina con diferente estado de oxidación obtenidos mediante TPR para la desulfuración oxidativa. Posteriormente se evaluó la actividad en un reactor por lotes y se fue observando el avance de reacción, lo que implica la formación a sulfonas partiendo de los compuestos dibenzotiofenicos. Finalmente se calcularon las constantes cinéticas de conversión y producción para cada catalizador y con ello se comparó la actividad para determinar si las condiciones de preparación fueron adecuadas para la ODS. Los catalizadores preparados en su forma oxidada fueron llevados a la reducción a temperatura programada, con el fin de obtener diferentes estados de oxidación y con ello conocer el cambio de la remoción de los compuestos azufrados por medio de las especies parcialmente reducidas de W y/o Mo. De estos resultados se consiguieron las siguientes conclusiones.

Para conocer las condiciones adecuadas para la preparación de un catalizador, se modificó el método de calcinación, por medio de una calcinación con flujo de aire o en una atmósfera estática. Al realizar las pruebas de actividad a 60°C, se observó que ambos métodos presentan un comportamiento similar en la remoción de azufre a 60°C debido a su alta actividad, pero a 30°C se puede notar que la calcinación con flujo de aire (dinámica) permite una mayor remoción de compuestos azufrados en menor tiempo, haciendo con esto que sea una alternativa eficaz para modificar la forma de preparar un catalizador.

Los catalizadores ya sea monometálicos y bimetálicos en su estado oxidado presentaron menor actividad en la remoción de compuestos azufrados que en su estado parcialmente reducido de 2 a 3 para tungsteno y 4.5 para molibdeno, haciendo con eso que sea preferible trabajar con los catalizadores reducidos.

## CONCLUSIONES

---

Los catalizadores bimetálicos presentaron mayor actividad que los monometálicos, demostrando que existe sinergia, entre molibdeno y tungsteno.

Se puede concluir que los catalizadores bimetálicos reducidos calcinados con flujo, presentaron una mayor remoción de azufre que los calcinados en condiciones estáticas, por lo que se es preferible trabajar con ellos.

El tiempo de almacenamiento de los catalizadores afecta la actividad. Se realizaron las pruebas de actividad a diferentes tiempos de vida para cada catalizador partiendo de su preparación, lo que hizo notar que con unos meses de vida la conversión cambia entre un 30% a un 70% con respecto a un catalizador recién preparado. Esto implica una pérdida de estabilidad, lo que se ve afectado en la disminución de remoción de los compuestos azufrados provenientes de los combustibles.

Con los catalizadores monometálicos de tungsteno y molibdeno se logró transformar 9.5ppm y 255ppm de sulfonas respectivamente, en el caso de los catalizadores bimetálicos de alta y baja carga de molibdeno se transformó el 100% de las sulfonas en 15 y 30 min respectivamente presente en las mezclas modelo. Lo cual podría generar una disminución en las emisiones de los vehículos a la atmósfera y con ello hacer que se reduzcan las enfermedades respiratorias, la lluvia ácida y la corrosión de estructuras metálicas en los edificios y casas. Esto permite que la cantidad de combustible utilizado sea la misma, pero con una menor cantidad de SOx emitidos permitiendo así un ambiente menos dañino.

# Referencias

1. - Ahedo Sánchez J. V. 2015. "Estudio del efecto del soporte en catalizadores para la desulfuración oxidativa". Tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Química UNAM.
2. - Álvarez Amparan M.A. 2012 "Desulfuración oxidativa de benzotiofenos con hidroperóxido de cumeno". Tesis de maestría en ingeniería. Facultad de Química UNAM.
3. - Álvarez Amparan M.A. y Cedeño Caero L. (2012). "Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con  $\text{VOx/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ". Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 11 No 2. Páginas 431-438
4. - Álvarez Amparan M.A. 2014. "Efecto del hidroperóxido de cumeno sobre la desulfuración oxidativa". Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 13. No 3 páginas 787-797.
5. - Álvarez Amparan M. A., Rodríguez Gomeztagle J. Cedeño Caero L. (2015) "Efecto del método de preparación de catalizadores de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  para la desulfuración oxidativa de un diesel modelo. Superficies y Vacío 28(2) 40-47
6. - Anisimov, A.V. Y Tarakanova, A.V. (2009) "Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Raw Materials" Russian Journal of General Chemistry 79. 32-40.
7. - Babich I.V. Moulijn J.A. "Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: A Review". Fuel 82 (2003) Vol. 82 No 6. pág. 607-631
8. - Baird Colin. "Química ambiental". Editorial Reverté S.A. Barcelona, España. 2001. pág. 156.
9. - Basaves Martínez M. 2014. "Síntesis y caracterización de catalizadores de  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  para el proceso de desulfuración oxidativa (ODS)" tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza
- 10.- Carballo, L. "Introducción a la catálisis heterogénea". Universidad Nacional de Colombia, primer edición 2002. Pág 171-179.

## REFERENCIAS

---

- 11.- Castillo Collazo M.A. 2014 "Biodesulfuración de dibenzotiofeno a partir de *Aspergillus niger* y *Penicillium notatum*". Memorias del XVI concurso lasallista de investigación, desarrollo e innovación CliDi 2014.
- 12.- Ertl G. 2008 "Handbook of heterogeneous catalysis" Second Edition. Germany
- 13.- Flores, R. "Desulfurization of fuel oils using an advanced oxidation method (Desulfuración de combustibles usando un método de oxidación avanzada)"(en línea) 17 mayo 2016 disponible en red <http://www.iie.org.mx/boletin042008/inv.pdf>.
14. - Flores Sánchez M. 2015. "Efecto de catalizadores bimetálicos Mo/W en la desulfuración oxidativa (ODS)". Tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Química UNAM
- 15.- Instituto Mexicano del Petróleo IMP. 2014, (en línea) (publicado 24 julio 2014) disponible en: <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=comp>
- 16.- Ismagilov ,Z. "Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels". *Catalysis Reviews* (2011) pág. 446-460.
- 17.- Kraus, S. "Petróleo y gas natural industrias químicas" (en línea) (17 mayo 2016) disponible en red [http://184.182.233.153/rid=1280442336403\\_948013214\\_18082/petroleo.pdf](http://184.182.233.153/rid=1280442336403_948013214_18082/petroleo.pdf).
- 18.- Lacasaña, Navarro M. "Evolución de la contaminación del aire e impacto de los programas de control en tres megaciudades de América Latina". *Salud pública México*.1999; 41:203-215.
19. - López Hernández F. 2012. "Catalizadores de V-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la desulfuración oxidativa de compuestos tiofenicos. Tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Química UNAM.
- 20.- Martínez García E. 2015. "Desulfuración oxidativa en un proceso catalítico continuo". Tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Química UNAM.
- 21.- Norma oficial mexicana NOM-EM-005-CRE-2015. Especificaciones de calidad de los petrolíferos.
- 22.- Norma oficial mexicana NOM-085-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.

## REFERENCIAS

---

- 23.- Ramírez Vega A.E. 2015. "Estudio del efecto de presión y temperatura sobre la ODS con peróxido de hidrógeno". Tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Química UNAM.
- 24.- Reyes Santiago R. 2014. "Estudio de catalizadores de W soportados en alúmina, alúmina-titania y titania para desulfuración oxidativa". Tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Química. UNAM.
- 25.- Rodríguez Gomeztagle J. 2014. "Efecto de la preparación de catalizadores de Molibdeno en la desulfuración oxidativa". Tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Química UNAM.
- 26.- Romero, M. "La contaminación del aire: su repercusión como problema de salud". Revista cubana de Higiene y epidemiología 2006 Vol. 44 No. 2 (en línea) (revisado 17 mayo 2016) disponible en red <http://scielo.sld.cu/pdf/hie/v44n2/hie08206.pdf>
- 27.- Santiago de J. 2014. "Síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos de  $WO_3-V_2O_5/Al_2O_3$  para el proceso de desulfuración oxidativa (ODS)" Tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.
- 28.-Qian, E. (2008) "Development of novel nonhydrogenation desulfurization process: Oxidative desulfurization of distillate". Journal of The Japan Petroleum Institute. 51,14-31.
- 29.- Wan Azelee Wan Abu Bakar (2012) "Effect of transition metal oxides catalyts on oxidative desulfuration of model diesel". Fuel Processing Technology 101. 78-84
- 30.-Wan Nur Aini Wan Mokhtar. (2016) "Development of bimetallic and trimetallic oxidesdoped on molybdenum oxide based material onoxidative desulfurization of diesel". Arabian journal of chemistry <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.020>
- 31.- Zavala Soriano E. 2013. "Estudio de la reactividad de dibenzotiofenos en un proceso continuo de ODS con catalizadores de Mo". Tesis de licenciatura en ingeniería química. Facultad de Química UNAM.

## Apéndices

### Apéndice 1 Titulación yodométrica.

Para realizar las titulaciones yodométricas se necesita preparar un matraz con 20mL de ácido sulfúrico al 20%, 2.5mL de yoduro de potasio 0.24M y 3 gotas de heptamolibdato de amonio al 20%. Se toma una muestra del reactor de 0.5mL se incorpora al matraz y se va titulando con tiosulfato de potasio 0.013M, al ir observando que la coloración (amarilla) va disminuyendo, se llega a un punto en el cual para continuar la titulación se le adiciona 3 gotas de almidón, en ese momento la disolución tendrá un color azul marino, por lo cual se continua con la titulación hasta que se llegue a un color blanco, en ese momento se conoce la cantidad de tiosulfato necesario para producir yodo, indirectamente se está analizando la cantidad de peróxido de hidrógeno que no ha reaccionado y finalmente se conocería la relación oxígeno-azufre que se tiene en el reactor para cualquier tiempo.

La solución ácida se prepara tomando 500mL de agua destilada en un matraz aforado de 1L y se adiciona 50 mL de ácido sulfúrico concentrado, esto se hace en la campana ya que la reacción es exotérmica, a continuación se agrega más agua hasta llegar al aforo y se mezcla para homogeneizar la disolución.

El yoduro de potasio se prepara agregando 50mL de agua destilada en un matraz aforado de 100mL y se adiciona 4g de la sal yoduro de potasio, a continuación se coloca más agua hasta el aforo y se mezcla para homogeneizar.

La solución de tiosulfato de sodio se prepara calentando 500mL de agua destilada hasta que llegue a su punto de ebullición, a continuación se deja enfriar (manteniéndola tapada), se pesa 0.1g de bicarbonato de sodio y 1.6g de tiosulfato de sodio, se coloca el agua en un matraz aforado de 500mL y se le agrega el bicarbonato y el tiosulfato de sodio, se mezclan para homogeneizar.

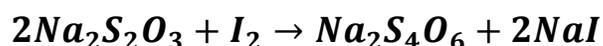
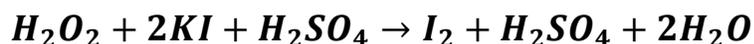
## APÉNDICE

---

La solución de heptamolibdato de amonio se prepara pesando 20g de heptamolibdato de amonio y se disuelven en un matraz aforado de 100mL con agua destilada.

El almidón se prepara pesando 0.3g de almidón, se toman 50mL de agua destilada y se calienta, cuando este en ebullición se adiciona el almidón y se deja 5 minutos calentando, posteriormente solo con agitación se deja enfriar.

Reacciones involucrada en la titulación yodométrica:

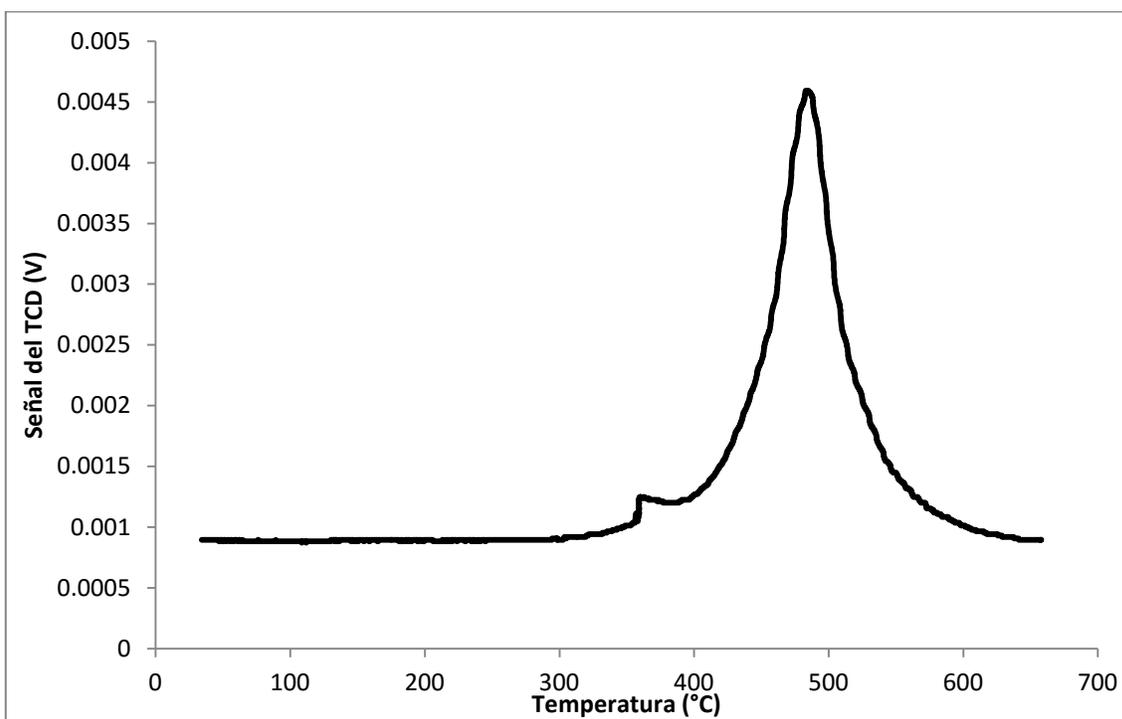


### **Apéndice 2 Reducción a temperatura programable.**

Se pesaron 0.25g del catalizador monometálico y de los dos bimetálicos, los cuales se llevaron al TPR hasta una temperatura de 1000°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, posteriormente se obtuvieron los datos de tiempo, temperatura y conductividad térmica, con dicha información se realizó la gráfica de conductividad contra temperatura. Al tener las gráficas se observó, el punto máximo de cada una y con esto se obtuvo el área bajo la curva que indica la cantidad de hidrógeno que se requiere para reducir el tungsteno y molibdeno.

Se tomó como referencia el TPR de  $V_2O_5$  (gráfica 1) porque este se reduce en su totalidad y con ello se puede conocer la cantidad de hidrógeno que fue requerido para la reducción. El área bajo la curva obtenida de pesar 53mg del catalizador  $V_2O_5$  fue de 1.42333 V\*s. Con el peso del catalizador se realizó el cálculo para conocer el número de moles de hidrógeno necesarios para su reducción la cual fue de 0.58 mmol de  $H_2$ .

## APÉNDICE



Gráfica 1.- TPR de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (reactivo analítico)

$$n H_2 = 53mg \left( \frac{1g}{1000mg} \right) \left( \frac{1mol V_2O_5}{181.88g} \right) \left( \frac{2mol H_2}{1mol V_2O_5} \right) = 0.58 mmol H_2$$

El área obtenida del termograma de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es de 1.42333 V\*s



## APÉNDICE

---

### Factor de reducción (Fred)

El factor de reducción es una relación entre el área y el número de moles de hidrógeno, es decir toma en cuenta un compuesto para reducirlo en su totalidad, de esta forma se conocerá cuánto disminuyó el estado de oxidación del compuesto a analizar.

$$Fred = \frac{mol H_2}{Área V_2O_5} = \frac{0.000582802 mol H_2}{1.4233333 V * s} = 0.409 \frac{mmol H_2}{V * s}$$

Conociendo el número de moles y el área, se calculó el factor de reducción (Fred) y en este caso fue de 0.409 mmol H<sub>2</sub>/V\*s

Después, con el peso de tungsteno de 0.25g se realizó el cálculo para conocer cuántas moles de H<sub>2</sub> se tenía presentes si se reducía todo el tungsteno.

$$n_{H_2} = 0.25g W_{8Al} \left( \frac{8g WO_3}{100g W_{8Al}} \right) \left( \frac{1mol WO_3}{231.85g} \right) * \left( \frac{3mol H_2}{1mol WO_3} \right) = 0.381 mmol H_2$$

El área de la reducción de WF fue de 0.8468 V\*s.

Conociendo el factor con respecto a vanadio, se calculó la cantidad de moles de hidrógeno que reaccionó con tungsteno.

$$n_{H_2} = (0.409) * (0.8468) = 0.3467 mmol H_2$$

$$\frac{(0.3467)}{0.3817} * (100) = 90.84\%$$

### Apéndice 3 Constantes cinéticas para la transformación de los DBT's (ka) y formación de sulfonas (ks).

Las gráficas 15, 21, 35-38 y 45 se obtuvieron al calcular las constantes cinéticas (ka y ks) para cada una de las reacciones. A continuación se presentan las tablas con los valores obtenidos.

Para conocer las constantes cinéticas se utilizaron las ecuaciones de conversión y producción con los resultados obtenidos del análisis cromatográfico de las muestras tomadas por las pruebas de actividad de los catalizadores.

$$\text{Conversión} = \left( \frac{(DBT_0 - DBT_t)}{(DBT_0)} \right) * (100) = x$$

$$\text{Producción} = \left( \frac{DBTO_{2(t)}}{DBT_0} \right) * (100) = x$$

Donde:

$DBT_0$  = Concentración de dibenzotiofeno al inicio de la reacción.

$DBT_t$  = Concentración de dibenzotiofeno al tiempo (t)

$DBTO_{2(t)}$  = Concentración de sulfonas obtenidas al tiempo (t)

Con los resultados se creó una gráfica del logaritmo de conversión o producción contra el tiempo, se obtuvo la regresión de los datos

## APÉNDICE

experimentales y posteriormente se utilizó la ecuación de velocidad de reacción de primer orden:

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

Donde:

*k* = constante cinética obtenida de la regresión

*t* = tiempo de reacción

*x* = Conversión o producción

En el caso de la transformación de los DBT's la constante cinética se define como *k<sub>a</sub>* y para el caso de la formación de productos es *k<sub>s</sub>*.

Tabla 1.- Constantes cinéticas (*k<sub>a</sub>*) de los catalizadores bimetálicos calcinados con flujo y sin flujo a 30°C para la conversión de DBT's.

CATALIZADOR		<i>k<sub>a</sub></i> (1/min)	R
WMo8f	DBT	0.0287	0.923
	4-MDBT	0.0212	0.995
	4,6-DMDBT	0.0155	0.82
WMo8m	DBT	0.0247	0.9067
	4-MDBT	0.0195	0.9146
	4,6-DMDBT	0.0136	0.9954

## APÉNDICE

Tabla 2.- Constantes cinéticas ( $k_a$ ) de los catalizadores monometálicos y bimetálicos a 60°C para la conversión de DBT's.

CATALIZADOR		$k_a$ (1/min)	R
WMo4f 1000	DBT	0.35	1
	4-MDBT	0.1447	1
	4,6-DMDBT	0.049	0.9839
WMo4f 800	DBT	0.0746	1
	4-MDBT	0.0353	0.9346
	4,6-DMDBT	0.0213	0.9848
Wf 920	DBT	0.055	0.7694
	4-MDBT	0.03	0.9514
	4,6-DMDBT	0.0192	0.9864
WMo4f	DBT	0.051	0.9569
	4-MDBT	0.023	0.9756
	4,6-DMDBT	0.011	0.9134
Wf 870	DBT	0.0475	0.8143
	4-MDBT	0.0214	0.9633
	4,6DMDBT	0.0103	0.9813
WMo4f 400	DBT	0.0362	0.8963
	4-MDBT	0.0189	0.983
	4,6-DMDBT	0.0097	0.8689
Wf 1000	DBT	0.0357	0.9052
	4-MDBT	0.0199	0.9855
	4,6-DMDBT	0.0095	0.9948
Wf	DBT	0.02	0.9718
	4-MDBT	0.0087	0.9069
	4,6-DMDBT	0.0037	0.7484

## APÉNDICE

Tabla 3.- Constantes cinéticas ( $k_a$ ) de los catalizadores bimetalicos calcinados con flujo y sin flujo a 60°C para la conversión de DBT's

		$k_a$ (1/min)	R
<b>WMo8f 1000</b>	<b>DBT</b>	0.7667	1.0000
	<b>4-MDBT</b>	0.7667	1.0000
	<b>4,6DMDBT</b>	0.7667	1.0000
<b>WMo8m 1000</b>	<b>DBT</b>	0.4032	1.0000
	<b>4-MDBT</b>	0.2657	1.0000
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.1696	1.0000
<b>WMo8f 800</b>	<b>DBT</b>	0.3900	0.7569
	<b>4-MDBT</b>	0.2566	0.7555
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.1230	0.7720
<b>WMo8m 800</b>	<b>DBT</b>	0.2455	1.0000
	<b>4-MDBT</b>	0.1255	1.0000
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.0631	1.0000
<b>WMo8f</b>	<b>DBT</b>	0.1944	0.9514
	<b>4-MDBT</b>	0.1000	0.9907
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.0500	0.7022
<b>WMo8m</b>	<b>DBT</b>	0.1152	0.8655
	<b>4-MDBT</b>	0.0728	0.9396
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.0454	0.9105

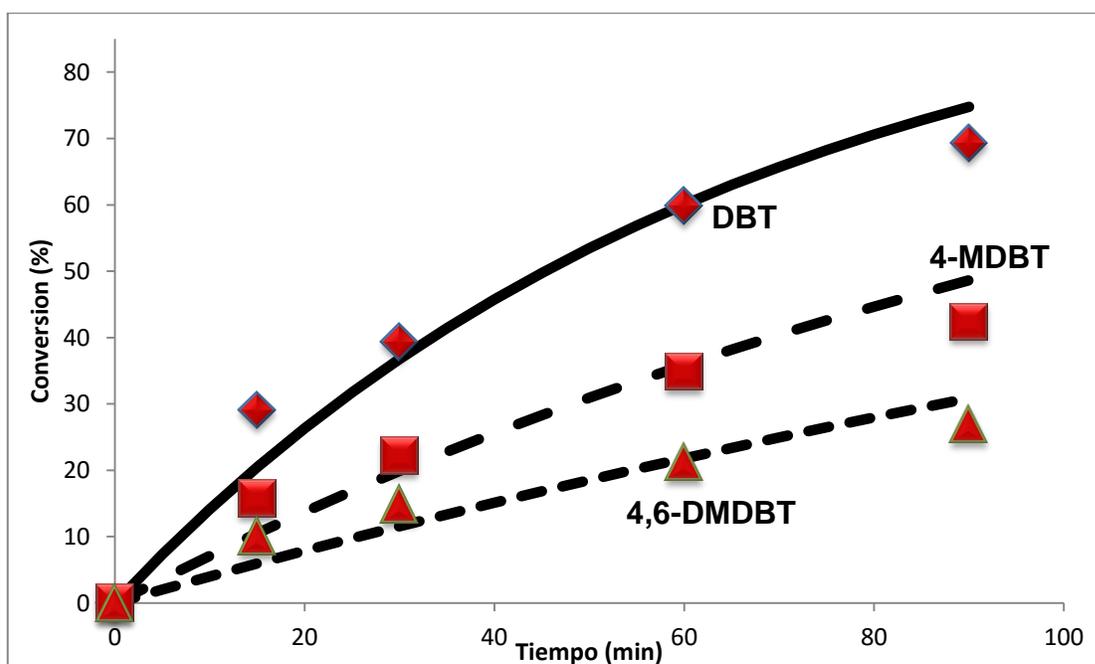
## APÉNDICE

Tabla 13.- Constantes cinéticas ( $k_a$ ) de los catalizadores monometálicos de molibdeno para la conversión de DBT's.

		$k_a$ (1/min)	R
<b>Mo4f 900</b>	<b>DBT</b>	0.0186	0.992
	<b>4-MDBT</b>	0.0087	0.9834
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.0053	0.953
<b>Mo4f</b>	<b>DBT</b>	0.0186	0.9731
	<b>4-MDBT</b>	0.0075	0.9845
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.0043	0.9993
<b>Mo4f 400</b>	<b>DBT</b>	0.0108	0.9212
	<b>4-MDBT</b>	0.0061	0.9721
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.0038	0.9852
<b>Mo4f 740</b>	<b>DBT</b>	0.0076	0.9904
	<b>4-MDBT</b>	0.0039	0.9909
	<b>4,6-DMDBT</b>	0.0017	0.9975

### Apéndice 4.- Pruebas de envejecimiento.

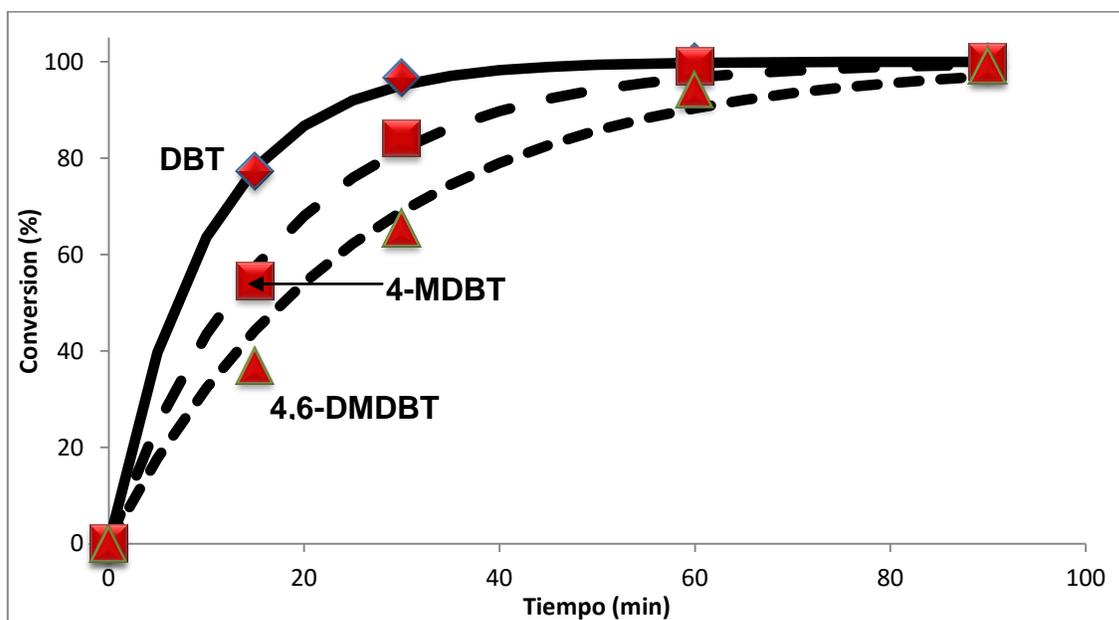
En la gráfica 2 se presenta la actividad del catalizador de tungsteno oxidado con 230 días de vida, en donde se percibe que la conversión es de 68% para el DBT, 41% para el 4-MDBT y 27% para el 4,6-DMDBT.



Gráfica 2.- Conversión a sulfona con el catalizador añejo monometálico Wf (230 días).

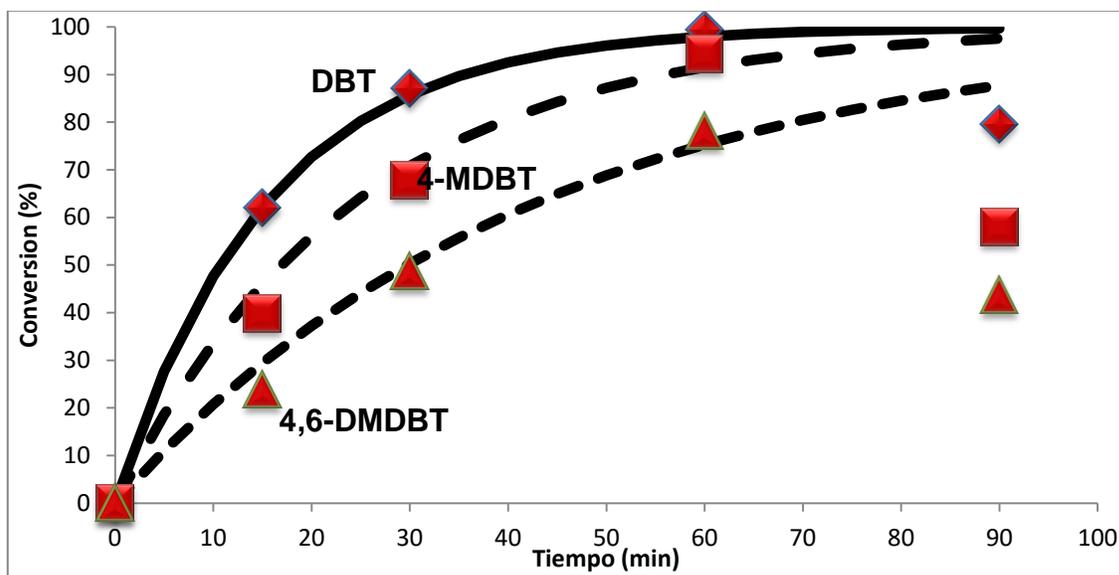
## APÉNDICE

La gráfica 3 representa la conversión de los DBT's con el catalizador bimetalico de tungsteno y 8% de molibdeno oxidado calcinado a condiciones dinámicas con 99 días de vida.



Gráfica 3.-Conversión a sulfona con el catalizador añejo WMo8f. (99 días).

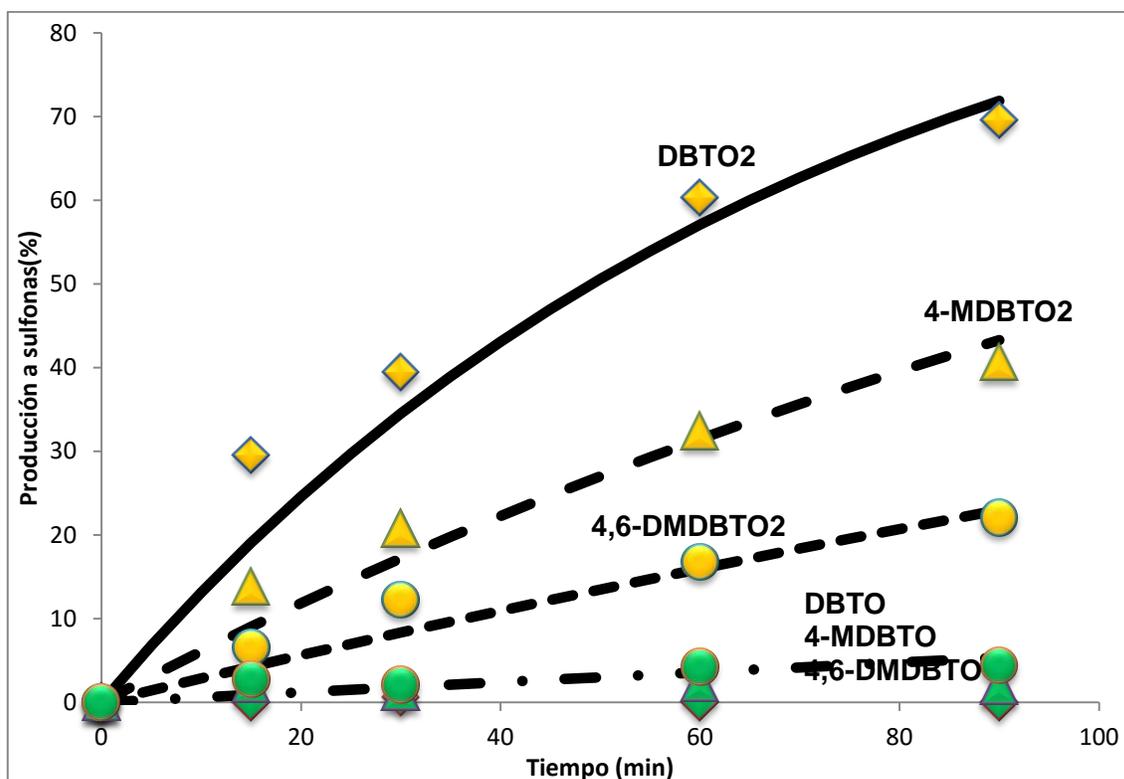
La gráfica 4 representa a conversión de los DBT's usado un catalizador bimetalico de tungsteno y 4% de molibdeno reducido a 1000°C con 153 días de vida.



Gráfica 4.- Conversión a sulfona con el catalizador añejo WMo4f 1000 (153 días).

## APÉNDICE

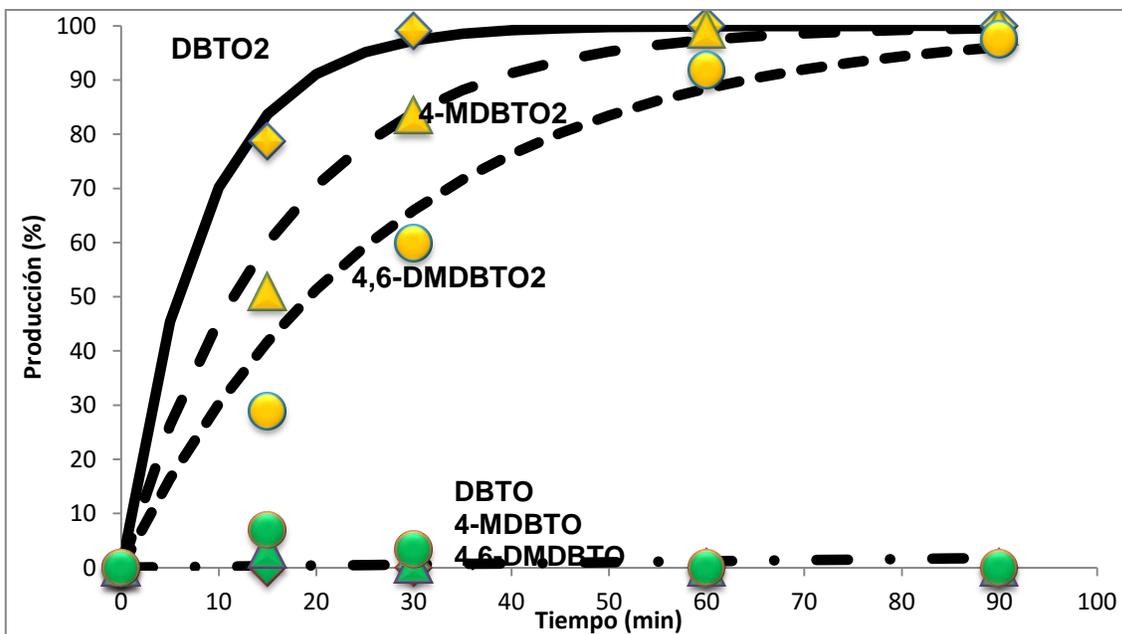
La gráfica 5 representa la producción de sulfonas con el catalizador de tungsteno con 230 días de vida, en donde se puede ver que se logró obtener 70% de DBTO<sub>2</sub>, 40% de 4-MDBTO<sub>2</sub> y 20% de 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>, de la misma manera aparecen los intermediarios sulfóxidos con menos de 5%.



Gráfica 5.-Producción de sulfonas y sulfóxidos con el catalizador añejo Wf (230 días).

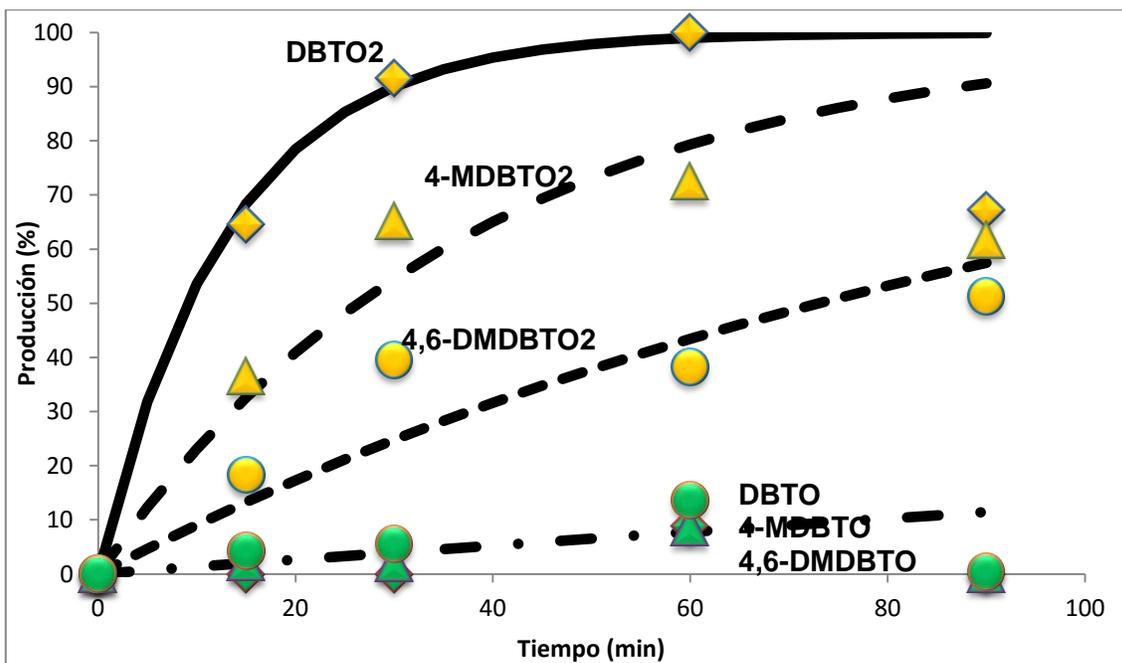
La gráfica 6 representa la producción de sulfonas con el catalizador bimetálico de tungsteno y 8% de molibdeno con 99 días de vida, en donde se observa que se logró obtener 100% de DBTO<sub>2</sub>, 4-MDBTO<sub>2</sub> y 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> a los 90 minutos de reacción, de la misma manera aparecen los intermediarios sulfóxidos con menos de 3%.

## APÉNDICE



Gráfica 6.-Producción a sulfonas y sulfóxidos con el catalizador añejo WMo8f. (99 días).

La gráfica 7 representa la producción a sulfonas usando un catalizador bimetalico WMo4f 1000 con 153 días de vida, en donde se logró obtener 100% de DBTO2, 90% de 4-MDBTO2 y 55% de 4,6-DMDBTO2, de la misma manera aparecieron los intermediarios (sulfóxidos) con un 10%.

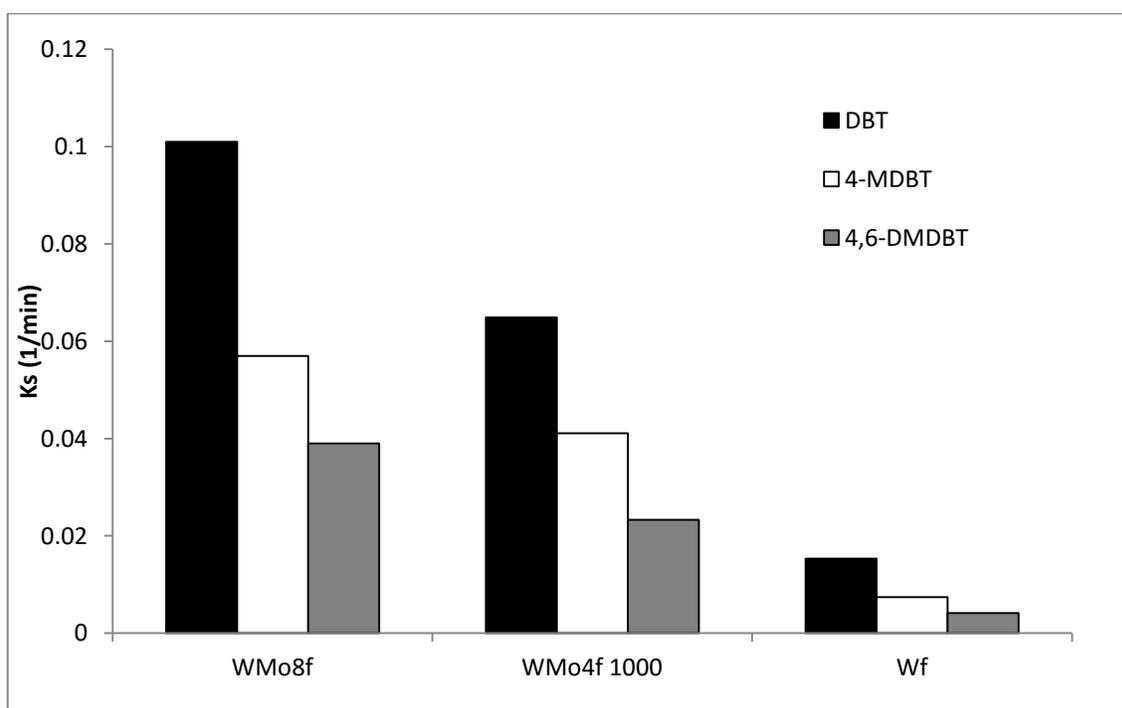


Gráfica 7.- Producción a sulfona y sulfóxidos con el catalizador añejo WMo4f 1000 (153 días).

## APÉNDICE

En las gráficas 2-7 se aprecia la conversión y producción de los catalizadores envejecidos, la actividad disminuye tomando de referencia la primera prueba, en el caso del catalizador monometálico la diferencia fue del 12%, mientras que en los bimetálicos fue casi del 50%, esto implica que el paso del tiempo afecta a los catalizadores haciendo que se desactiven.

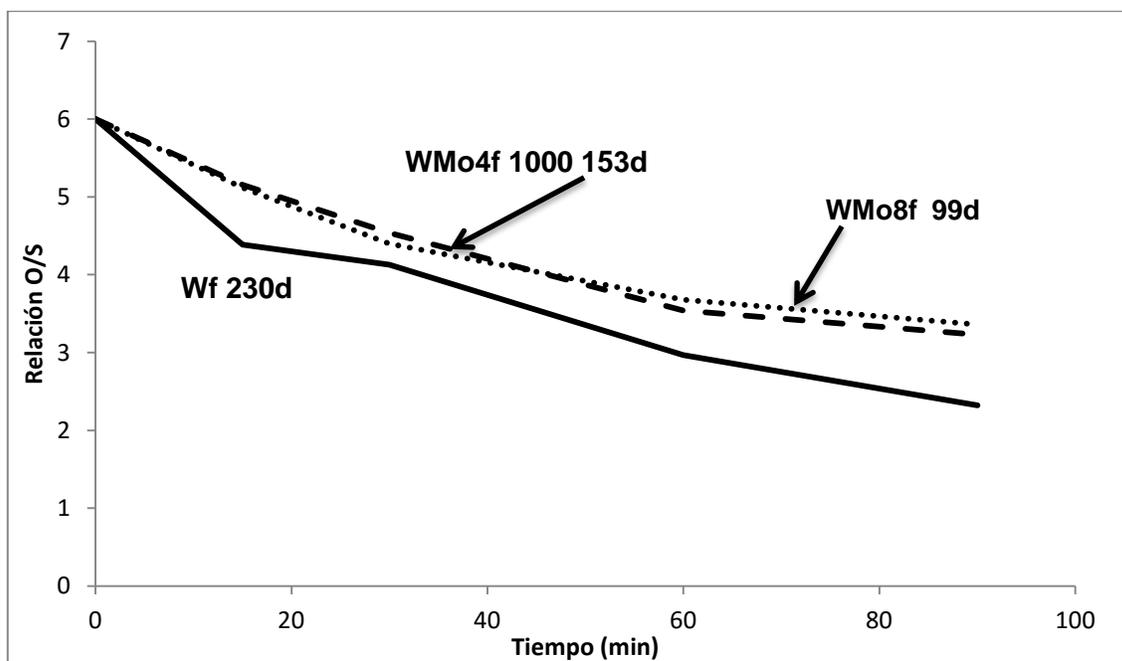
La gráfica 8 representa el valor de las constantes cinéticas ( $k_s$ ) para la producción de sulfonas con los catalizadores envejecidos (WMo8f con 99 días, WMo4f 1000 con 153 días y Wf con 230 días)



Gráfica 8.- Constantes cinéticas ( $k_s$ ) con los catalizadores envejecidos (WMo8f con 99 días, WMo4f 1000 con 153 días y wf con 230 días)

## APÉNDICE

De la misma forma en la gráfica 9 se aprecia que no fue necesaria la adición de peróxido de hidrógeno, ya que la relación de oxígeno-azufre se mantuvo por arriba del valor estequiométrico, por lo cual se ve reflejada la disminución de la actividad con el paso del tiempo.



**Gráfica 9.-** Relación de oxígeno/azufre correspondiente al avance de la reacción con los catalizadores envejecidos.