



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE ÓXIDOS DE  
Fe y Mo EN LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE  
DIBENZOTIOFENOS**

**TESIS**

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

**PRESENTA**

**ABRAHAM GIOVANNI VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ**



**CIUDAD DE MÉXICO**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Luis Cedeño Caero  
**VOCAL:** Profesor: Rodolfo Ruíz Trejo  
**SECRETARIO:** Profesora: Lucero Paola Chávez Salgado  
**1er. SUPLENTE:** Profesora: Alejandra Mendoza Campos  
**2° SUPLENTE:** Profesora: Anna Kozina

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA,  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM, LABORATORIO 225, CONJUNTO E.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

**SUSTENTANTE:**

---

ABRAHAM GIOVANNI VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ

*Porque no hay nada oculto que no haya de ser manifestado,  
ni secreto que no haya de descubrirse.*

*Marcos 4:22*

# Agradecimientos

A mis padres, Juan Luis Velázquez Pérez y Martha Hernández Rojo, por creer siempre en mí, por darme la oportunidad de permitirme haber llegado hasta donde estoy, por su apoyo incondicional y por haberme brindado una muy buena educación, principios y valores inconmensurables.

A mi abuelita, Carmen Pérez Yáñez, por su dedicación, apoyo y amor, por haber sacado adelante a toda la familia, por educarme, por ser tan buena persona y por estar siempre con nosotros.

A mis hermanos, Nadia y Emilio, por ser gran parte de mi inspiración, por todos los momentos que hemos y seguiremos compartiendo juntos y por hacerme saber que siempre puedo contar con ustedes, los amo.

A mi novia, Diana Hermida, por estar conmigo en las buenas y en las peores, por hacer de mí una mejor persona, y por compartir conmigo de los mejores momentos en mi vida, gracias por todo tu amor y por permitirme ser feliz a tu lado.

A la memoria de mi abuelo Francisco Hernández, por enseñarme a ser constante, trabajador y detallista, por querer como quisiste a toda tu familia, mi admiración y respeto por siempre.

A mi abuela Carmela Rojo Arzola, a mis tíos y primos, por sus buenos deseos.

Al Dr. Luis Cedeño Caero por dejarme formar parte de su equipo de trabajo, por su paciencia, por compartir conmigo sus amplios conocimientos, consejos y recomendaciones que sin duda me fueron y me serán de gran utilidad no solo a lo largo de mi estadía en el UNICAT sino también en mi vida cotidiana y que permitieron la constante mejora de este trabajo.

A los maestra Lucero Paola Chávez Salgado por su amable colaboración en la revisión y corrección de este trabajo y al maestro Rodolfo Ruíz Trejo por las recomendaciones y los consejos brindados.

A todos mis buenos amigos; Alfonso y Ricky, por ser verdaderos ejemplos de superación, por todo su apoyo a lo largo de la carrera; a Hugo, Pepe Toño, César Jorge y Rafael por todos los buenos momentos; a Gibran, Ana y Fabiola por compartir sus interesantes puntos de vista; a Mizael, Dulce, Manuel, Mauricio, Eduardo, Marisol, Julio, Juan y Marco por todos los momentos que compartimos en el UNICAT, por sus valiosas recomendaciones y por compartir conmigo sus conocimientos que me ayudaron en la realización de este trabajo.

A la UNAM por formarme como profesionista y por brindarme todo lo necesario para una educación excelsa y de excelencia, a la Facultad de Química y a los profesores que me ayudaron a forjar mi carrera universitaria.

Al proyecto DGAPA IN115317 y al PAIP FQ-UNAM por el apoyo financiero otorgado.

A los que nunca me dijeron no, cuando de verdad necesité.

# Índice

<b>Capítulo I. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo general.....	6
1.2 Objetivos particulares.....	6
<b>Capítulo II. Antecedentes.....</b>	<b>7</b>
2.1 Compuestos de azufre en el petróleo.....	7
2.2 Distribución de compuestos de azufre en las fracciones destiladas .....	10
2.3 Efectos perjudiciales de los compuestos de azufre en el petróleo .....	11
2.3.1 Problemas de corrosión.....	11
2.3.2 Desactivación o envenenamiento del catalizador .....	12
2.3.3 Efectos en la salud .....	13
2.3.4 Contribución a la contaminación atmosférica .....	14
2.3.4.1 Efectos directos del SO <sub>2</sub> en la atmósfera .....	14
2.3.4.2 Lluvia ácida.....	15
2.4 Normatividad sobre el contenido de azufre en los combustibles .....	17
2.5 Desulfuración de los productos del petróleo .....	18
2.5.1 Hidrodesulfuración (HDS) .....	19
2.5.2 Desulfuración Oxidativa (ODS) .....	21
2.5.3 Condiciones de operación en la ODS .....	23
2.5.4 Descripción general del proceso ODS .....	23
2.5.5 Catalizadores empleados en la ODS .....	25
2.5.6 Justificación y ventajas del proceso de ODS .....	26
2.6 Reacciones de reducción de los óxidos de hierro .....	27
2.7 Reacciones de reducción de los óxidos de molibdeno .....	27
<b>Capítulo III. Metodología Experimental.....</b>	<b>29</b>
3.1 Preparación de los catalizadores .....	29

3.1.1 Preparación de los catalizadores másicos .....	34
3.1.2 Preparación de los catalizadores soportados .....	35
3.2 Caracterización de los catalizadores .....	36
3.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR) .....	36
3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) .....	38
3.2.3 Propiedades texturales (método BET) .....	39
3.2.4 Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	40
3.3 Pruebas de actividad catalítica (ODS).....	41
<b>Capítulo IV. Resultados y discusión.....</b>	<b>46</b>
4.1 Caracterización de catalizadores mediante reducción a temperatura programada (TPR) .....	46
4.1.1 Catalizadores másicos.....	46
4.1.2 Catalizadores con diferente soporte .....	48
4.1.3 Catalizadores reducidos total y parcialmente .....	51
4.1.4 Variación del contenido de Fe en catalizadores soportados en Catapal B. ....	53
4.2 Caracterización de catalizadores mediante SEM-EDX .....	56
4.2.1 Micrografías SEM .....	61
4.3 Propiedades texturales (Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poros) .....	64
4.4 Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	68
4.5 Pruebas de actividad catalítica (ODS).....	75
<b>Conclusiones.....</b>	<b>102</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>105</b>
<b>Apéndices</b>	
<b>Apéndice I.</b> Cálculos para la preparación del catalizador $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$ .....	<b>111</b>
<b>Apéndice II.</b> Reducción a temperatura programada de $\text{Ag}_2\text{O}$ .....	<b>113</b>
<b>Apéndice III.</b> Yodometría .....	<b>116</b>
<b>Apéndice IV.</b> Cálculo de las constantes cinéticas.....	<b>118</b>



# Abreviaturas

SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre
HDS	Hidrodesulfuración
ODS	Desulfuración oxidativa
TPR	Reducción a temperatura programada
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X
BET	Brunauer, Emmet y Teller
XRD	Difracción de rayos X
Ag <sub>2</sub> O	Óxido de plata
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
Fe	Hierro
Mo	Molibdeno
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno
FeS <sub>2</sub>	Pirita o disulfuro de hierro
R-SH	Tiol
R-S-R	Sulfuro
THT	Tiolano
Th	Tiofeno
BT	Benzotiofeno
BNT	Benzonaftotiofeno
ASTM	American Society for Testing and Materials
DBT	Dibenzotiofeno
4-MDBT	4-Metildibenzotiofeno

4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DBTO <sub>2</sub>	Sulfona de Dibenzotiofeno
4-MDBTO <sub>2</sub>	Sulfona de 4-Metildibenzotiofeno
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	Sulfona de 4,6-Dimetildibenzotiofeno
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
ppm	Partes por millón
ppmw	Partes por millón en peso
Hg	Mercurio
Pb	Plomo
As	Arsénico
O <sub>2</sub>	Oxígeno
Pt	Platino
Co	Cobalto
Ni	Níquel
Pd	Paladio
Ru	Rutenio
R	Grupo alquilo
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrógeno
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de molibdeno
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de hierro (II,III) o Magnetita
O/S	Relación molar oxidante-azufre
HMA	Heptamolibdato de amonio
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 8H <sub>2</sub> O	Ferrimolibdita

# Capítulo I

## Introducción

El petróleo ha sido una de las principales fuentes de energía en el mundo desde hace varias décadas. Los productos derivados del petróleo, particularmente los combustibles son parte esencial del desarrollo industrial y del bienestar social.

El crudo o petróleo se caracteriza por ser una mezcla compleja que contiene miles de hidrocarburos, pequeñas cantidades de agua, compuestos orgánicos que contienen azufre y nitrógeno, y compuestos metálicos tales como vanadio y níquel [Borgna, Di Cosimo y Fígoli, 2001].

Generalmente, el petróleo se refina para separar la mezcla compleja de la que está compuesto en fracciones más simples que pueden ser utilizadas como combustibles, lubricantes, y como materia prima intermedia para la industria petroquímica.

Los compuestos azufrados presentes en los combustibles de transporte son principalmente, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus alquil derivados [González y col., 2009].

Pero cabe señalar que la presencia de compuestos de azufre en los combustibles es indeseable debido a varias razones, entre las que destacan las siguientes: pueden causar problemas de corrosión en los motores de combustión interna y equipo de proceso de las refinerías, propician la desactivación de catalizadores en diversos procedimientos de refinado, además, dichos compuestos azufrados contribuyen a la contaminación ambiental debido a que el alto consumo de combustible provoca una mayor cantidad de emisiones de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), gases responsables de la lluvia ácida, así como de la contaminación atmosférica [Babich, 2003].

El problema de la deterioración ambiental está aumentando constantemente a medida que la demanda de energía aumenta con el crecimiento de la población mundial. Por lo tanto, las autoridades mundiales de regulación ambiental están imponiendo estrictos reglamentos para limitar la cantidad de azufre en los combustibles.

En la actualidad, el proceso industrial comúnmente utilizado para eliminar el azufre de los combustibles es la hidrodeshulfuración (HDS). Este proceso implica el tratamiento de fracciones de petróleo en un reactor que opera a alta temperatura (hasta 400°C) en presencia de un catalizador a alta presión parcial de hidrógeno. Sin embargo a pesar de su efectividad, los requerimientos del proceso de HDS hacen que sea una operación demasiado costosa.

Además, la HDS convencional difícilmente puede eliminar los compuestos refractarios del petróleo (dibenzotiofénicos) y por lo tanto no puede alcanzar la condición de ultra bajo contenido de azufre a las condiciones normales de operación. Es por ello que condiciones aún más drásticas de temperatura y presión son necesarias para la remoción de estas especies del combustible. Este proceso es conocido como hidrodeshulfuración profunda.

El proceso de HDS remueve eficientemente tioles, sulfuros y disulfuros pero presenta una baja reactividad para los derivados benzotiofénicos tales como los dibenzotiofenos (DBT) y los DBT alquil substituidos [Song, 2003]. Estos últimos son muy poco reactivos en la HDS debido al impedimento estérico de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 [Javadli & Klerk, 2012].

Por lo tanto, la desulfuración de los combustibles en México es una tarea difícil para los refinadores bajo la regulación vigente de la norma oficial mexicana (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005). Tomando en cuenta este panorama, se están desarrollando nuevas tecnologías de desulfuración que sean rentables y más eficientes que la HDS.

En este sentido se han introducido nuevas tecnologías para la desulfuración de combustibles, incluyendo la desulfuración extractiva, la desulfuración por adsorción,

la desulfuración por precipitación y la desulfuración oxidativa. Es decir, las tecnologías que no utilizan hidrógeno son consideradas atractivas para lograr la alta remoción de los niveles de azufre [Cedeño y col. 2005].

La desulfuración oxidativa, ODS (por sus siglas en inglés Oxidative Desulfurization) es considerado como un tratamiento posterior a la HDS convencional, ya que los compuestos refractarios (dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno) en HDS son altamente reactivos en la ODS. Este proceso se considera una alternativa para la hidrodesulfuración profunda si se realiza posteriormente al hidrotratamiento [Otsuki y col., 2000].

El proceso de ODS consiste en dos etapas: la remoción o extracción de los compuestos dibenzotiofénicos (DBT's) a un disolvente orgánico y la posterior oxidación de los compuestos azufrados para producir sulfóxidos y posteriormente sulfonas, en presencia de un catalizador sólido [Gómez Bernal y Cedeño Caero, 2005]. El orden de estas etapas (extracción y oxidación) puede cambiar o bien, se pueden llevar al mismo tiempo.

El proceso de ODS se puede llevar a cabo a tres o dos fases.

En la ODS a tres fases, dos de estas fases son líquidas y la tercera es sólida: las dos fases líquidas las constituyen el combustible y el disolvente de extracción. La fase del disolvente es la encargada de remover del combustible los compuestos organoazufrados y es en la cual el agente oxidante reacciona con los DBT's para oxidarlos a sus correspondientes sulfonas. La fase sólida corresponde al catalizador.

Por otro lado, la ODS a dos fases se realiza suponiendo que los compuestos organoazufrados presentes en el combustible han sido extraídos a la fase disolvente, por lo que solo participa una fase líquida y una fase sólida, la fase sólida está compuesta por el catalizador y la fase líquida corresponde a los compuestos organoazufrados disueltos en el disolvente de extracción [Martínez Picazo, 2016].

Bajo las condiciones de reacción (60°C), la mejor remoción de compuestos se da cuando se emplea como disolvente de extracción al acetonitrilo y en consecuencia se tiene una mayor producción de sulfonas [Gómez, 2005].

La ODS tiene un gran potencial para ser un proceso complementario de la HDS convencional en la producción de combustibles de ultra bajo azufre, debido a que la ventaja más evidente del proceso de ODS sobre la HDS profunda es la fácil oxidación de los compuestos con casi nula reactividad en la HDS profunda a bajas condiciones de temperatura y presión. Las condiciones de reacción de la ODS son comúnmente presión atmosférica y temperaturas menores a 120°C [Ismagilov y col., 2011],

En este trabajo se prepararon nuevas formulaciones de catalizadores bimetalicos a base de óxidos de Fe y Mo, máxicos y soportados en alúmina o pseudoboehmita. Donde se varió el estado de oxidación de las especies de Fe y Mo, ya sea oxidando totalmente y reduciendo parcialmente estas especies con la finalidad de determinar el catalizador más activo en el proceso.

Se simplificó el concepto de ODS, puesto que se parte de la oxidación catalítica de las especies refractarias en el disolvente de extracción. El sistema de estudio consiste en una mezcla de dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) disueltos en acetonitrilo, los cuales reaccionan catalíticamente con peróxido de hidrógeno en un reactor por lotes en presencia del catalizador bimetalico de Fe y Mo.

En una segunda serie de experimentos se estudió el efecto de la inclusión de reducciones parciales a las especies activas, para poder determinar si existían diferencias considerables en la actividad catalítica con respecto a las reducciones totales. Por último se varió el contenido de hierro manteniendo constante el contenido de molibdeno, con la intención de determinar la formulación del catalizador más activo en la remoción de azufre mediante la conversión de DBT's y la producción de sulfonas.

La cuantificación de los compuestos organoazufrados, así como de las sulfonas o sulfóxidos se llevó a cabo por cromatografía de gases. El seguimiento del agente oxidante empleado se realizó por medio de valoraciones yodométricas.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de: análisis elemental por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX), reducción a temperatura programada (TPR) y difracción de rayos X (DRX).

## **1.1 Objetivo general**

- Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica de catalizadores a base de óxidos de hierro y molibdeno, máxicos y soportados en alúmina Catapal B o en pseudoboehmita Versal 300.

## **1.2 Objetivos particulares**

- Comparar la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos de óxidos de Fe y Mo para así determinar que catalizador es el más activo en el proceso de desulfuración oxidativa.
- Determinar que compuestos conforman la fase activa, para que ésta presente una alta actividad catalítica en la desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos.
- Comparar el efecto del soporte (Catapal B o Versal 300) sobre la actividad catalítica.
- Evaluar la actividad de catalizadores de Fe-Mo totalmente oxidados y reducidos parcialmente.
- Evaluar la actividad de catalizadores Fe-Mo con distinta carga de Fe.



# Capítulo II

## Antecedentes

En este capítulo se expone a los diversos compuestos de azufre presentes en el petróleo, los efectos perjudiciales por el contenido de azufre en el mismo, se hace mención acerca de los niveles de contenido de azufre permitidos en los combustibles por las normas ecológicas actuales. También se presentan las razones por las que es necesario obtener combustibles con porcentajes casi nulos de azufre, entre ellas están las principales afectaciones ambientales a partir del uso de combustibles fósiles.

Posteriormente, se presenta información sobre el proceso actual de desulfuración de combustibles en la industria química, así como el proceso de ODS como posible proceso complementario de la HDS convencional junto con sus principales características. Además, se muestran las ventajas que presenta sobre la hidrodesulfuración profunda. También se mencionan a los catalizadores empleados en la ODS, retomando el papel del catalizador en una reacción química.

### **2.1 Compuestos de azufre en el petróleo.**

Existen diversos tipos de compuestos de azufre y de igual manera, la cantidad de estos varían de acuerdo a los diferentes tipos de crudos, ya sean pesados o ligeros, según sus yacimientos petrolíferos de origen.

En general, en el crudo más pesado, la proporción y la complejidad de los compuestos de azufre suele ser mayor con respecto a la de los crudos ligeros.

La concentración de azufre en el petróleo puede presentar trazas altas hasta del 8% en masa, dependiendo de su fuente de extracción, por ejemplo, el contenido de azufre en el crudo ligero de Pennsylvania contiene trazas del 0.05%, para el crudo

pesado mexicano se tienen trazas hasta del 5% en masa, incluso más [Birch y col., 1925].

Más del 70% de las reservas mundiales de petróleo tienden a presentar composiciones pesadas (con alto contenido de azufre), en la tabla 2.1 se presentan algunos tipos de petróleo en México.

*Tabla 2.1 Tipos de crudos mexicanos.*

<b>Tipo de crudo</b>	<b>Gravedad (°API)</b>	<b>Contenido de azufre (% en peso)</b>
Olmeca	38	0.9
Itsmo	33	1.4
Maya	22	3.6
Ku-Maloob-Zaap	12	5.0

[Cedeño Caero, 2013]

De acuerdo a su naturaleza, los compuestos de azufre en el petróleo, se pueden dividir en dos categorías:

- Compuestos de azufre orgánicos
- Compuestos de azufre inorgánicos

El azufre en su forma inorgánica se encuentra presente como  $H_2S$  (sulfuro de hidrógeno), S (azufre elemental) y como  $FeS_2$  (piritas) que se disuelven o se suspenden en el petróleo.

En su forma orgánica el azufre está unido a una molécula de hidrocarburo como heteroátomo, estos compuestos pueden clasificarse como: tioles, sulfuros, tiofanos, tiofenos, benzotiofenos, benzonaftotiofenos y sus derivados alquilados [Agarwal y col., 2009].

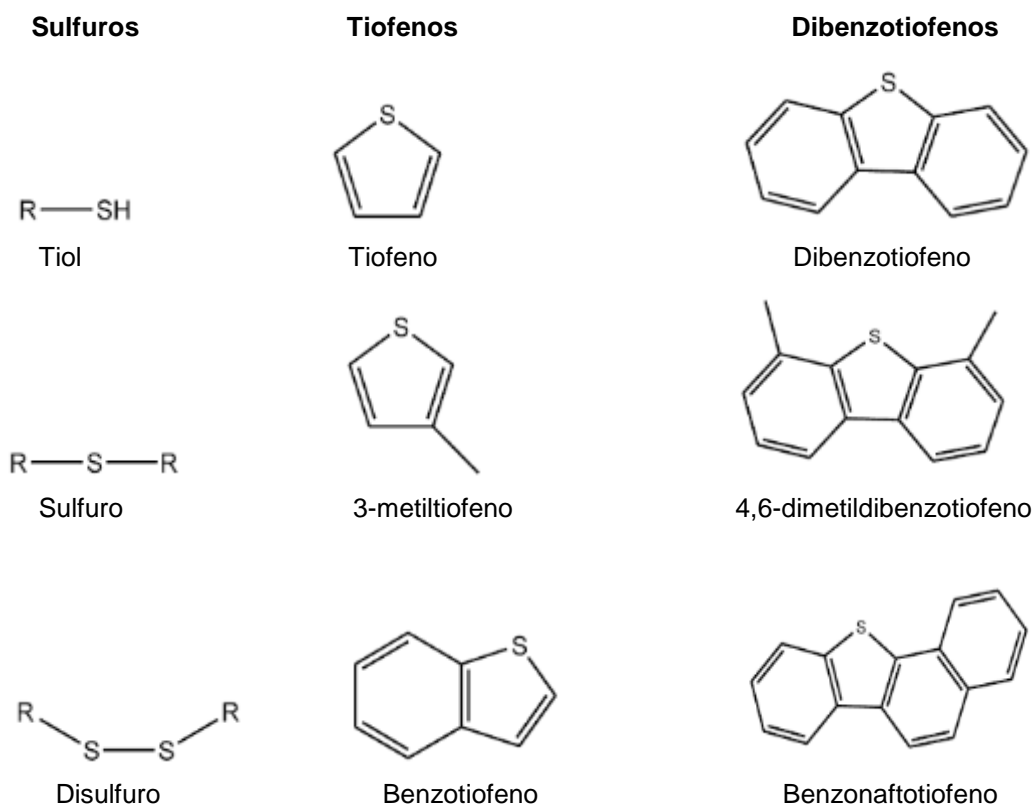
Con base en su reactividad, los compuestos de azufre presentes en el petróleo pueden clasificarse en dos clases:

1. Compuestos de azufre activos.
2. Compuestos de azufre inactivos.

Los compuestos de azufre activos son aquellos que reaccionan directamente con metales y son los causantes de la corrosión, incluyendo al  $H_2S$ , mercaptanos, azufre elemental y otros sulfuros. Estos compuestos de azufre activos imparten una acción corrosiva al petróleo pero, debido a su alta reactividad estos compuestos pueden eliminarse fácilmente.

La segunda clase o bien los compuestos de azufre inactivos no pueden reaccionar fácilmente con los metales, esto incluye a los compuestos de azufre aromáticos como: tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos y sus alquil derivados, etc.

Debido a su limitada reactividad, estos compuestos, particularmente los alquil dibenzotiofenos, son difíciles de eliminar a través de condiciones normales de operación en la hidrodesulfuración [Babich I.V., 2003] y por lo tanto se refieren como compuestos de azufre refractarios (ver Figura 2.1).



*Figura 2.1. Compuestos de azufre representativos presentes en el petróleo.*

## **2.2 Distribución de compuestos de azufre en las fracciones destiladas**

Como ya se mencionó, los compuestos azufrados son usualmente encontrados en todas las fracciones de la destilación del crudo. Las fracciones con un punto de ebullición más alto (pesadas) contienen una mayor cantidad de compuestos azufrados [Heinrich y col.,2001]. Las especies azufradas que se encuentran en las fracciones pesadas incluyen: tiofenos, benzotiofenos, y sus derivados alquilados.

En las fracciones destiladas ligeras, el azufre está generalmente presente en una forma identificable muy sencilla, en su mayor parte como tioles y sulfuros que se pueden eliminar fácilmente mediante procedimientos de extracción o endulzamiento.

Por el contrario, en el caso de las fracciones de destilados pesados o porciones residuales de crudo con un punto de ebullición elevado, el azufre orgánico se presenta en una forma más complicada como un heteroátomo en compuestos poliaromáticos que tienen una reactividad limitada y por lo tanto son difíciles de eliminar [Ahmad, 2013].

En el diésel, los compuestos de azufre son en su mayoría sulfuros, disulfuros, varios tipos de compuestos tiofénicos tales como: benzotiofenos, dibenzotiofenos y una serie de otros tiofenos alquilados.

Como se muestra en la tabla 2.2, la proporción de los compuestos de azufre tiofénicos en el diésel es de aproximadamente el 70%. En el diésel tratado de diversas maneras, los compuestos de azufre identificados mediante cromatografía de gases fueron similares a los sulfuros alifáticos y los alquil derivados de los benzotiofenos y dibenzotiofenos del diésel de acción directa [Hua y col., 2013].

Tabla 2.2. Distribución de diversas clases de compuestos de azufre entre diferentes destilados (% en peso).

Fracciones destiladas	Rango de p. de eb. (°C)	Tioles	Sulfuros	Tiofenos	Tiofenos mayores
Nafta	70-180	50	50	-	-
Keroseno	160-240	25	25	35	15
Diésel	230-350	15	15	35	35
Gas de vacío	350-550	5	5	30	60
Residuo de vacío	> 550	-	-	10	90

(Jadavi y col., 2012).

### 2.3 Efectos perjudiciales de los compuestos de azufre en el petróleo

Los compuestos de azufre se asocian con una variedad de problemas, por lo tanto se eliminan de los productos petrolíferos. A continuación se presenta una visión general de los principales problemas causados por los compuestos de azufre en el petróleo.

#### 2.3.1 Problemas de corrosión

La naturaleza corrosiva de las fracciones de petróleo pesado y destilado ligero se debe a algunos de los compuestos de azufre como lo son el H<sub>2</sub>S, el azufre elemental, los sulfuros alifáticos inferiores y los mercaptanos, son altamente reactivos frente a los metales, causan la corrosión en los sistemas de distribución y los equipos de las refinerías de petróleo [McKetta, 1992; Wood y col., 1925].

La corrosión daña los tanques de almacenamiento, tuberías y demás equipos, reduciendo no sólo su durabilidad sino que también conduce a altos costos de reparación y mantenimiento [Ahmad, 2013]. Este tipo de corrosión en los productos derivados del petróleo se evalúa por medio del grado relativo de corrosividad usando la prueba de corrosión de la tira de cobre (ASTM D 130).

Además de la corrosión directa, los compuestos de azufre también causan corrosión indirecta produciendo  $\text{SO}_x$ , los cuales dañan los revestimientos internos de las tuberías, calderas y partes de motores [Ma y col., 2007]. Durante la combustión del combustible que contiene azufre en las calderas o motores de combustión interna, el azufre orgánico se oxida y se libera como  $\text{SO}_x$ , lo que conduce a la formación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cuando se combina con los vapores de agua presentes en los gases de combustión. A medida que la temperatura disminuye, el ácido se condensa en varias superficies metálicas como el revestimiento de tubos, cilindros, partes internas del motor y causa la corrosión de estas partes, disminuyendo así su durabilidad [Ahmad, 2013].

Se emplean diversas técnicas para combatir la corrosión; estos incluyen la aplicación de revestimientos protectores de las superficies metálicas, aumentando la temperatura de los metales para evitar la condensación de ácido, utilizando diferentes aditivos en la cámara de combustión o aumentando la temperatura de los gases que se acoplan mediante sistemas de calentamiento auxiliares para evitar la precipitación con ácido sobre las superficies metálicas [Hobson & Petroleum, 1984].

### **2.3.2 Desactivación o envenenamiento del catalizador**

La mayor desventaja de los compuestos de azufre en el petróleo es que estos desactivan a los metales de los catalizadores usados en diversos procesos de refinado del petróleo y de otras operaciones ambientales catalíticas [Kent, 2010]. Durante estos procesos las especies de azufre son selectivamente adsorbidas en la superficie o sobre los sitios activos de los metales presentes en los catalizadores, por lo tanto esto causa una inactivación o una reducción de su actividad. Esta pérdida de actividad ocurre después de la formación de los sulfuros metálicos cuando los compuestos azufrados entran en contacto con la superficie de Cu, Ni, Co, etc.

Por ejemplo, la impureza del azufre a nivel de ppm en la alimentación es suficiente para reducir la actividad del catalizador de níquel en pocos días.

Generalmente, las especies de azufre son venenos irreversibles para la mayoría de los catalizadores, por ejemplo los metales pesados como Hg, Pb, As. Por lo tanto la regeneración del catalizador por aire, O<sub>2</sub> o tratamiento con vapor se convierte en una tarea difícil [Froment y col., 1987; Kent, 2010]. Sin embargo en algunos casos en donde los metales son reversiblemente envenenados, estos se pueden regenerar removiendo los compuestos de azufre de la corriente de gas [Kent, 2010].

En las operaciones de combustión, el SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> a partir de los compuestos de azufre pueden formar sulfatos metálicos activos después de ser adsorbidos sobre la superficie del metal [Kent, 2010]. El Pt soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado para la reducción de las emisiones de combustión también se desactiva de la misma manera; el SO<sub>2</sub> producido durante la combustión es oxidado a SO<sub>3</sub> por el Pt que posteriormente es absorbido sobre la superficie de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formar el correspondiente sulfato. El sulfato cubre lentamente la superficie del soporte, causando la oclusión del Pt y conduce a la pérdida en la actividad del catalizador.

El H<sub>2</sub>S es conocido por ser un veneno reversible en catalizadores de Pt utilizado en las reacciones de reciclado y de hidrogenación.

### **2.3.3 Efectos en la salud**

Los compuestos de azufre, particularmente algunos tiofenos condensados, son conocidos por causar efectos adversos en la salud humana pues estos son carcinogénicos o mutagénicos, con la exposición a cierto nivel [Braid y col., 2005; Willey y col., 1981].

El H<sub>2</sub>S es un compuesto maloliente que produce fuertes olores irritantes y causa dolores de cabeza en un corto tiempo de exposición, a largas exposiciones puede conducir a la inconsciencia [Gruse y col., 1960].

Algunos tioles (-C-SH) tienen también un olor repulsivo y picante, además son altamente irritantes y son fuertemente tóxicos a altas concentraciones. Por ejemplo, el metilmercaptano puede ser oído a niveles debajo de las 0.002 ppm, y por

encima de esta concentración sus efectos perjudiciales comienzan. Los tioles pueden causar náusea, vómito, dolor de cabeza, tos, irritación pulmonar e inflamación en ojos, garganta y nariz con la exposición a altas concentraciones.

Bajo condiciones severas de altas concentraciones la exposición prolongada a los tioles puede conducir a una respiración incómoda, a producir espasmos musculares o a provocar la inconsciencia, sin embargo los efectos de la irritación desaparecen tan pronto como el individuo afectado es llevado a la respiración al aire fresco. Además, como los tioles son altamente solubles en las grasas, poco después del contacto se absorben fácilmente en la piel.

Al igual que otros compuestos de azufre, los sulfuros de bajo peso molecular presentan olores repulsivos. El dimetil y dietil-disulfuros son relativamente menos tóxicos y presentan olores menos repulsivos con respecto a los tioles, pero su olor persiste y puede ser percibido a muy bajas concentraciones, arriba del rango de 0.0001 a 0.0002 ppm. Bajo altas concentraciones, los sulfuros causan irritación en ojos, garganta, nariz y pueden ocasionar una parálisis muscular.

### **2.3.4 Contribución a la contaminación atmosférica**

El azufre presente en los productos del petróleo es convertido a  $\text{SO}_2$  durante la combustión, el cual es liberado a la atmósfera, en donde causa serios problemas de contaminación ambiental como la lluvia ácida. También el  $\text{SO}_2$  es directamente dañino a los animales y a la vegetación.

#### **2.3.4.1 Efectos directos del $\text{SO}_2$ en la atmósfera**

El  $\text{SO}_2$  es un gas incoloro de olor penetrante y que es muy dañino para el hombre, animales y para la vegetación. Su principal fuente son los combustibles convencionales que contienen compuestos de azufre, que se utilizan para el transporte y en la industria.

El efecto del  $\text{SO}_2$  en los humanos aparece principalmente en el tracto respiratorio, causando irritación y constricción lo que conduce a una mayor resistencia al paso



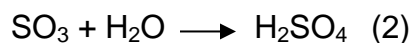
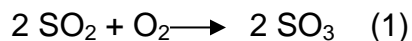
de aire. Estos efectos son más pronunciados en personas que sufren debilidades respiratorias y asma sensibilizada. Los efectos de irritación son experimentados cuando los individuos se exponen a niveles de SO<sub>2</sub> de 1-2 ppm en el aire, a un nivel de SO<sub>2</sub> de 5-10 ppm causa un espasmo bronquial severo, mientras que la exposición a un nivel de 500 ppm puede conducir a la muerte [Manahan, 2010].

La combinación de SO<sub>2</sub> y humo en el aire, que usualmente ocurre cuando el smog es formado por la capa de inversión de temperatura, conduce a un desastre generalizado que afecta no solamente a los humanos sino también a los animales.

Varios incidentes ocurrieron alrededor del mundo en el pasado cuando un alto nivel de SO<sub>2</sub> quedó atrapado en smog, el incidente que más destaca ocurrió en Londres en Diciembre de 1952, smog pesado con 1.3 ppm de SO<sub>2</sub> y 4 mg/m<sup>3</sup> de humo, duró por cinco días, acontecieron aproximadamente 12 000 muertes [Davis, 2002], dichas muertes fueron causadas principalmente debido a la neumonía, bronquitis y casos relacionados a problemas respiratorios.

#### **2.3.4.2 Lluvia ácida**

El SO<sub>2</sub> liberado durante la combustión de combustibles fósiles que contienen compuestos de azufre se oxida fotocatalíticamente a SO<sub>3</sub> en la atmósfera. En la atmósfera, bajo condiciones de humedad, el SO<sub>3</sub> reacciona con el agua y forma H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



De manera similar, los óxidos de nitrógeno forman HNO<sub>3</sub> en la atmósfera, cuando estos ácidos se combinan para causar la precipitación ácida, a esto se le denomina lluvia ácida.

Hoy en día la lluvia ácida es uno de los mayores problemas ambientales; pues además de ser peligrosa para los seres vivos, también afecta negativamente la biota y sus alrededores, de igual manera daña a los objetos no vivos.

La lluvia ácida afecta principalmente al suelo por acción de lixiviación, ya que disuelve y lava los nutrientes que se necesitan para el desarrollo y crecimiento de las plantas, haciendo así que el suelo sea menos fértil, los efectos más perjudiciales se presentan en los bosques debido a que el crecimiento y desarrollo de la vegetación forestal, en particular el de los árboles más grandes es retrasado [Manahan, 2010].

El lavado ácido también disuelve las sustancias nocivas presentes en ciertos suelos, estos son: Hg, Al, Pb, As, etc., contaminando aún más los cuerpos de agua dulce, la vegetación y finalmente llegando a la cadena alimenticia humana.

Ciertos cultivos microbianos beneficiosos en el suelo que no pueden sobrevivir bajo condiciones bajas de pH también son destruidos por la lluvia ácida [Harrison, y col., 2007].

Además, la lluvia ácida daña el recubrimiento de cera en las hojas de los grandes árboles de coníferas, causando manchas en el mismo, por lo que se atribuye una pérdida en su actividad fotosintética. Los árboles infectados se debilitan y se vuelven vulnerables a enfermedades, manifestaciones de insectos y al clima frío. Los árboles en picos o altitudes altas permanecen en contacto directo con las nubes ácidas, por lo tanto, están en mayor riesgo de efectos adversos.

La escorrentía de la lluvia ácida desagua en cuerpos de agua dulce como lagos, arroyos y pantanos, donde perturba la vida acuática. El agua dulce es comúnmente neutra, con pH en el rango de 6-8, y es adecuado para apoyar la vida acuática.

La flora y fauna acuáticas son muy sensibles al pH alto o bajo, por lo tanto la lluvia ácida que disminuye el pH de los cuerpos de agua dulce amenaza en gran medida su supervivencia. El agua ácida afecta principalmente a la reproducción y crecimiento de los organismos que viven en el agua [Singh y col., 2007].

Otro principal deterioro de la lluvia ácida es el daño que ocasiona a las estructuras hechas de metal o piedra como estatuas, edificios, automóviles, etc, cuando son expuestos por largas duraciones [Singh & Agrawal, 2007]. Famosos e históricos

edificios y estatuas alrededor del mundo como el Taj Mahal (India), el Partenón en Atenas (Grecia), la cantería del castillo de Lincoln (Inglaterra) han sufrido daños por la contaminación ácida.

La salud humana no es perjudicada directamente por la lluvia ácida pero es perjudicada indirectamente a través de la intoxicación de la cadena alimenticia.

El agua ácida lixivia las sustancias tóxicas del petróleo y las conduce a los cuerpos de agua fresca, donde encuentran su camino hacia la cadena alimenticia, consumiendo directamente el agua contaminada o utilizando los animales o plantas cultivadas en ellos [Singh & Agrawal, 2007]. Por ejemplo, en Suecia se han encontrado varios lagos contaminados con Hg, que es lixiviado por la lluvia ácida de los suelos circundantes, como medida de precaución los residentes han tenido que dejar de usar peces como alimento de estos lagos posiblemente contaminados.

#### **2.4 Normatividad sobre el contenido de azufre en los combustibles**

Con el fin de detener el grave deterioro ambiental, las autoridades reguladoras ambientales en el mundo han implementado normas y reglamentos serios para limitar la concentración de azufre en los combustibles industriales.

Las agencias de protección ambiental en países desarrollados como Estados Unidos, Japón y en la gran mayoría de países de Europa han fijado el nivel de contenido total permisible de azufre en 10 ppm para la gasolina, mientras que para el diésel quedó fijado en 15 ppm [Largeteau y col., 2012; Stanislaus y col., 2010].

En México la norma oficial mexicana (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005), "Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental" restringe el contenido de azufre para el diésel a máximo 15 ppm. (Ver tabla 2.3).

Tabla 2.3. Especificaciones generales del diésel y de las gasolinas.

NOMBRE DEL PRODUCTO:			Pemex Diésel	Pemex Premium	Pemex Magna
Propiedad	Unidad	Método de prueba			
Azufre	ppm peso	Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía.  (ASTM D 4294-03)  Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros. (ASTM D 5453-05)	Septiembre 2009: 15 máximo	Octubre 2006: 30 promedio/ 80 máximo	Enero 2009: 30 promedio/ 80 máximo

(Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, NORMA Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental).

## 2.5 Desulfuración de los productos del petróleo

En lo que respecta a la problemática ocasionada por los compuestos de azufre en los que éstos fungen como contaminantes ambientales, propician efectos sanitarios perjudiciales y son un obstáculo en los procesos de refinado, es importante eliminar el azufre de los combustibles derivados del petróleo antes de uso como fuente de energía.

Los compuestos de azufre se eliminan del petróleo y de los productos derivados del mismo a través del proceso denominado desulfuración.

Hoy en día la hidrodeshulfuración (HDS) es el único proceso utilizado por las refinerías en todo el mundo para la desulfuración del petróleo [Ahmad, 2013], en la

actualidad se está trabajando para introducir nuevos procesos de desulfuración que se pretende sean más rentables y eficientes que la HDS.

### **2.5.1 Hidrodesulfuración (HDS)**

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) es el proceso predominante para la eliminación de compuestos de azufre del petróleo.

En la HDS se hacen reaccionar las fracciones de petróleo con hidrógeno en un reactor especialmente diseñado y que opera a una alta presión parcial y temperatura elevada en presencia de un catalizador. El azufre unido orgánicamente se convierte en  $H_2S$  durante la reacción y se separa de la alimentación en la corriente de gases de combustión (ver Figura 2.2).

El proceso convencional de HDS se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre los 300-450°C y una presión de 30-300 psi, sin embargo, las condiciones del proceso pueden variar dependiendo de la naturaleza de la alimentación y su contenido de azufre, así como del grado de desulfuración requerido [Jadavi & Klerk, 2012].

Los catalizadores que usualmente se emplean en el proceso convencional de HDS contienen sulfuros de CoMo o NiMo soportados en alúmina [Knudsen y col., 1999; Shafi y col., 2000]. La adición de varios metales nobles tales como Pd, Ru y Pt se ha reportado para potenciar la actividad de las especies catalíticas activas. Por otra parte, la adición de metales nobles aumenta la susceptibilidad de envenenamiento por azufre [Song & Ma, 2003].

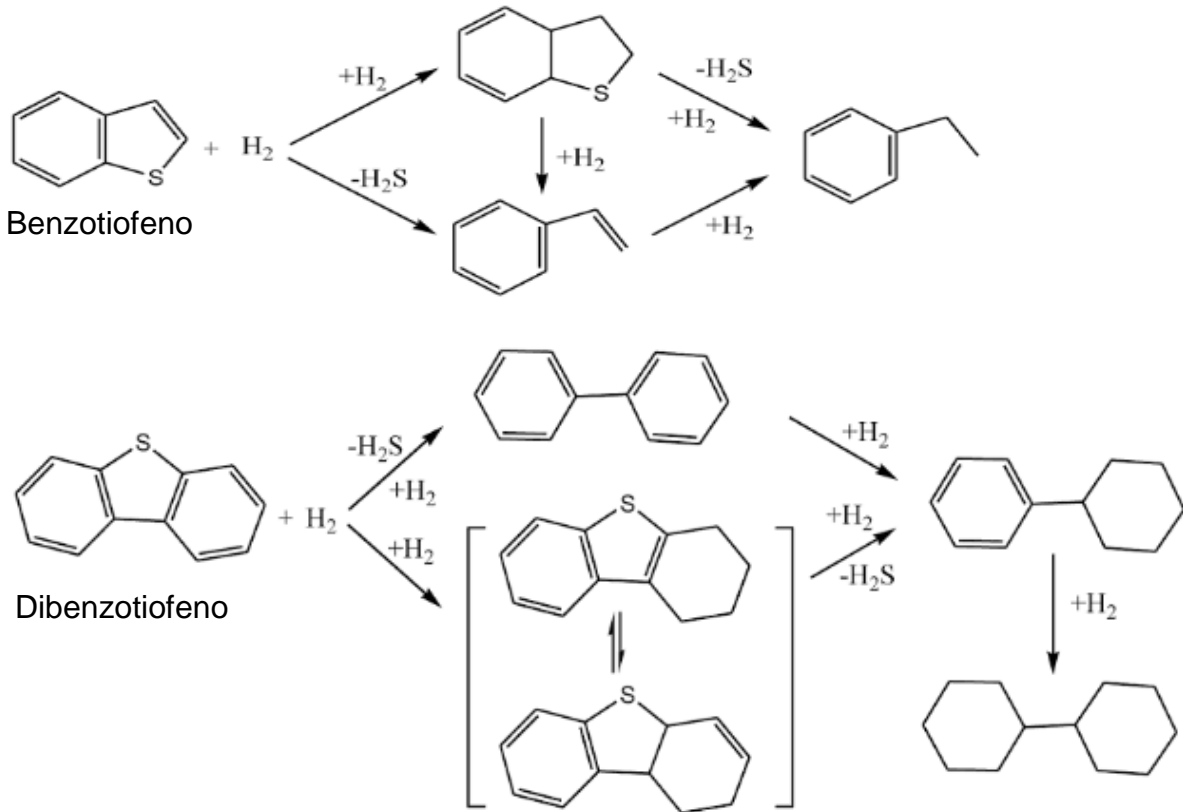
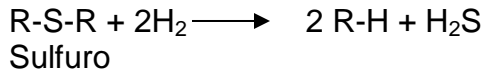
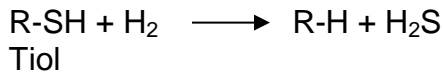
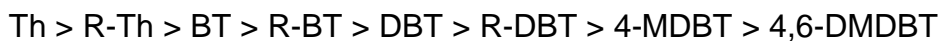


Figura 2.2. Reacción HDS de algunos compuestos de azufre. (Babich & Moulijn, 2003)

Durante el proceso de HDS, el orden de reactividad de diversos compuestos organoazufrados se lleva a cabo de la siguiente manera [Gates y col.,1997; Shafi & Hutchings, 2000]:



Los compuestos de azufre remanentes en el diésel a un nivel inferior de 500 ppm son predominantemente los benzotiofenos, dibenzotiofenos y los dibenzotiofenos con sustituyentes metilo en las posiciones 4 y 6 (4,6-DMDBT), las especies con sustituyentes metilo presentan una baja reactividad en la HDS en condiciones normales de operación, debido a que su estructura se encuentra estabilizada por resonancia y también a las cadenas laterales de metilo que encuentran

impedimento estérico, dichas especies se denominan compuestos de azufre refractarios [Campos-Martin y col.,2010; Javadli & Klerk, 2012].

Para tratar a estos compuestos de azufre refractarios en fracciones de destilado, la operación de HDS requiere de condiciones de operación aún más severas, es decir, una presión parcial de hidrógeno aún más alta, velocidad espacial baja y temperatura elevada. A este proceso se le conoce como HDS profunda.

De acuerdo a los niveles en la eliminación de azufre se pueden diferenciar a la HDS convencional de la HDS profunda:

- HDS convencional: Contenido de azufre ~350-500 ppmw en Diésel.
- HDS profunda: Contenido de azufre por debajo de 15 ppmw en Diésel.

Desafortunadamente con condiciones más severas de operación se producen muchas reacciones secundarias indeseables, que incluyen la saturación de olefinas y aromáticos y la formación de coque que provoca la desactivación de catalizadores. Además, la aplicación de condiciones severas de operación está limitada por el diseño del reactor de HDS [Babich & Moulijn, 2003].

### **2.5.2 Desulfuración Oxidativa (ODS)**

La desulfuración oxidativa es una alternativa como complemento del proceso de HDS, no utiliza hidrógeno y básicamente consta de dos etapas:

1. La remoción o extracción de los compuestos organoazufrados (particularmente a los compuestos dibenzotiofénicos o DBT's) a un disolvente orgánico.
2. La oxidación de los compuestos azufrados mediante el uso de un agente oxidante para producir sulfóxidos y posteriormente sulfonas, en presencia de un catalizador sólido (ver Figura 2.3) [Cedeño Caero, 2013].

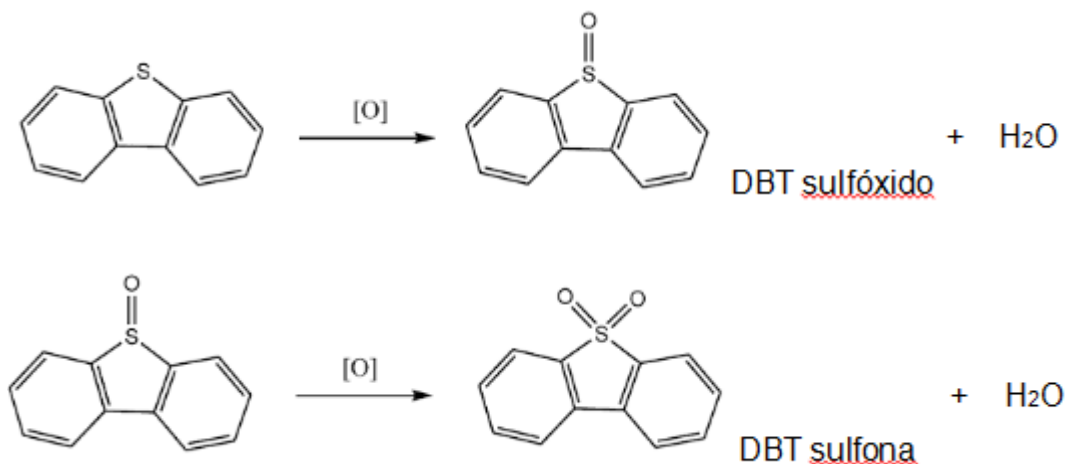


Figura 2.3. Oxidación de un compuesto de azufre.

En la figura 2.3 se muestra un ejemplo de la reacción de oxidación del DBT, en el primer paso el compuesto organoazufrado es oxidado por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar el DBT sulfóxido y una molécula de agua. El sulfóxido es altamente inestable por lo que reacciona nuevamente con el agente oxidante para producir la sulfona y otra molécula de agua.

El orden de reactividad de diferentes compuestos de azufre en la ODS ha sido descrito como se muestra a continuación [Otsuki y col., 2000]:



La reactividad de estos compuestos de azufre aumenta debido a los efectos de la donación de electrones de las cadenas laterales metilo a medida que aumenta la densidad electrónica en el átomo de azufre por el ataque electrofílico sobre el oxígeno.

Este orden de reactividad es totalmente opuesto para las reactividades en la HDS, ya que los compuestos dibenzotiofénicos que presentan una mayor resistencia al ser tratados en la HDS son los más reactivos en la ODS.



### 2.5.3 Condiciones de operación en la ODS

Las condiciones de operación en la ODS se caracterizan por llevarse a cabo a condiciones suaves:

- Temperaturas menores a los 100 °C
- Presión atmosférica (1 atm)

### 2.5.4 Descripción general del proceso ODS

En el proceso de ODS los compuestos de diésel que contienen azufre son oxidados mediante el empleo de oxidantes selectivos como: óxidos de nitrógeno, ácido nítrico, hidroperóxidos orgánicos, perácidos, ozono y peróxido de hidrógeno.

El proceso de ODS se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo con la finalidad de producir las sulfonas correspondientes que son producto de la oxidación de los compuestos de azufre y que se pueden extraer preferentemente debido a su elevada polaridad relativa.

Para que la oxidación se lleve a cabo, el oxidante tiene que estar en contacto con el combustible a desulfurar a condiciones suaves de operación (presión atmosférica y temperatura menor a 100°C), el oxidante dona átomos de oxígeno a los compuestos de azufre, es decir a los benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados para formar los sulfóxidos y posteriormente a las sulfonas.

La selección del oxidante depende del carácter hidrofílico del catalizador [Cedeño y col., 2005]. Experimentalmente el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ha mostrado buenos resultados en el proceso de ODS a pesar de que la descomposición del mismo produce agua, la cual puede inhibir la actividad de la ODS [Zanella y col.,2007].

Para el proceso de ODS que se realiza a tres fases, dos de estas corresponden a fases líquidas y la tercera a una fase sólida: las dos fases líquidas las constituyen

el combustible y el disolvente de extracción, mientras la fase sólida corresponde al catalizador. La fase del disolvente es la encargada de remover del combustible los compuestos organoazufrados y es en la cual el agente oxidante reacciona con los DBT's para oxidarlos a sus correspondientes sulfonas (ver Figura 2.4).

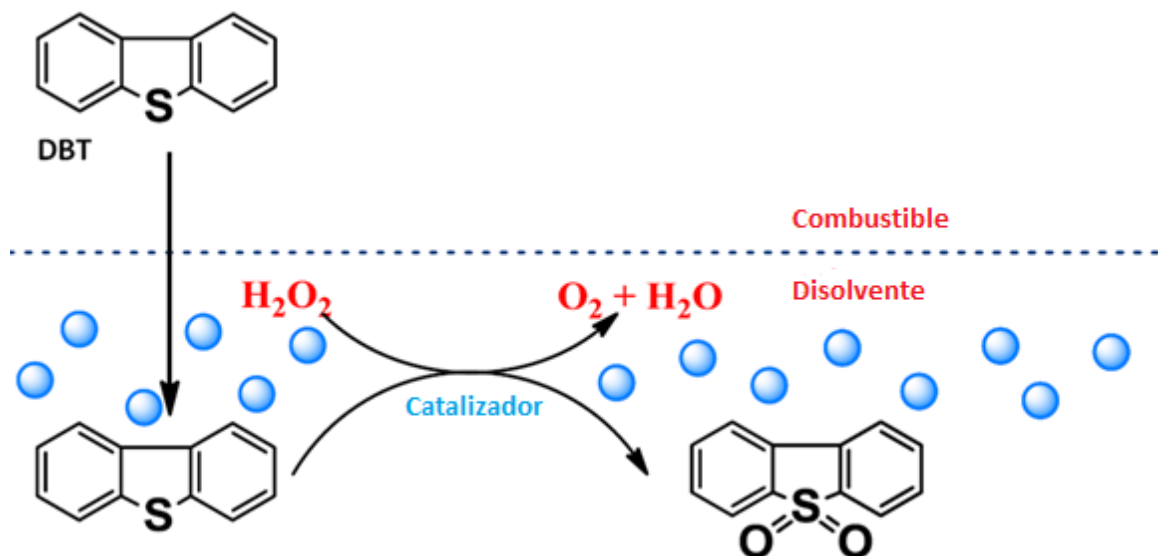


Figura 2.4. Proceso ODS en tres fases (L-L-S) [Cedeño Caero, 2013].

Durante el proceso de extracción, cuando el diésel tratado por oxidación selectiva es mezclado con el disolvente polar inmisible, la fase de separación ocurre y los productos oxidados migran a la fase del disolvente polar. La fase del disolvente polar rica en compuestos de azufre oxidados se separa de la fase del combustible por decantación o por separación por gravedad.

Los disolventes de extracción deben ser de naturaleza polar y deben tener un punto de ebullición más alto o más bajo que los compuestos de azufre oxidados para que los compuestos de azufre puedan ser removidos del disolvente por destilación.

La ODS a dos fases se realiza suponiendo que los compuestos organoazufrados presentes en el combustible han sido extraídos a la fase disolvente, por lo que solo participa una fase líquida y una fase sólida, dicha fase sólida está compuesta por el

catalizador, mientras que la fase líquida corresponde a los compuestos organoazufrados disueltos en el disolvente de extracción [Martínez Picazo, 2016].

Para la selección del disolvente de extracción diversas propiedades de éste deben ser tomadas en cuenta como, el punto de congelación, la tensión superficial, viscosidad, densidad, etc.

Diversos tipos de disolventes han sido utilizados para fines de extracción en el proceso de ODS como: dimetil sulfóxido, acetonitrilo, furfural, metanol y dimetilformamida, etc. [Sobati y col., 2010]. Bajo una temperatura de reacción de 60° C, la mejor remoción de compuestos azufrados se logra con el acetonitrilo [Gómez y Cedeño, 2005]

De acuerdo a diferentes investigaciones, la extractibilidad del azufre de todos los disolventes no es la misma, algunos disolventes son mayormente eficientes en la extracción de compuestos de azufre oxidados aunque también pueden conducir a la extracción de los componentes aromáticos de la alimentación [Campos-Martin y col., 2010].

Después de la oxidación, los compuestos de azufre oxidados también pueden ser eliminados de la alimentación a través del proceso de adsorción usando adsorbentes tales como sílice, alúmina y carbón activado, etc. [Javadli & Klerk, 2012; Ma y col., 2007].

### **2.5.5 Catalizadores empleados en la ODS**

Diversos catalizadores heterogéneos han sido preparados utilizando una gran variedad de soportes como: alúmina, zirconia, titania, zeolitas y sílice [Campos-Martin y col., 2010; Barbara y col., 2011; Karas y col., 2008; Ito y col., 2006; Qian, 2008]. Como fase activa el óxido de molibdeno fue investigado en la oxidación de combustibles hidrotratados y dicho óxido mostró una alta actividad en la ODS, el catalizador fue empleado como un catalizador heterogéneo, mediante la incorporación de Mo en alúmina (Mo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Prasad y col., 2008; Abdullah y col., 2015].

Otros catalizadores heterogéneos que han sido estudiados en reacciones de oxidación son los óxidos de titanio, estos catalizadores han dado los mejores resultados en la desulfuración oxidativa, sin embargo, al ser un elemento costoso se han buscado diversas alternativas de un catalizador más barato que pueda ser aplicado industrialmente en el proceso de desulfuración oxidativa, así como un material con un área de superficie grande que puede eliminar selectivamente sulfonas sin cambiar la especificación del combustible. [Chica y col., 2006].

Otras alternativas a los catalizadores de titanio son los óxidos de Cu, Cr, Co, V, W, Au y Re que han presentado actividad catalítica considerable en la ODS [Al-Shahrani y col., 2007; Bagiyani y col., 2004; Murata y col., 2004].

Los catalizadores empleados en la ODS resultan activos aún a bajas temperaturas, y su actividad se ve mejorada mediante la adición de diferentes promotores como el Fe y otros metales [Margitfalvi y col., 2002; Roberts y col., 2003; Liu y col., 2002; Kwak y col., 2005]. Esta mejora se adjudica a la presencia de sitios mixtos formados por los óxidos de estos promotores que interaccionan íntimamente con la fase activa.

Cabe mencionar que los catalizadores antes mencionados en el proceso de ODS se centran en el modelo de desulfuración del diésel de la misma manera que en el presente trabajo.

### **2.5.6 Justificación y ventajas del proceso de ODS**

El proceso de ODS presenta grandes ventajas sobre la HDS profunda entre las que destacan la oxidación de los compuestos menos reactivos en HDS (DBT, 4-MDBT, y 4,6-DMDBT) a condiciones bajas de temperatura y presión, no hay consumo de hidrógeno en la reacción, además, los agentes oxidantes que se utilizan en la ODS suelen ser en su mayoría peróxidos orgánicos que además de ser accesibles son económicos.

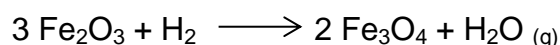
Ambos procesos en conjunto (HDS convencional y ODS) podrían conseguir contenidos ultra bajos de azufre en productos derivados del petróleo [Otsuki,2000].

El objetivo de la ODS no es reemplazar la HDS convencional, sino ser un proceso complementario.

De acuerdo a que el tema de estudio en esta tesis son los catalizadores de óxidos de Fe y Mo, es necesario conocer las posibles reacciones que se llevan a cabo con la finalidad de darle mayor entendimiento a la metodología experimental.

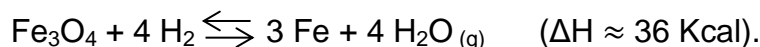
## 2.6 Reacciones de reducción de los óxidos de hierro

La reacción de reducción del óxido de hierro III,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tiene lugar a partir de los 450 °C, en forma irreversible, de acuerdo con:

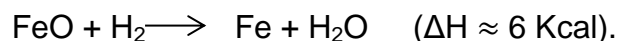
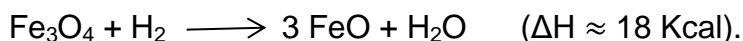


$$\left( K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \approx 1.7 * 10^4 \text{ a } 450 \text{ }^\circ\text{C} \right)$$

Si la temperatura es inferior a 590 °C, el óxido magnético que se obtiene es reducido:

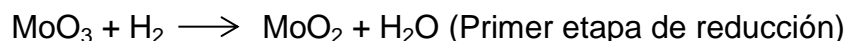


Si la temperatura es superior a 590 °C, el óxido magnético obtenido es reducido a hierro pasando por el óxido de hierro II,  $\text{FeO}$ , de acuerdo con los siguientes equilibrios:



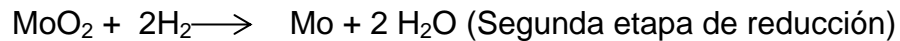
## 2.7 Reacciones de reducción de los óxidos de molibdeno

La reacción de reducción del trióxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$ , con hidrógeno se caracteriza por ser una reacción altamente exotérmica, dicha reacción se lleva a cabo de la siguiente manera:



El calor de reacción a 600°C es de  $-155\text{kcal/kg-MoO}_3$ . La reacción se lleva a cabo normalmente por encima de los 500 °C. Para lograr la reducción de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$  (que se caracteriza por presentar partículas de color marrón) no es difícil. Sin embargo, para obtener  $\text{MoO}_2$  con la morfología deseada, tamaño de partícula y densidad aparente es bastante complicado por lo que el control de la temperatura y la atmósfera es crítico en la reducción de esta primera etapa.

La segunda etapa de reducción se describe mediante la siguiente reacción:



Es una reacción endotérmica, el calor de reacción a 1050 °C es de  $138.6\text{ kcal/kg-MoO}_2$ . Tanto el tamaño, distribución y contenido de oxígeno del producto de molibdeno final se controlan en esta etapa.

# Capítulo III.

## Metodología Experimental

En este capítulo se presenta la metodología empleada en el desarrollo del presente proyecto de investigación. Se muestra la lista de catalizadores preparados, además de una descripción del método y las condiciones de preparación según sea el caso. Se exponen también las caracterizaciones que se llevaron a cabo en los catalizadores junto con los equipos utilizados. Finalmente se describen las pruebas de actividad catalítica, a qué condiciones y como se llevaron a cabo, como se verificó la presencia del agente oxidante en la mezcla reaccionante, así como el equipo empleado en este procedimiento experimental.

### 3.1 Preparación de los catalizadores

En el presente trabajo se realizó la preparación de catalizadores bimetálicos de FeMo másicos, FeMo soportados y Fe soportados.

Inicialmente, se preparó una serie A de catalizadores másicos de FeMo (Figura 3.1)

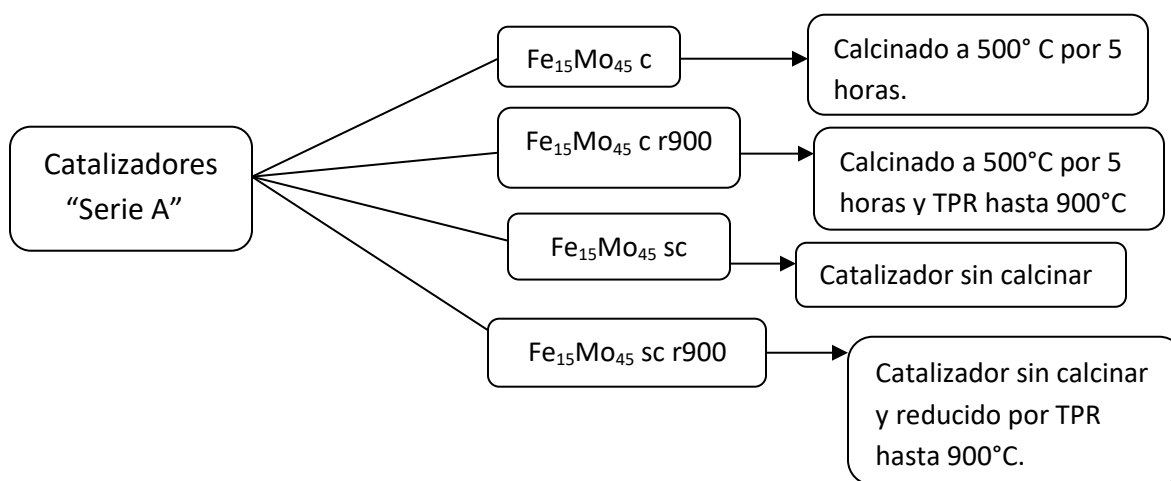
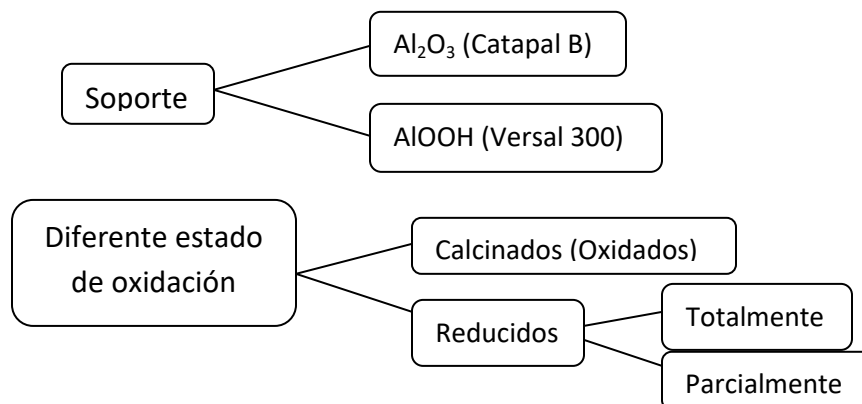


Figura 3.1. Especificaciones de los catalizadores másicos (sin soportar), serie A.

La finalidad de analizar los resultados tanto de las caracterizaciones así como de las pruebas de actividad de la serie A o de los catalizadores bimetalicos másicos fue detectar en qué condiciones se preparaban los catalizadores más activos. Además, el estudio de dichos resultados permitió deducir nuevas variables a considerar (ver Figura 3.2) para posteriormente simular estas condiciones en una nueva serie de catalizadores soportados.



*Figura 3.2. Nuevas variables estudiadas en los catalizadores soportados, serie B.*

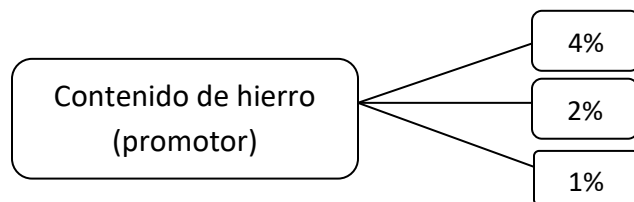
Al comienzo, para la serie B se prepararon catalizadores de óxido de Fe y óxidos de FeMo soportados, con un contenido de Molibdeno al 8% en masa, debido a estudios reportados previamente respecto al contenido óptimo de molibdeno [Rodríguez Gomeztagle, 2014]. El contenido de hierro se optó por utilizarlo al 4% en masa con el fin de que este actuara como un posible promotor.

Para el caso de estos catalizadores soportados, se trabajó con dos soportes en específico: alúmina marca Catapal B y el segundo fue pseudoboehmita Versal 300.

La característica que se destacan particularmente de los soportes son que al calcinar la pseudoboehmita se obtiene gamma alúmina. Posteriormente, se compararon los resultados de las pruebas de actividad catalítica para estos dos soportes y se reportaron las diferencias presentadas.

Finalmente se decidió contemplar una última variable en el estudio de los catalizadores bimetalicos de FeMo soportados, con la finalidad de mejorar aún más la actividad catalítica, dicha variable consto en modificar el contenido de hierro (promotor) como se muestra en la Figura 3.3, pero manteniendo siempre constante el contenido de molibdeno en 8% en masa.





*Figura 3.3. Variable añadida en el estudio de la serie de catalizadores B.*

Se prepararon en total 18 catalizadores: 5 son máxicos bimetálicos de FeMo (Tabla 3.1), 2 son bimetálicos de FeMo soportados en Versal 300 (Tabla 3.2), 5 son oxidados y soportados en Catapal B (Tabla 3.3) y 6 son oxidados-reducidos soportados en Catapal B (Tabla 3.4).

Los catalizadores fueron denominados por: el elemento de la fase activa (Fe y/o Mo), su contenido (1, 2, 4, 8 y 15% en masa para el Fe); (8 o 45% en masa para el Mo), el soporte (CatB o V300) o nada (sin simbología) para los máxicos o sin soportar y según el tratamiento durante su preparación (c, para los catalizadores calcinados; sc, para los catalizadores sin calcinar) y (r500 o r900, para los catalizadores reducidos hasta 500 o 900°C).

Los catalizadores calcinados (c) fueron tratados en un reactor de cuarzo en forma de U con un flujo continuo de aire de 30 mL/min, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 500 °C por 5 horas. La rampa se programó de tal forma que a los 95 minutos se alcanzaran los 500°C y una vez alcanzada esta temperatura permaneciera constante.

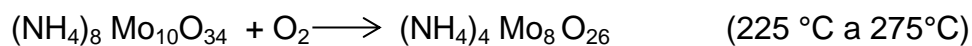
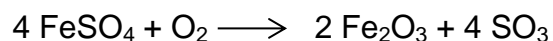
A los catalizadores reducidos (r) se les llevo a cabo una reducción a temperatura programada (TPR), las cuales fueron realizadas en un equipo que consiste en un reactor de cuarzo en forma de U por el cual se hizo pasar una mezcla de H<sub>2</sub>/Ar (70% H<sub>2</sub>, 30% Ar, V/V) con un flujo de 22 mL/min, posteriormente se calentaron desde temperatura ambiente hasta 900°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/ min.

Se consideró como una reducción total a los catalizadores que fueron sometidos a TPR hasta los 900°C, mientras que a los catalizadores a los que se les llevó a cabo TPR hasta los 500° C son considerados como parcialmente reducidos.

Los catalizadores monometálicos de Fe (Fe<sub>4</sub>/CatB c y Fe<sub>4</sub>/CatB c r900) se prepararon con la intención de conocer si presentaban actividad en la ODS. Sin embargo, presentaron nula actividad catalítica.

Los catalizadores monometálicos de Mo (Mo<sub>8</sub>/CatB c, Mo<sub>8</sub>/CatB c r900) se prepararon para que sirvieran como referencia para el análisis de los catalizadores bimetalicos de FeMo.

Durante la calcinación se planteó que las siguientes reacciones se llevaron a cabo:



<b>Tabla 3.1. Catalizadores bimetalicos de FeMo másicos.</b>		
<b>Catalizador</b>	<b>Oxidado y/o Reducido</b>	<b>Caracterización</b>
Fe <sub>15</sub> Mo <sub>45</sub> c	Calcinado No reducido	SEM-EDX DRX
Fe <sub>15</sub> Mo <sub>45</sub> c r900	Calcinado y reducido hasta 900°C	TPR
Fe <sub>15</sub> Mo <sub>45</sub> sc	No calcinado No reducido	SEM-EDX DRX
Fe <sub>15</sub> Mo <sub>45</sub> sc r900	No calcinado, pero reducido hasta 900°C	TPR
Fe <sub>15</sub> Mo <sub>45</sub> sc r500	No calcinado, pero reducido hasta 500°C	TPR

<b>Tabla 3.2. Catalizadores bimetálicos de FeMo soportados en Versal 300.</b>		
<b>Catalizador</b>	<b>Oxidado y/o Reducido</b>	<b>Caracterización</b>
Fe <sub>4</sub> Mo <sub>8</sub> /V300 c	Calcinado	SEM-EDX DRX BET
Fe <sub>4</sub> Mo <sub>8</sub> /V300 c r900	Calcinado y reducido hasta 900°C	TPR

<b>Tabla 3.3. Catalizadores oxidados y soportados en Catapal B.</b>			
<b>Catalizador</b>	<b>Contenido de hierro (% en masa)</b>	<b>Contenido de Molibdeno (% en masa)</b>	<b>Caracterización</b>
Fe <sub>4</sub> /CatB c	4	0	-----
Fe <sub>4</sub> Mo <sub>8</sub> /CatB c	4	8	SEM-EDX DRX BET
Fe <sub>2</sub> Mo <sub>8</sub> /CatB c	2	8	-----
Fe <sub>1</sub> Mo <sub>8</sub> /CatB c	1	8	-----
Mo <sub>8</sub> /CatB c	0	8	-----

<b>Tabla 3.4. Catalizadores soportados en Catapal B, oxidados y reducidos.</b>		
<b>Catalizador</b>	<b>Contenido de hierro (% en masa)</b>	<b>Caracterización</b>
Fe <sub>4</sub> Mo <sub>8</sub> /CatB c r900	4	TPR
Fe <sub>4</sub> Mo <sub>8</sub> /CatB c r500	4	TPR
Fe <sub>2</sub> Mo <sub>8</sub> /CatB c r900	2	TPR
Fe <sub>1</sub> Mo <sub>8</sub> /CatB c r900	1	TPR
Fe <sub>4</sub> /CatB c r900	4	TPR
Mo <sub>8</sub> /CatB c r900	0	TPR

En la preparación de los catalizadores, se utilizó sulfato ferroso heptahidrato (FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O), es decir, se partió de la especie Fe<sup>2+</sup> pero dado que la especie recomendada como precursora para la preparación de catalizadores bimetálicos de Fe y Mo debía de ser Fe<sup>3+</sup> [Murata y col., 2004; Bagiyany y col., 2004] se requirió de un oxidante que en este caso fue H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

De la preparación del catalizador de FeMo se esperaba la obtención de un compuesto denominado ferrimolibdita (Fe<sub>2</sub> (MoO<sub>4</sub>) · 8H<sub>2</sub>O) [Kerr y col, 1963], asumiendo la interacción del hierro en su estado de oxidación Fe<sup>3+</sup> con el molibdeno, se esperaba que se obtuvieran mejoras en la actividad catalítica con respecto al catalizador de MoO<sub>3</sub>.

### **3.1.1 Preparación de los catalizadores máxicos**

Específicamente para la preparación de los catalizadores máxicos se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- 1) Se utilizaron como sales precursoras heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  y sulfato ferroso  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , como disolvente se utilizó agua.
- 2) Se optó por poner un exceso de  $\text{H}_2\text{O}$  a la disolución, debido a que la cantidad de disolvente era muy pequeña, para posteriormente agregar gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con la intención de obtener un  $\text{pH} < 1$ .
- 3) Posteriormente se calculó la cantidad necesaria de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para oxidar el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y se agregó a la disolución.
- 4) Se agregó el heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 5) Se dejó en agitación constante por 2 horas, para obtener presuntamente el compuesto de ferrimolibdita. Al final, el catalizador se secó gradualmente por 10 horas a  $\sim 120^\circ\text{C}$  en estufa.

De la preparación de los catalizadores másicos fue posible distinguir en su mayoría partículas de color amarillo junto con partículas de color marrón que se encontraban en menor proporción.

### 3.1.2 Preparación de los catalizadores soportados

Para los catalizadores soportados se empleó el método de preparación por impregnación por exceso de volumen.

Básicamente los pasos a seguir para llevar a cabo este tipo de preparación son los siguientes:

- 1) Se preparó la disolución con los materiales precursores. Se utilizaron como sales precursoras heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  y sulfato ferroso  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , como disolvente se utilizó agua. Para conocer las cantidades exactas empleadas de las sales precursoras, disolvente y oxidante consultar el Apéndice I.
- 2) La disolución de heptamolibdato de amonio y sulfato ferroso con la concentración adecuada para obtener las cargas de molibdeno y hierro propuestas se agregó a 3 g de soporte. La disolución de impregnación inundó al soporte.

- 3) Fue necesaria una etapa de maduración del catalizador con la intención de que se llevara a cabo una adecuada difusión de la disolución precursora, por lo que se puso en contacto a la disolución con el soporte por ~12 horas.
- 4) Después de la etapa de maduración, el catalizador fue secado gradualmente por 10 horas a ~120 °C en estufa.
- 5) Por último, el catalizador se calcinó a 500 °C por cinco horas en un ambiente dinámico en atmósfera de aire, con una rampa de calentamiento de 5°C/min. El flujo de aire fue de 16.6 mL/min para obtener los óxidos de los metales correspondientes.

## **3.2 Caracterización de los catalizadores**

Los catalizadores fueron caracterizados con la intención de obtener mayor información tanto de la superficie, así como de su composición química, también para conocer la estructura, distribución y reducibilidad de la fase activa.

Se presenta una breve descripción de los equipos utilizados para las diferentes caracterizaciones realizadas, así como se explican las generalidades técnicas en cada una de ellas.

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

Las reducciones a temperatura programada (TPR) fueron realizadas en un equipo que consiste en un reactor de cuarzo en forma de U, en donde se introdujeron 0.25 g de muestra (catalizador) y por el cual se hizo pasar un flujo constante (22 mL/min) de la mezcla H<sub>2</sub>/Ar (70% H<sub>2</sub> V/V) desde temperatura ambiente hasta 900°C para una reducción total, o hasta 500°C para las reducciones parciales, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En la Figura 3.4 se muestra el sistema de TPR que fue utilizado.

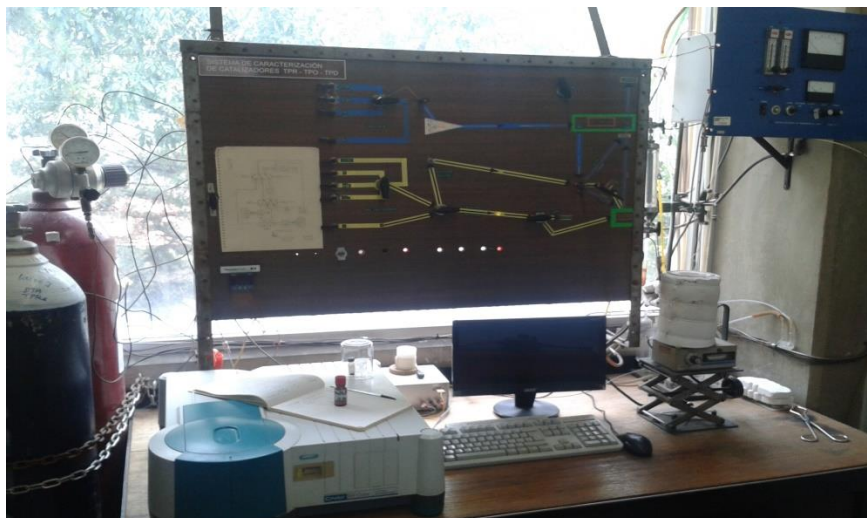
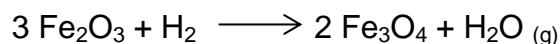


Figura 3.4. Equipo de TPR utilizado en la reducción de los catalizadores.

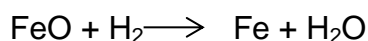
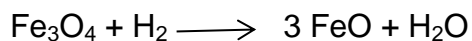
El consumo de hidrógeno se obtuvo de manera indirecta mediante un detector de conductividad térmica (TCD) que registró el valor de la mezcla inicial de H<sub>2</sub>/Ar, conforme el sistema elevaba la temperatura, el equipo registraba los valores de temperatura y conductividad. Al graficar los valores de conductividad (V) contra los valores de temperatura se obtuvo un termograma que a su vez permitió obtener un perfil de reducción.

La cuantificación del área bajo la curva del termograma del catalizador en cuestión proporciona el consumo de hidrógeno para cada etapa de reducción, por lo tanto fue posible cuantificar el grado de reducción del Mo y Fe en cada catalizador, lo cual en conjunto con las temperaturas máximas de reducción permitió llevar a cabo un análisis más detallado acerca de las especies superficiales de Fe y Mo.

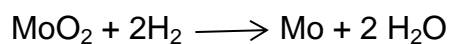
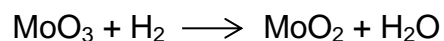
A partir de los 450 °C sucede la siguiente reacción durante el análisis del TPR:



A temperaturas superiores de 590 °C ocurren las siguientes reacciones:



Mientras que las reacciones de molibdeno se llevan a cabo en dos etapas:



La reducción de  $\text{MoO}_3$  sucede comúnmente por arriba de los 500 °C.

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

La composición elemental de los catalizadores fue determinada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio Jeol JSM-5900 LV equipado con un sistema de análisis elemental de energía dispersiva de rayos X (EDX), se tomó una muestra del catalizador para obtener información de la superficie realizando mapeos y micrografías de la misma. Para el análisis EDX se tomaron 21 puntos aleatorios para realizar el análisis y obtener un promedio en la composición del catalizador.

En la Figura 3.5 se muestra el equipo utilizado en la determinación de la composición elemental en los catalizadores.



*Figura 3.5. Microscopio Jeol JSM-5900 LV*



### 3.2.3 Propiedades texturales (método BET)

Se realizaron pruebas para determinar el área superficial, volumen, distribución y tamaño de los poros para los catalizadores soportados de  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300 c}$ ,  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c}$  y para el soporte Alúmina Catapal B, mediante fisisorción de nitrógeno a temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (-195.79 °C) y presión atmosférica.

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, al ponerse en contacto se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, este equilibrio depende de la presión del gas y de la temperatura. De la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión, a temperatura constante, se puede construir la isoterma de adsorción.

El método de cálculo más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el método BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. Dicho método considera a la superficie homogénea como un sólido ideal, en donde no existen sitios preferenciales de adsorción, también supone la formación de multicapas, donde la adsorción y desorción son procesos consecutivos, además, en cada capa adsorbida la cantidad máxima de moléculas adsorbidas es igual a la cantidad de moléculas en la monocapa completa.

Los análisis acerca de la distribución del tamaño de poro se realizaron mediante el método BJH (Barrett, Joyner, Halenda) en el que comúnmente los poros son de forma cilíndrica, de la misma profundidad y en los cuales solo varía el diámetro de poro.

Para determinar dichas propiedades texturales se utilizó un equipo analizador de área Gemini VII 2390 de la marca Micrometrics (Figura 3.6).



*Figura 3.6. Equipo analizador de área Gemini VII 2390 marca Micromeritics.*

### **3.2.4 Difracción de rayos X de polvos (XRD)**

Toda fase cristalina de una sustancia determinada produce un patrón característico de difracción de rayos X. Los patrones de difracción (o difractogramas) se pueden obtener a partir de un polvo cristalino orientado aleatoriamente, compuesto de cristalitas o fragmentos de cristal de tamaño finito. En esencia, de un patrón de difracción de un polvo se pueden obtener tres tipos de información: la posición angular de las líneas de difracción (dependiendo de la geometría y el tamaño de la celda unidad), las intensidades de las líneas de difracción (dependiendo principalmente del tipo y arreglo de los átomos y de la orientación de las partículas dentro de la muestra) y los perfiles de las líneas de difracción (dependiendo de la resolución instrumental, el tamaño de los cristalitas, la tensión y el espesor de la muestra).

Los experimentos que arrojan posiciones angulares e intensidades de las líneas se pueden utilizar para aplicaciones como el análisis cualitativo de las fases (por ejemplo, la identificación de las fases cristalinas) y el análisis cuantitativo de las fases de materiales cristalinos.

El método de difracción de rayos X sobre polvo ofrece una ventaja sobre otros métodos de análisis pues por lo general es de naturaleza no destructiva.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que resulta de la interacción entre los rayos X y las nubes de electrones de los átomos cuya distribución es periódica en el cristal.

El equipo empleado en esta caracterización fue un difractómetro D8 Advance de la marca Bruker, Figura 3.7.

Cabe mencionar que tanto la difracción de rayos X de polvos (XRD) como la microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) fueron realizadas en la unidad de servicios de apoyo a la investigación y a la industria (USAII).



*Figura 3.7. Difractómetro D8 Advance, marca Bruker.*

### **3.3 Pruebas de actividad catalítica (ODS)**

Las pruebas de actividad catalítica tienen la finalidad de evaluar el desempeño de los catalizadores de óxidos de Fe y Mo (másicos y soportados) en reacciones de desulfuración oxidativa. La finalidad de este proceso es remover los compuestos refractarios de azufre que difícilmente reaccionan en el proceso de HDS, dichos

compuestos organoazufrados son: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT que se convierten en  $\text{DBTO}_2$ ,  $4\text{-MDBTO}_2$  y  $4,6\text{-DMDBTO}_2$ , respectivamente.

Al llevar a cabo las pruebas para el proceso de ODS se utilizó un reactor intermitente de 250 mL provisto de un recirculador que a su vez cuenta con un controlador de temperatura, la temperatura a la que se encontraba la chaqueta fue de  $60^\circ\text{C}$ . El reactor cuenta con un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores. En la Figura 3.8 se muestra el sistema utilizado en las pruebas de actividad catalítica.

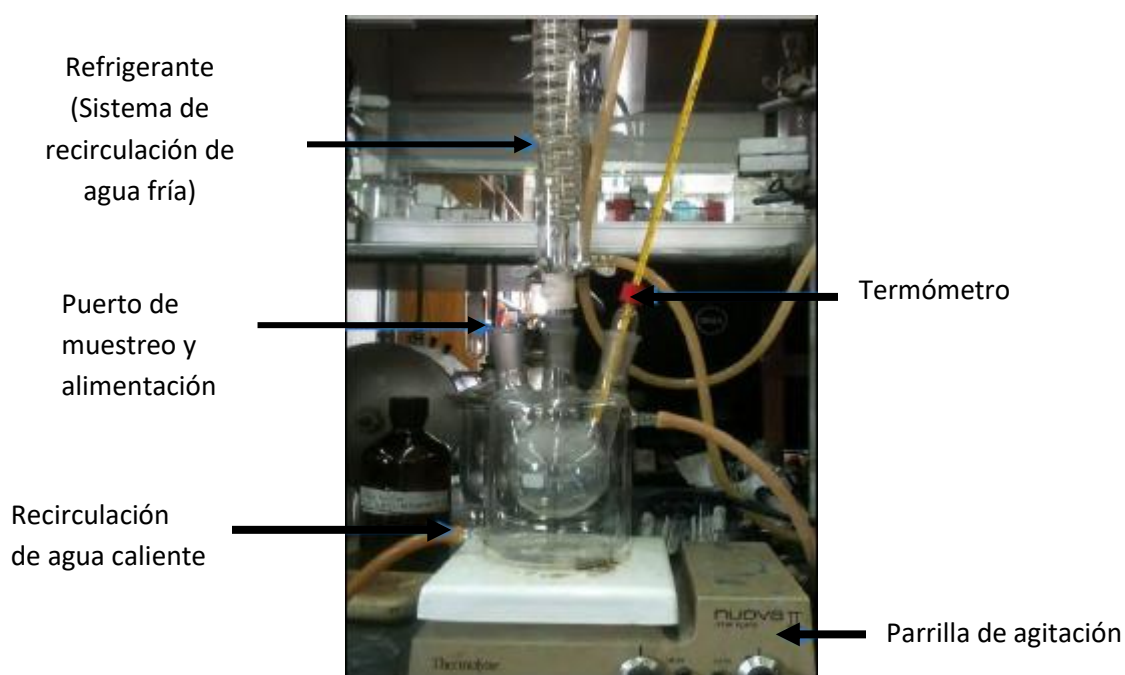


Figura 3.8. Reactor intermitente utilizado en las pruebas de actividad catalítica.

En cada reacción se utilizaron 50 mL de una mezcla reactiva de los DBT's con 606 ppm de azufre total, dicha mezcla estaba conformada por los siguientes compuestos organoazufrados refractarios: 1g de DBT (217 ppm), 1g de 4-MDBT (201 ppm) y 1 g de 4,6-DMDBT (188 ppm) en 1L de acetonitrilo.

Cabe mencionar que al realizar las pruebas de actividad se simplificó el concepto de ODS, omitiendo la extracción de los compuestos organoazufrados del combustible al disolvente de extracción, es decir, se supuso que los compuestos

organoazufrados presentes en el combustible ya habían sido extraídos a la fase disolvente, por lo que solo participó una fase líquida y una fase sólida, dicha fase sólida está compuesta por el catalizador, mientras que la fase líquida corresponde a los compuestos organoazufrados disueltos en el disolvente de extracción y por lo tanto, el proceso de ODS en el presente trabajo se llevó a cabo en dos fases.

Se agregaron 0.1 g del catalizador y 0.5 mL de  $H_2O_2$  (30% V/V) que es el agente oxidante, pero solo hasta que la temperatura fuera constante a los 60°C y el sistema de refrigeración se encontrara en funcionamiento.

La reacción comienza al momento de agregar el agente oxidante  $H_2O_2$ .

La relación estequiométrica molar entre el  $H_2O_2$  y los compuestos organoazufrados (DBT's) es de 2 (O/S= 2), el término O/S representa la relación molar oxidante-azufre, se optó por volver a agregar al agente oxidante cuando la relación molar O/S se encontrara debajo de 6, esto para asegurar la presencia del mismo, por ejemplo; cuando la relación O/S se encontraba en ~3 se agregaban otros 0.5 mL de  $H_2O_2$ .

El avance de la reacción se siguió a los 15, 30, 60 y 90 minutos de iniciada la reacción, para ello se tomó una alícuota de 0.5 mL del reactor en cada uno de los tiempos establecidos, para posteriormente adicionar dicha muestra a uno de los matraces Erlenmeyer que se prepararon para la yodometría, con la finalidad de evaluar el consumo de oxidante (consultar Apéndice III).

En los tiempos 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción también se tomaron muestras del reactor para análisis cromatográfico con el que se siguió el avance de la reacción de oxidación en un cromatógrafo de gases HP 5890 series II, provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP 7673, con una columna PONA y un detector de ionización de flama (FID), ver Figura 3.9.

Los reactivos y productos de la reacción fueron identificados por su tiempo de retención en el cromatograma.



Figura 3.9. Cromatógrafo de gases en el que se siguió el avance de las reacciones.

El criterio para evaluar la actividad catalítica es mediante la conversión de DBT's y la producción de sulfonas.

$$\text{Conversión de DBT (\%)} = \frac{x_{DBT_{MR}} - x_{DBT_t}}{x_{DBT_{MR}}} * 100$$

Donde:

$x_{DBT_{MR}}$  = Es la fracción de DBT's al tiempo 0, es decir corresponde a la fracción de la mezcla reactiva.

$x_{DBT_t}$  = Corresponde a la fracción de DBT's a diferentes tiempos del avance de la reacción.

Debido a que se conoce la cantidad inicial de cada compuesto azufrado de la mezcla reactiva y la cantidad de sulfona en cualquier tiempo (t), es posible calcular el porcentaje de sulfona producida.

$$\text{Producción de sulfonas (\%)} = \frac{[DBTO_2]_t}{[DBT]_{t=0}} * 100$$

Dónde:

$[DBTO_2]_t$  = Es la fracción de las sulfonas a diferentes tiempos del avance de la reacción.

$[DBT]_{t=0}$  = Corresponde a la fracción de DBT's de la mezcla reactiva, es decir, al tiempo 0.

# Capítulo IV

## Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las caracterizaciones y pruebas de actividad de los catalizadores, además se ofrece una discusión de los mismos. Se presenta también la comparación de actividad catalítica para fases activas oxidadas, no oxidadas y oxidadas-reducidas.

### 4.1 Caracterización de catalizadores mediante reducción a temperatura programada (TPR)

En esta sección se presentan los termogramas de los catalizadores de Fe y Mo, dichos termogramas presentan los perfiles de reducción de los mismos. El análisis por TPR ofrece información acerca de cómo la fase activa interactúa con el soporte, además permite identificar a las especies que conforman la fase activa. El perfil de reducción permite conocer si existe interacción entre los dos metales que conforman la fase activa para los catalizadores bimetálicos.

#### 4.1.1 Catalizadores máxicos

En la Figura 4.1 se muestran los termogramas de los catalizadores bimetálicos de FeMo máxicos para los cuales fue necesario realizar una comparación con los termogramas de los compuestos precursores de dichos catalizadores, esto con la finalidad de poder distinguir que especies se encontraban presentes en los picos de los catalizadores  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900 y  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900.

Los termogramas de los compuestos precursores  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (heptamolibdato de amonio, HMA) y  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  presentaron dos picos de reducción cada uno. Para HMA el primer pico se obtuvo a los 528°C, el segundo a



los 724.5 °C mientras que para el  $\text{FeSO}_4$ , los picos se obtuvieron a los 404 y 445 °C, respectivamente.

Se observó que para los catalizadores  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900 y  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900, cuyas temperaturas máximas de reducción aparecieron a los 330, 435 y 806.8 °C y 374, 448.4 y 864.4 °C respectivamente (ver Figura 4.1), las dos últimas temperaturas para cada uno fueron las que más coincidieron con las temperaturas máximas de reducción del HMA con lo cual se tenía una alta probabilidad de que estos picos estuvieran conformados de especies de Molibdeno.

Para el primer pico tanto de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900 obtenido a los 330 °C así como de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900 obtenido a los 374°C, se encontró cierta similitud con las temperaturas máximas de reducción del reactivo  $\text{FeSO}_4$  (404 y 445°C).

El termograma del reactivo analítico  $\text{MoO}_3$  únicamente sirvió de referencia para el catalizador  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_8$  c r900, pues al realizarse la etapa de calcinación las especies de Mo se oxidan a  $\text{MoO}_3$ , esta suposición posteriormente fue reafirmada mediante la técnica de caracterización de difracción de rayos X de polvos.

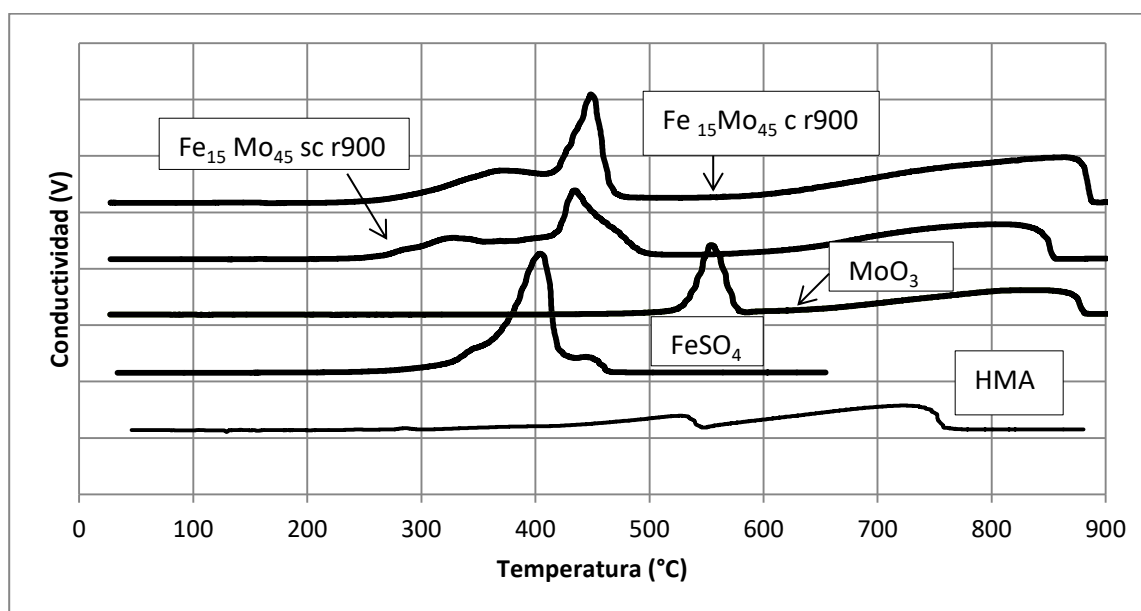


Figura 4.1. Termograma de los catalizadores másicos y de referencia.

Como se puede apreciar en la Figura 4.1, en el termograma del  $\text{FeSO}_4$  se alcanza a apreciar un pequeño pico que aparece a los  $\sim 445^\circ\text{C}$  y que podría coincidir con el segundo pico que presenta el catalizador  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900 a los  $448^\circ\text{C}$ , de igual manera que el segundo pico del catalizador  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900 que se aprecia a los  $435^\circ\text{C}$ .

Al realizar la comparación de los termogramas de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900 y  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900 se observó que el catalizador  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900 presenta un ligero desplazamiento de los picos de reducción hacia mayores temperaturas respecto al catalizador sin calcinar, lo cual podría indicar que las especies de hierro y molibdeno en el catalizador  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900 podrían estar interactuando con mayor fuerza y esto influiría en una mejora en la actividad catalítica, hecho que se pudo corroborar en las pruebas de actividad.

De acuerdo a las referencias [Zielinski y col., 2010] se tiene la hipótesis de que el primer pico con  $T_{\text{máx}} < 400^\circ\text{C}$  en  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900 pudiera corresponder con el pico de la reducción de la especie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{FeO}$ . Para  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900 observamos que en el rango de los  $330\text{-}360^\circ\text{C}$  que es donde se encuentra tanto el primer pico de reducción y el primer pico de reducción de la referencia de  $\text{FeSO}_4$ , se pudiera tener una especie de Fe que no necesariamente sea un óxido pues cabe recordar que para el caso particular del catalizador  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900 a este no se le realizó ninguna etapa de calcinación u oxidación.

#### **4.1.2 Catalizadores con diferente soporte**

Se propuso analizar el efecto de utilizar dos soportes de características semejantes para evaluar cual mejora la actividad catalítica, los soportes fueron alúmina Catapal B y pseudoboehmita Versal 300. La particularidad de la pseudoboehmita es que al calcinarse se forma gamma alúmina, entonces al calcinar al mismo tiempo al precursor de la alúmina con la fase activa, se espera que se genere una mayor interacción entre ambos y esto conduzca a un incremento en la actividad del catalizador.

En la Figura 4.2 se presentan los termogramas de los catalizadores de  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8$  soportados en Catapal B y Versal 300.

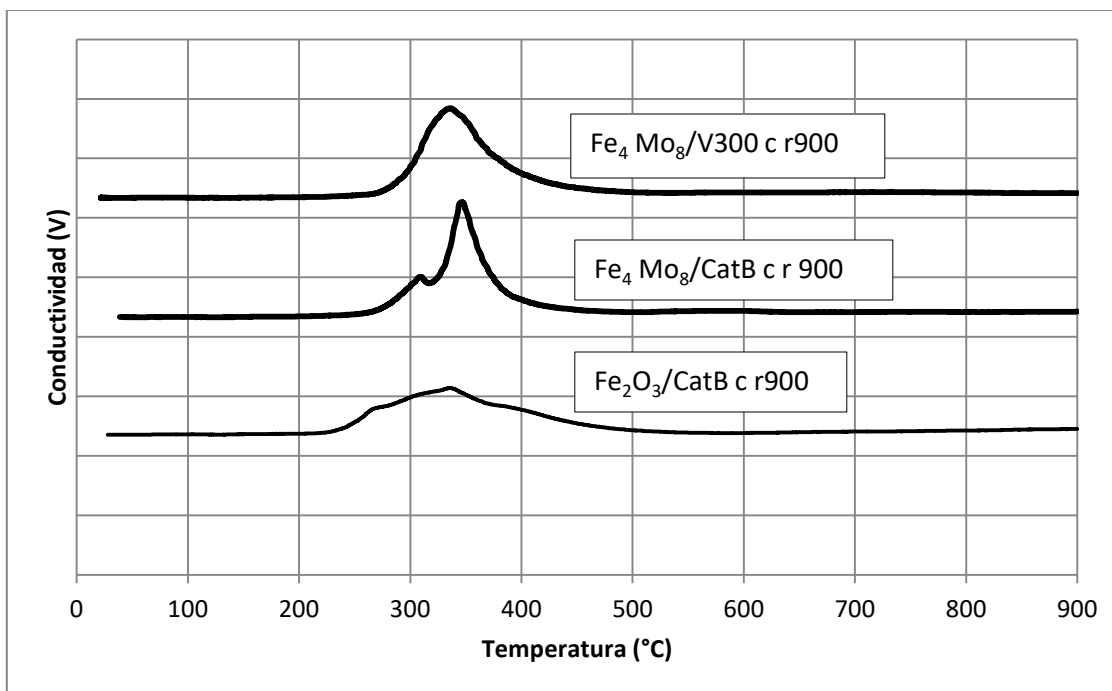


Figura 4.2 Termogramas de los catalizadores soportados en V300 o Catapal B y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CatB c r900}$ .

Como se puede observar en la Figura 4.2, en el catalizador  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300 c r900}$  se presenta un único pico de reducción a  $336^\circ\text{C}$  y que representa la reducción simultánea de las especies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$ , mientras que para el catalizador  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$  se presentan dos picos de reducción; un primer pico a los  $310^\circ\text{C}$  y el segundo pico a los  $\sim 346^\circ\text{C}$ . Este pequeño desplazamiento del catalizador soportado en Catapal B indica que las especies de hierro y molibdeno pudieran estar interactuando con mayor fuerza con el soporte y por lo tanto pudieran propiciar una mayor actividad catalítica.

Respecto a las diferencias entre los termogramas mostrados en la Figura 4.2, cabe mencionar que la más notable es la presencia de un primer pico a baja temperatura ( $\sim 310^\circ\text{C}$ ) para el catalizador  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$  que podría influir o no en la conversión de DBT's y/o en la producción de sulfonas.

Debido a que la proporción de área de los picos está relacionada con el consumo de hidrógeno en la reducción de las especies presentes, para estos dos catalizadores se obtuvieron proporciones de área similares. Para el catalizador soportado en Versal 300 y que presentó un único pico de reducción, su proporción de área ( $0.53 \text{ V } ^\circ\text{C}$ ) fue muy similar a la suma de áreas ( $0.49 \text{ V } ^\circ\text{C}$ ) de los dos picos que presentó el catalizador soportado en Catapal B, con lo que se podría inferir que en ambos catalizadores se tiene similar cantidad de especies activas.

El termograma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CatB c r 900}$  se realizó con la finalidad de poder interpretar si los picos de los catalizadores presentaban rasgos de esta especie en común, y como lo señalaron las temperaturas máximas de reducción, si existe una correspondencia de este compuesto soportado en los dos catalizadores. La  $T_{\text{máx}}$  del  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CatB c r 900}$  se obtuvo a los  $336 \text{ }^\circ\text{C}$ , para el catalizador  $\text{Fe}_4 \text{ Mo}_8 / \text{V300 c r900}$  su  $T_{\text{máx}}$  fue de  $\sim 336 \text{ }^\circ\text{C}$ , y para el segundo pico del catalizador  $\text{Fe}_4 \text{ Mo}_8/\text{CatB c r900}$ , y por cierto el de mayor área y más notorio su,  $T_{\text{máx}}$  de reducción fue de  $\sim 346 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Con respecto a la identificación de especies en el único pico ( $\sim 336 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de  $\text{Fe}_4 \text{ Mo}_8/\text{V300 c r900}$  se notó que este pudiera corresponder a la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  junto con la reducción de especies de Mo coordinado octaédricamente [ $\text{Mo oct}_{6+}$  a  $\text{Mo oct}_{4+}$ ] [Alvarez Amparán M. A y col., 2015], es decir, que se podía tratar de la reducción de ambos compuestos en el pico mencionado. Esto se corroboró al comparar las proporciones de área entre el pico de este catalizador con el área de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CatB c r900}$  ( $0.51 \text{ V } ^\circ\text{C}$ ) que resultó ser menor que el área del catalizador  $\text{Fe}_4 \text{ Mo}_8/\text{V300 c r900}$  ( $0.53 \text{ V } ^\circ\text{C}$ ), el hecho de que el catalizador soportado en Versal 300 presenté mayor área podría explicarse debido a la reducción simultánea de las especies hierro y molibdeno, pues además de la reducción de la especie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  incluiría a la reducción de especies de Mo.

### 4.1.3 Catalizadores reducidos total y parcialmente

Con la finalidad de comprobar si alguna de las especies que conforman la fase activa eran o no imprescindibles, se decidió hacer reducciones totales a 900 °C, en las cuales se podían apreciar la totalidad de reducciones de los compuestos de hierro y molibdeno. También se realizaron reducciones parciales a 500 °C, en las cuales solo aparecían las reducciones de solo algunas especies, todo esto con la finalidad de conocer la influencia en la actividad catalítica de los catalizadores reducidos totalmente con respecto a los catalizadores reducidos parcialmente .

En la Figura 4.3 se presentan los termogramas de los catalizadores  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc r 900 y  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc r500, a pesar de que ambos catalizadores prácticamente provienen del mismo catalizador precursor  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc, es decir que no hubo variación en la forma y condiciones de preparación, se observa un desplazamiento hacia mayores temperaturas en los picos de reducción del catalizador  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc r900. Cabe resaltar que el pico de reducción que va del rango de 600-850 °C y (del que carece el catalizador reducido parcialmente a 500°C), se asocia con una especie de molibdeno [Álvarez Amparán y col., 2015], elemento al que por los compuestos que puede formar se le atribuye una alta actividad catalítica como fase activa.

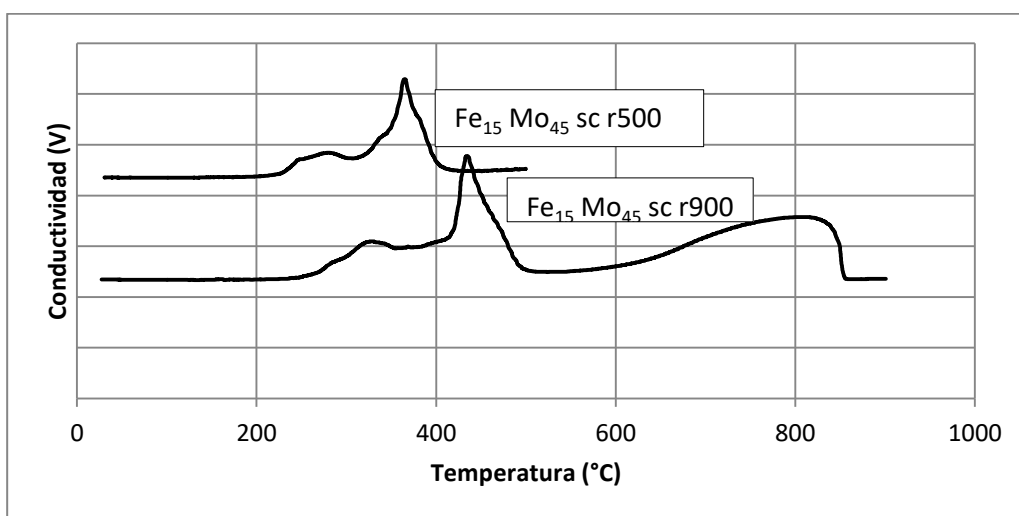
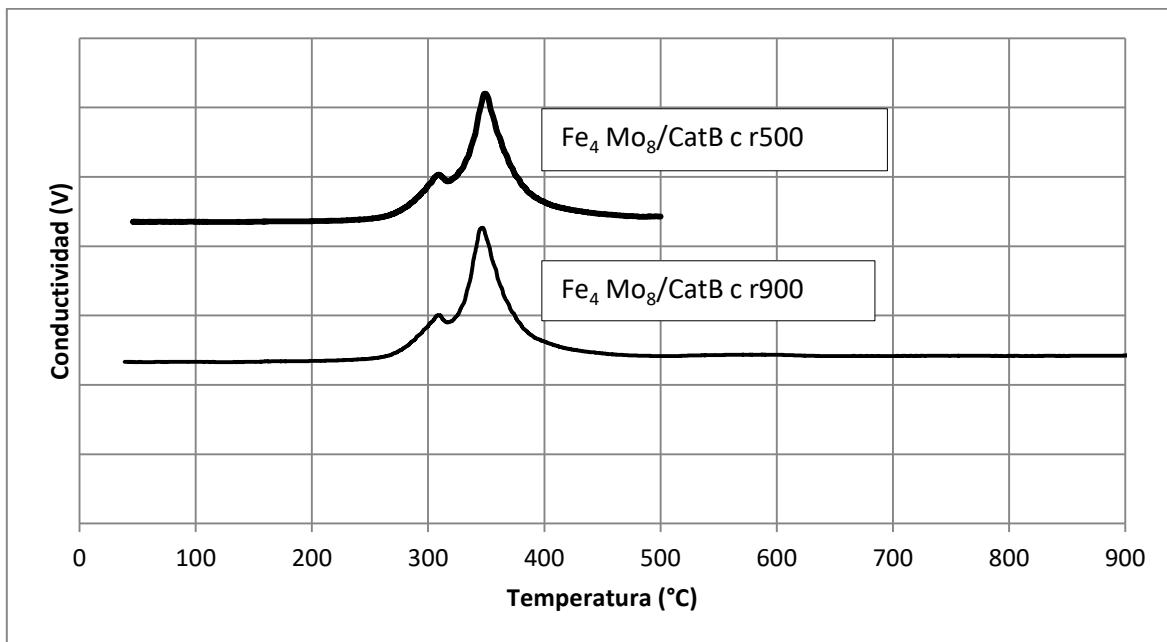


Figura 4.3 Termogramas de los catalizadores  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc r900 y  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc r500.

Para el caso de los catalizadores de FeMo calcinados y soportados en alúmina Catapal B se presenta la Figura 4.4, en la que se aprecian los termogramas de los catalizadores  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$  y  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r500}$ , estos catalizadores fueron previamente calcinados, la diferencia con respecto de uno y el otro fue que a uno se le realizó una reducción hasta  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que al otro catalizador se le realizó una reducción parcial solo hasta  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .



*Figura 4.4 Termogramas de los catalizadores  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$  y  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r500}$ .*

Los picos de reducción de  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$  y  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r500}$  presentados en la Figura 4.4 no sufrieron desplazamientos considerables con respecto a los catalizadores de la Figura 4.3, pues las temperaturas máximas de reducción fueron prácticamente las mismas. El primer pico de ambos catalizadores se encontró a  $\sim 309\text{ }^\circ\text{C}$ , de igual manera para los segundos picos de  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r500}$  y  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$  estos se obtuvieron prácticamente a la misma temperatura  $\sim 348\text{ }^\circ\text{C}$ , considerando este efecto, para estos catalizadores no se encontraron diferencias significativas entre ellos.

Debido a que para  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$  después de los  $500^\circ\text{C}$  no se encontraron otros picos significativos en su termograma, se espera actividades catalíticas similares para ambos catalizadores.

#### 4.1.4 Variación del contenido de Fe en catalizadores soportados en Catapal B.

Otra de las variables estudiadas en este trabajo fue la variación del contenido de hierro, manteniendo constante el contenido de molibdeno en un 8% en masa. Como referencia se preparó un catalizador únicamente con hierro al 4% en masa, con la finalidad de evaluar el efecto de esta variable en la actividad catalítica en el proceso de ODS.

Los catalizadores soportados en alúmina Catapal B fueron modificados en su contenido de hierro con: 4, 2, 1 y 0% en masa. Todos los catalizadores de esta serie fueron reducidos a  $900^\circ\text{C}$ . Los termogramas de éstos se presentan en la Figura 4.5.

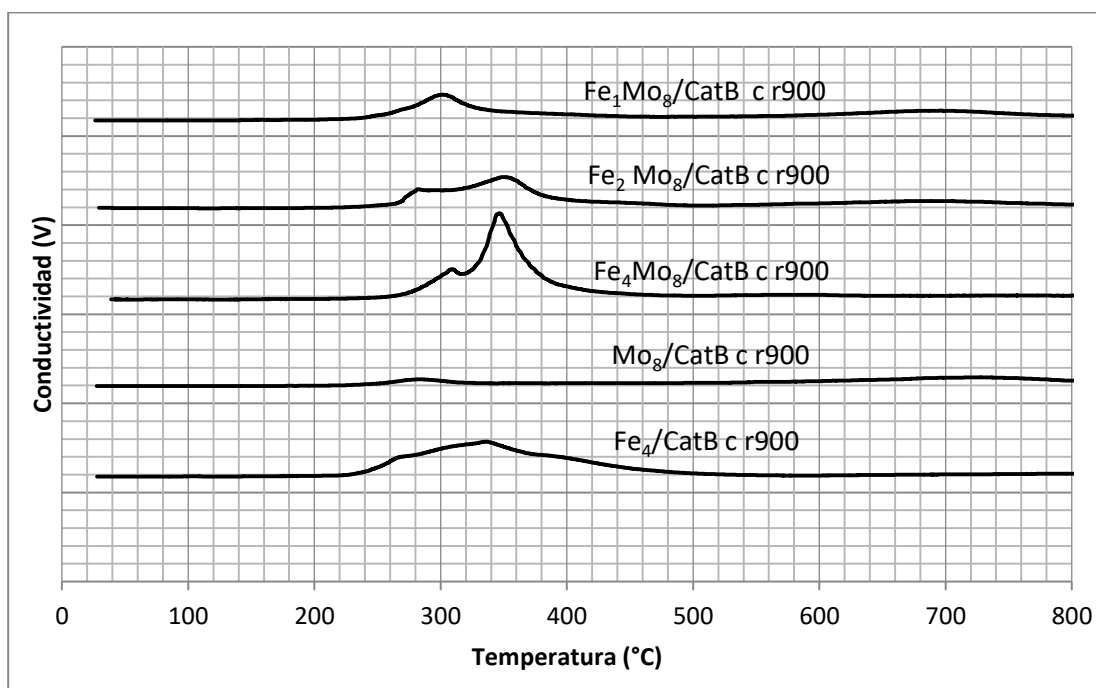


Figura 4.5 Termogramas de los catalizadores con diferente contenido de Fe y sus referencias.

A grandes rasgos, las diferencias más notorias en los termogramas de la Figura 4.5 son que a medida que el contenido de hierro disminuye se van formando dos picos, uno a  $\sim 306$  °C y otro a  $\sim 695$  °C lo que indica la reducción simultánea de las especies de hierro y molibdeno respectivamente.

Con respecto a  $\text{Fe}_4/\text{CatB c r900}$  que no contiene molibdeno y además tiene un pico muy amplio de reducción entre 250-400 °C, presenta similitudes con el segundo pico de reducción (346 °C) de  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$  y con el segundo pico (352 °C) de  $\text{Fe}_2\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$ , lo que podría indicar que en estos dos catalizadores es en donde mejor se aprecia la contribución de la especie de hierro, pues son los dos catalizadores con mayor contenido de hierro.

Para  $\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$  que presenta dos picos de reducción a 286 °C y 730 °C y que no contiene hierro, se encontraron similitudes con el primer pico a 283 °C y con el tercer pico a  $\sim 691$  °C de  $\text{Fe}_2\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$ , mientras que con  $\text{Fe}_1\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$  presenta concordancia con su primer pico de reducción a 302 °C pero para su segundo pico de reducción presenta aún más semejanza pues su temperatura máxima de reducción es de 696 °C. Como se puede notar, los catalizadores de más baja carga de hierro son los que más concuerdan con el catalizador  $\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$ , y debido a que en las pruebas de actividad este catalizador fue de los más activos se pudo determinar que la contribución de la especie de hierro debía ser del rango del 1 al 2% en masa si se trataba de obtener una mejora en la actividad catalítica.

Finalmente fue posible determinar la carga óptima de hierro en los catalizadores bimetalicos de  $\text{FeMo}$ , pues mediante la comparación de los catalizadores con diferente contenido de hierro y los catalizadores de referencia:  $\text{Fe}_4/\text{CatB c r900}$  y  $\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$ , se llegó a la conclusión que el contenido intermedio de hierro en nuestra escala de variación, es decir al 2% en masa podría presentar la mejor interacción entre las especies de hierro y molibdeno, esta hipótesis se pudo demostrar en las pruebas de actividad.



Con la información que se pudo obtener del análisis de los termogramas, se realizaron los cálculos del contenido de hierro presente en los picos de reducción obtenidos mediante la técnica de TPR, el ejemplo sobre la referencia del cálculo se puede ver con más detalle en el Apéndice II.

En la Tabla 4.1 se comparan los contenidos de hierro obtenidos en los correspondientes picos de reducción de acuerdo a sus TPR's con respecto al contenido de hierro de acuerdo a SEM-EDX.

*Tabla 4.1. Comparación del contenido de hierro mediante las técnicas TPR y SEM-EDX.*

Catalizador	Contenido de hierro de acuerdo a TPR (% masa)	Contenido total de hierro de acuerdo a SEM-EDX (% masa)
Fe <sub>15</sub> Mo <sub>45</sub> sc r900	16.6	16.2
Fe <sub>15</sub> Mo <sub>45</sub> c r900	21.0	20.1
Fe <sub>4</sub> Mo <sub>8</sub> /CatB c r900	2.9	4.2
Fe <sub>4</sub> Mo <sub>8</sub> /V300 c r900	18.0	5.4

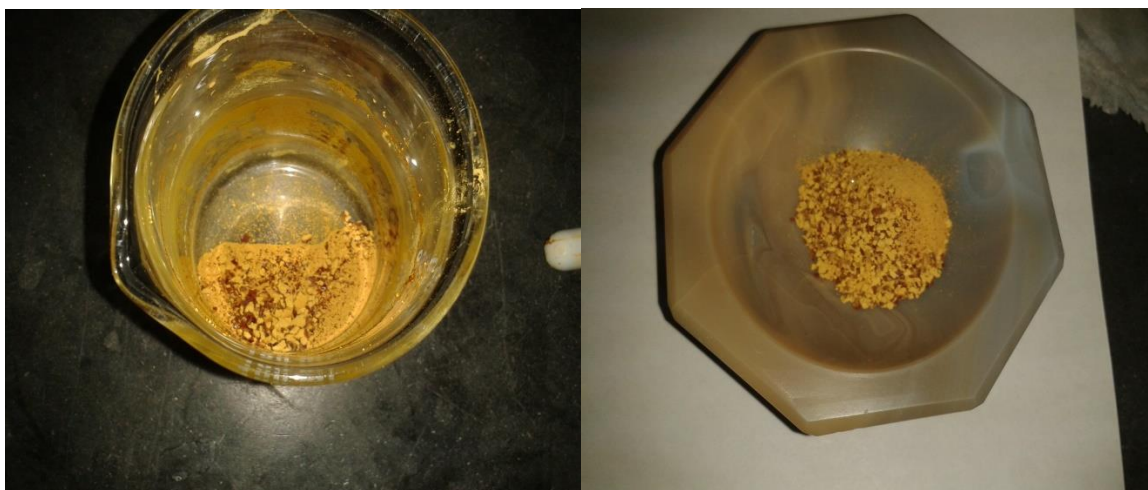
Para Fe<sub>15</sub>Mo<sub>45</sub> s/calc, Fe<sub>15</sub>Mo<sub>45</sub> c r900 y Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/CatB c r900 se presentan ligeras variaciones en el contenido de hierro. A pesar de que los valores no son estrictamente iguales, pues en general los contenidos de hierro calculados mediante la técnica de TPR salen un poco más elevados con respecto a los resultados del análisis elemental SEM-EDX, se puede notar que ambas técnicas reflejan precisión semejante en sus análisis elementales a excepción de Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/V300 c r900 en donde el contenido de hierro varío considerablemente mediante la técnica de TPR.

Para Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/V300 c r900, presentó un contenido mayor de hierro de acuerdo al TPR que con el obtenido por SEM-EDX y debido a que este catalizador presenta un solo pico de reducción, muy probablemente se deba a la reducción simultánea de especies de molibdeno. El cálculo del contenido de hierro se dificultó pues las distribuciones de área fueron comparadas únicamente de acuerdo al consumo de hidrógeno.

También se puede inferir que para algunos casos; no todo el hierro presente en los catalizadores se encuentra en el primer pico reducción, como en el caso de la mayoría de los catalizadores de FeMo que presentan por lo general dos picos o más.

## 4.2 Caracterización de catalizadores mediante SEM-EDX

Los catalizadores máscicos presentaron dos coloraciones y fueron separados:  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc (Partículas marrón) y  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc (Partículas amarillas), ver Figura 4.5.1. Éstos junto con  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c,  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$  c y  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300}$ , fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Una zona de la superficie del catalizador fue analizada, obteniendo una micrografía en la cual se observa la forma y tamaño de las partículas de dicha zona, con esta caracterización fue posible determinar la composición elemental de cada uno de los catalizadores mencionados.



*Figura 4.5.1.  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc con coloraciones marrón y amarilla.*

Además esta caracterización nos permite obtener la distribución elemental en zonas específicas del catalizador, por lo que se muestran micrografías en las que se distinguen cómo están distribuidos los elementos.

También se realizaron análisis elementales que indican las especies presentes en los catalizadores.

En las Figuras 4.6 y 4.7 se pueden apreciar los mapeos de los catalizadores  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc (Partículas marrón) y  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc (Partículas amarillas), respectivamente.

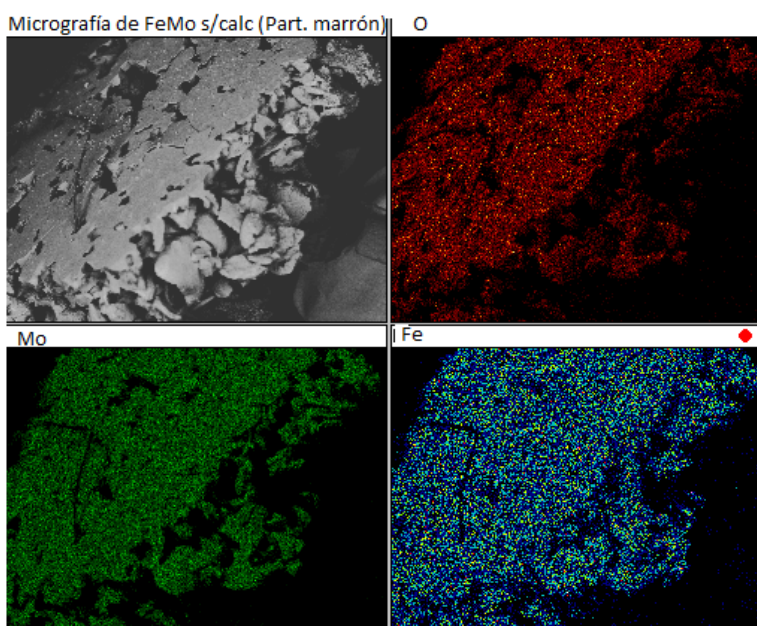


Figura 4.6. Mapeo elemental de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc (Partículas marrón).

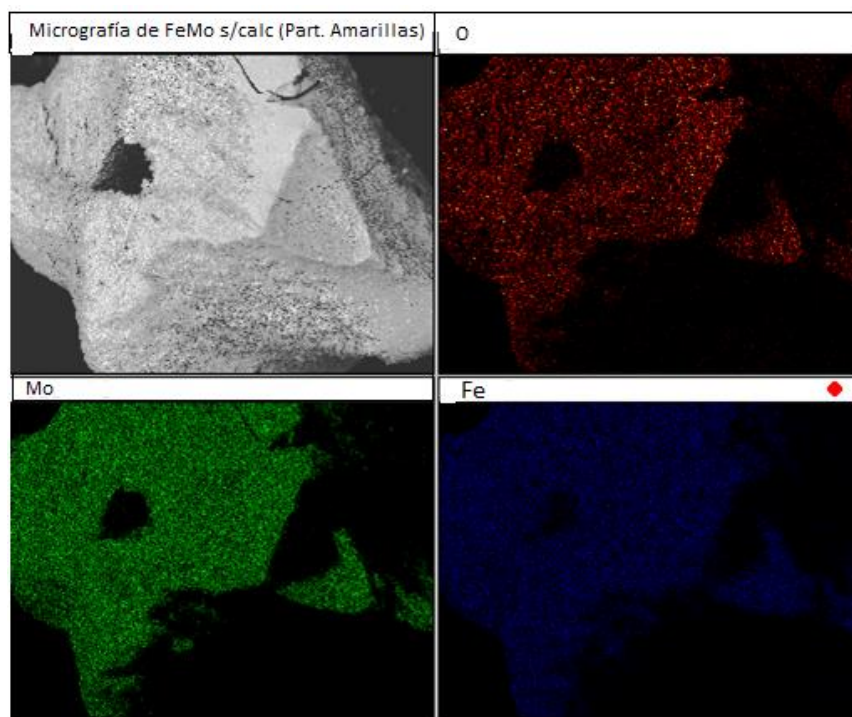


Figura 4.7. Mapeo elemental de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc (Partículas Amarillas).

Los recuadros que se encuentran en la parte superior izquierda para ambas Figuras (4.6 y 4.7) corresponden a micrografías que son imágenes de la muestra analizada.

En cada recuadro (tanto de la Figura 4.6 como de la Figura 4.7) se tienen nombrados a los elementos presentes en cada catalizador, dichas imágenes corresponden a mapeos sobre dicha zona, los elementos analizados corresponden a O, Mo y Fe.

A grandes rasgos las partículas de FeMo marrón así como las amarillas presentaron una distribución uniforme de los elementos de O, Mo y Fe en la zona que se analizó del catalizador.

Si bien las partículas marrón y las partículas amarillas forman parte del mismo catalizador de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc pues dichas partículas solo se separaron con la finalidad de determinar si tenían una distribución similar de los elementos, se

aprecia que las micrografías son distintas para cada uno, en la micrografía de las partículas marrón se observa una partícula amorfa con ciertas zonas no muy uniformes (quebradizas), en cambio en la micrografía de las partículas amarillas se presenta una partícula más uniforme con un hueco pero la forma con respecto al de las partículas marrón es de una consistencia más sólida sin partes aparentemente quebradizas.

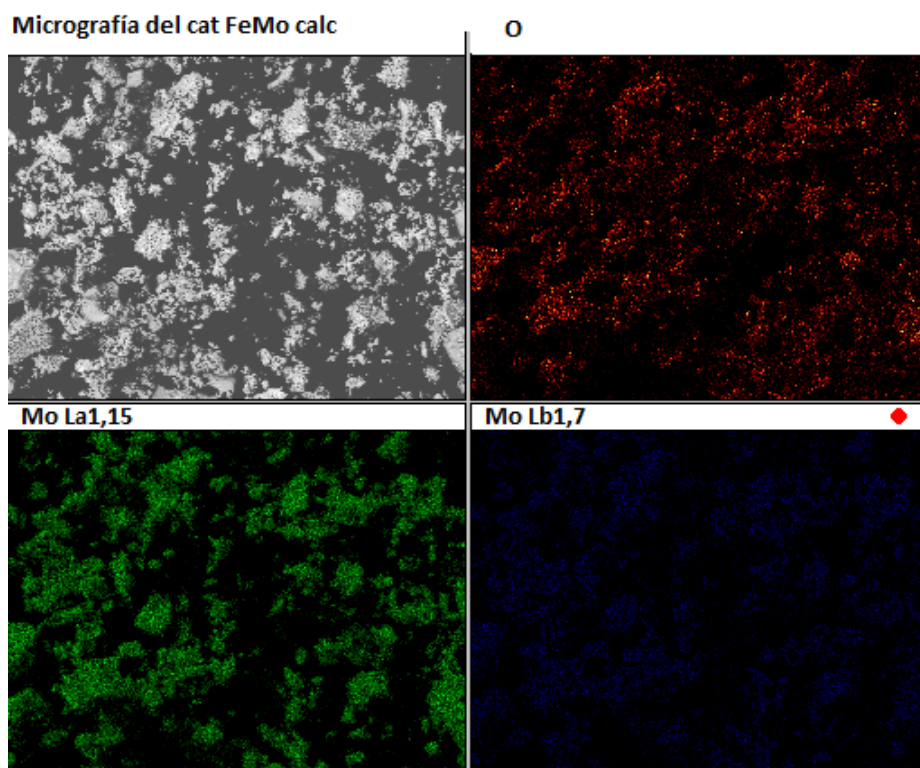


Figura 4.8. Mapeo de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c.

En la Figura 4.8 se observa que en el mapeo de los elementos presentes en  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c tienen algunos huecos que indican que los mismos no se encuentran distribuidos de manera uniforme en la superficie, no es posible determinar si el método de preparación de los catalizadores fue eficiente o no debido a que estos mapeos representan únicamente a una parte del exterior del catalizador.

En la micrografía (Figura 4.8) se observan partículas aparentemente son de menor tamaño con respecto a las micrografías del catalizador  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc que presentan una forma más definida y con partículas de mayor tamaño.

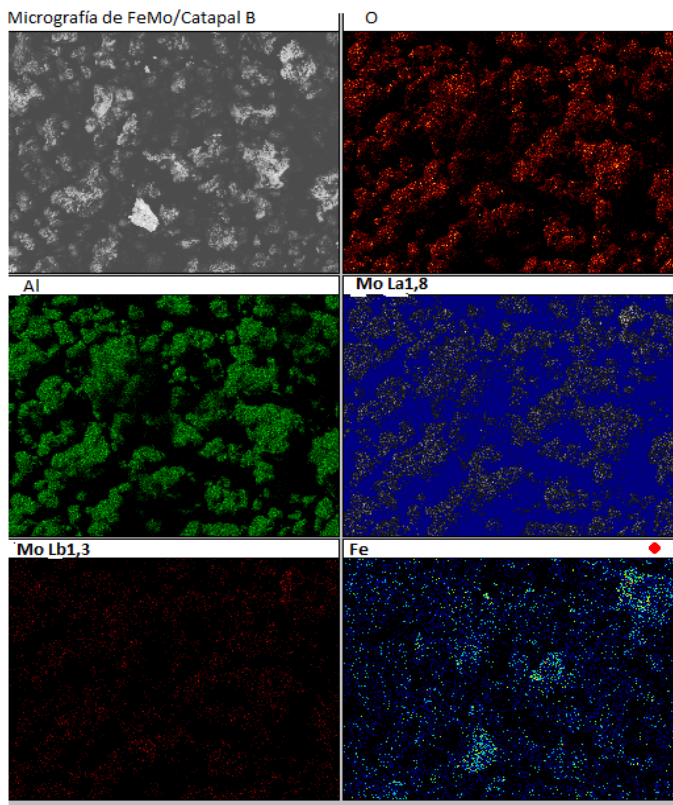


Figura 4.9. Mapeo de  $Fe_4Mo_8/CatB$  c.

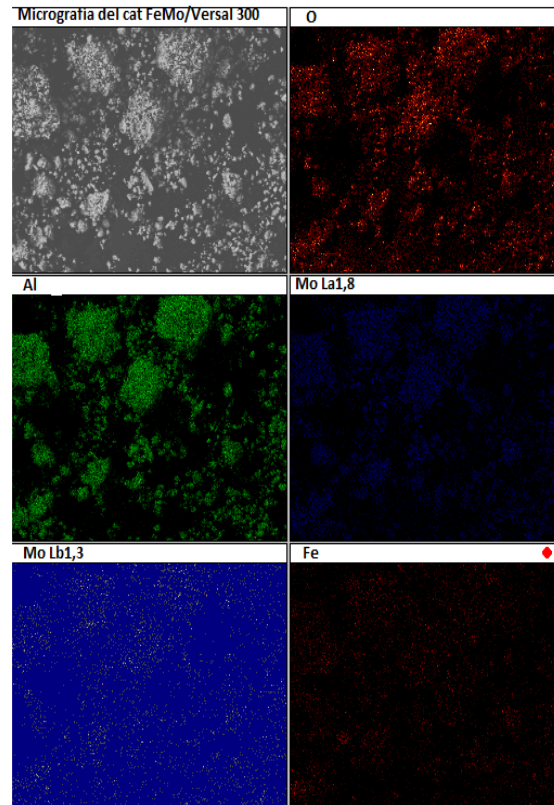


Figura 4.10. Mapeo de  $Fe_4Mo_8/V300$  c.

Para el caso de las Figuras 4.9 y 4.10 es posible observar que el Mo se encuentra distribuido en ciertas áreas y no en toda la zona que se analizó del catalizador con respecto a los catalizadores másicos, inclusive la distribución de dicho elemento no se observa de manera uniforme como en el caso de las Figuras 4.6 y 4.7.

Se aprecia una mejor distribución de O en  $Fe_4Mo_8/V300$  c (Figura 4.10) que para  $Fe_4Mo_8/CatB$  c, (Figura 4.9). Caso contrario sucedió con la distribución de los demás elementos como Al y Fe, en los que se observa mejor distribución con  $Fe_4Mo_8/CatB$  c respecto a  $Fe_4Mo_8/V300$  c.

En la micrografía de  $Fe_4Mo_8/CatB$  c (Figura 4.9) se muestran partículas en las que se pueden distinguir conglomerados en distintas zonas.

Para la micrografía de  $Fe_4Mo_8/V300$  c (Figura 4.10) se observan partículas más pequeñas y de cierta manera menos aglomeradas.

### 4.2.1 Micrografías SEM

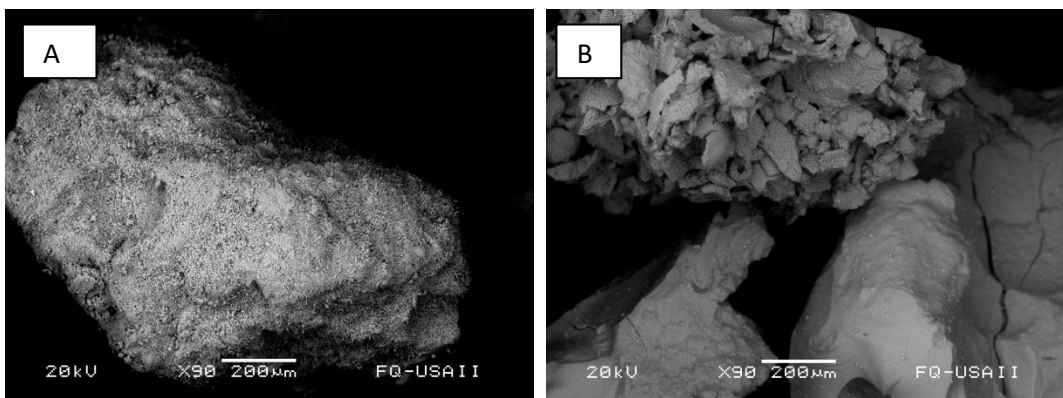


Figura 4.11. Micrografía SEM con aumento a 200µm de: (A)  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc (Amarillo) y (B)  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc (Marrón).

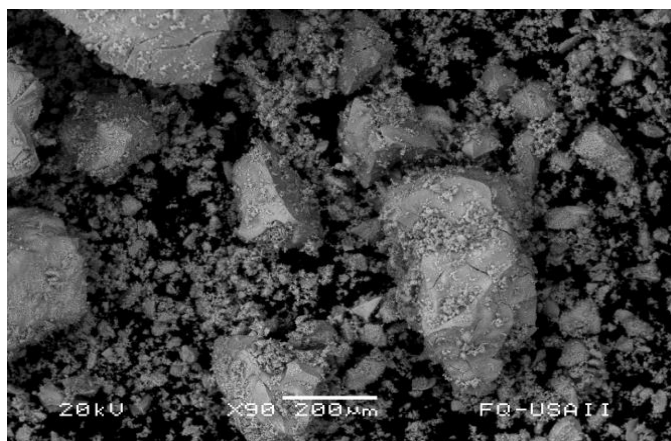


Figura 4.12. Micrografía SEM con aumento a 200µm de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c.

Por medio de las micrografías SEM se analizaron el tamaño y las conformaciones que presentan los diferentes catalizadores, en la Figura 4.11 imagen A se encuentran las partículas de color amarillo que se separaron una vez preparado el catalizador de las partículas de color marrón que se encuentran representadas en la imagen B. Se puede notar que las texturas son diversas a pesar de que las dos representan al catalizador bimetálico de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc y estén sin calcinar.

En la Figura 4.12 se observa que al calcinar, las características respecto a la forma del catalizador cambian, se ven menos uniformes y con partículas más pequeñas con respecto a la Figura 4.11.

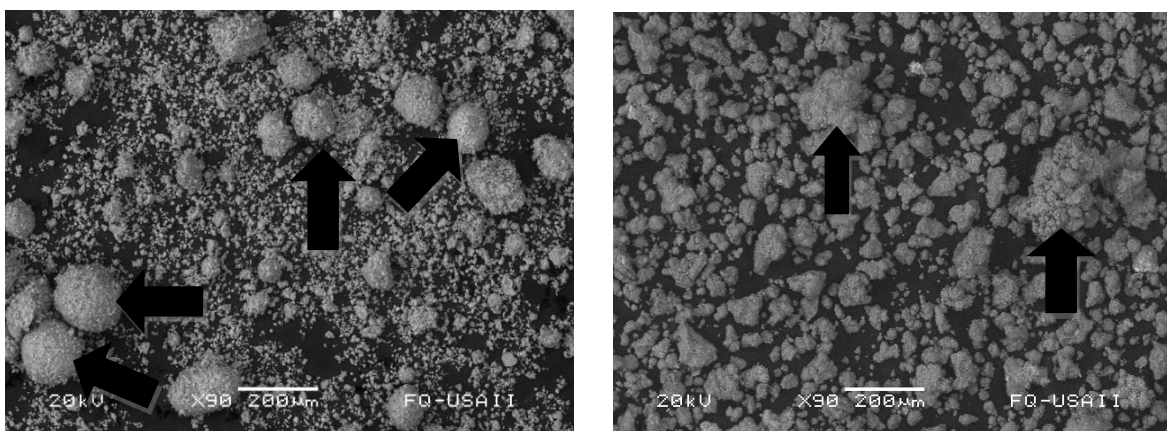


Figura 4.13. Micrografía SEM con aumento a 200 µm de: Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/V300 c (Izquierda) y Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/CatB c (derecha).

Con respecto a la Figura 4.13 que representa a las micrografías de los catalizadores FeMo soportados, es posible notar que para la primera micrografía (Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/V300 c) las partículas esféricas señaladas con las flechas negras pudieran representar al soporte Versal 300. En la figura de la derecha, para Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/CatB c se distinguen dos agrupaciones de partículas (señaladas con flechas negras) pero sin ser tan notorias como en la micrografía del catalizador soportado en Versal 300.

En la Tabla 4.2 se presenta el contenido teórico de Fe y Mo y de acuerdo a SEM-EDX.

*Tabla 4.2. Contenido de hierro y molibdeno de acuerdo a SEM-EDX.*

Catalizador	Contenido de hierro de acuerdo a SEM-EDX	Contenido de hierro teórico (% masa)	Contenido de molibdeno de acuerdo a SEM-EDX	Contenido de molibdeno teórico (% masa)
FeMo c	20.1	15	51.0	45
FeMo sc	16.2	15	45.6	45
Fe <sub>4</sub> Mo <sub>8</sub> /V300 c	5.3	4	15.8	8
Fe <sub>4</sub> Mo <sub>8</sub> /CatB c	4.2	4	14.8	8

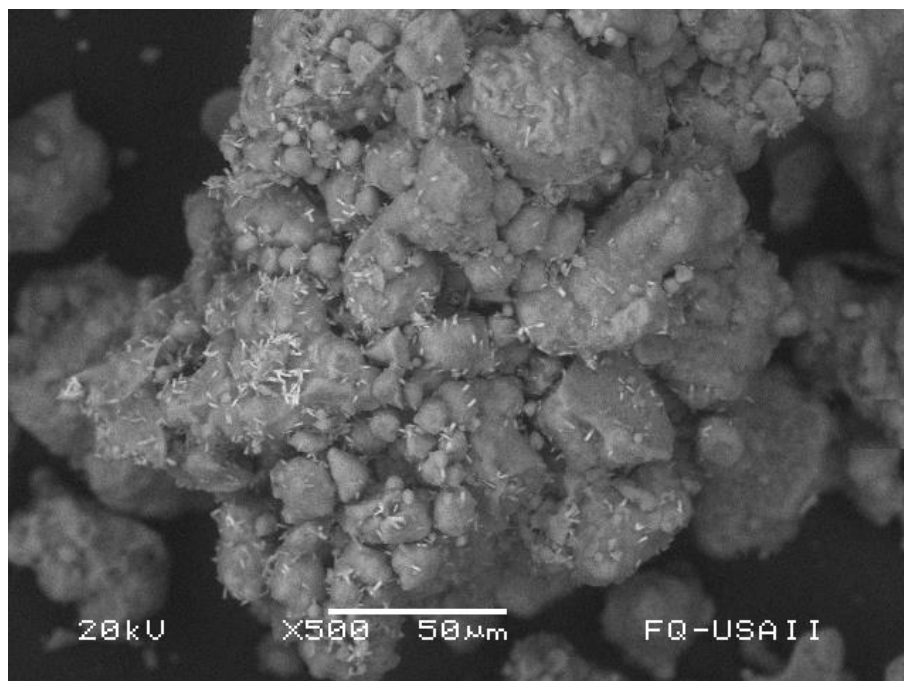


Los resultados presentados en la Tabla 4.2 muestran que los contenidos de hierro teóricos son similares a los contenidos de acuerdo a SEM-EDX, a excepción del contenido de hierro en el catalizador  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c, pero en el caso del Mo se puede apreciar un exceso del contenido teórico únicamente para los catalizadores soportados.

Es posible observar que para los catalizadores máxicos en la Tabla 4.2, se obtuvieron cantidades mayores tanto de Fe así como de Mo debido a que no se encontraban soportados.

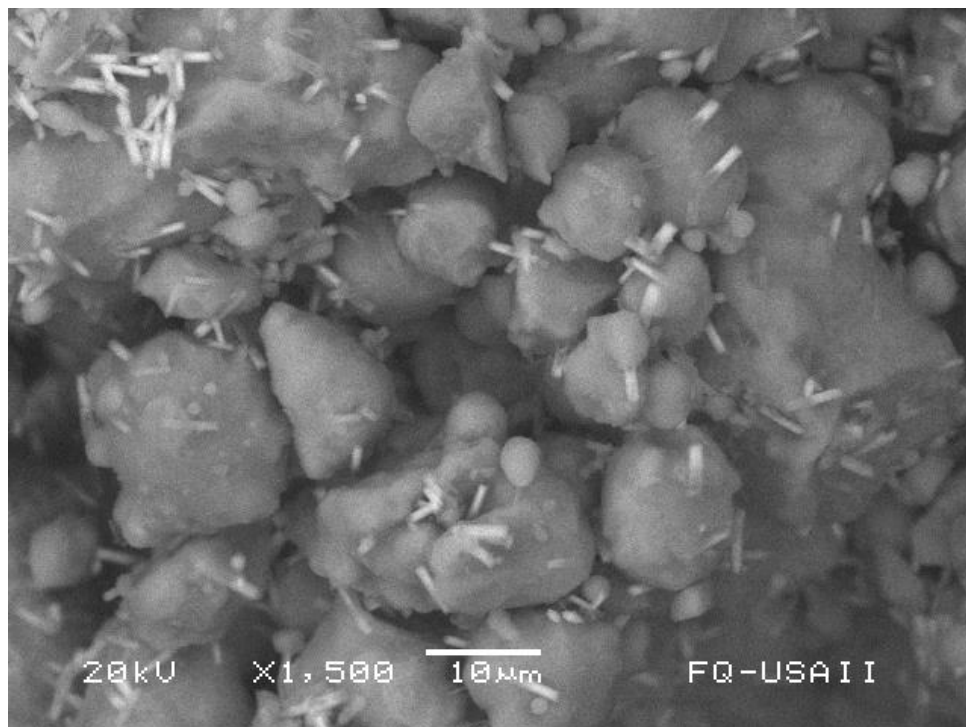
Finalmente se presentan micrografías (Figuras 4.14 y 4.15) con mayor aumento hechas de  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$  c debido a que se alcanzan a distinguir partículas en forma cilíndrica.

En la Figura 4.14 se alcanzan a distinguir una serie de protuberancias que destacan por presentarse con mayor nitidez, hecho que no se presentó con las micrografías de los demás catalizadores.



*Figura 4.14 Micrografía SEM con aumento a 500 X para  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$  c.*

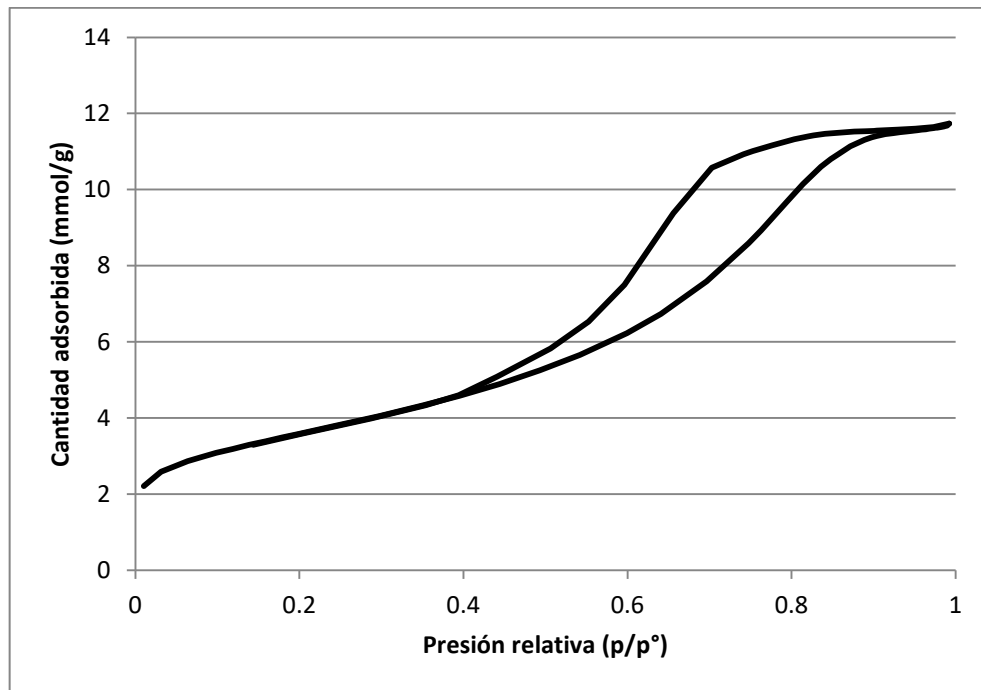
Con un mayor aumento (1500 X) se presenta en la Figura 4.15 la micrografía del mismo catalizador, se puede distinguir con mayor claridad partículas en forma cilíndrica.



*Figura 4.15. Micrografía SEM con aumento a 1500 X para  $Fe_4Mo_8/CatB$  c.*

### **4.3 Propiedades texturales (Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poros)**

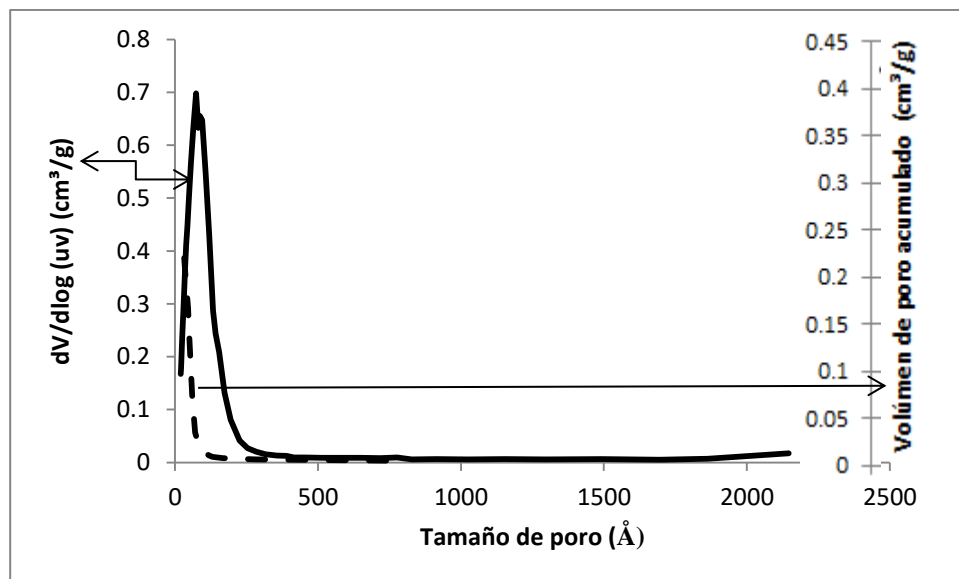
Para conocer las características del soporte empleado (alúmina Catapal B) se llevó a cabo un análisis de sus propiedades texturales. Dicha muestra presentó un área superficial de  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ . En la Gráfica 4.16 se presenta su isoterma de adsorción, donde se distingue como rasgo distintivo un lazo de histéresis característico del tipo IV de isoterma de acuerdo a la IUPAC. Dicho tipo de histéresis es característica de los sólidos mesoporosos, sus ramas de adsorción y desorción presentan una separación considerable entre ellas, es decir, no son paralelas entre sí, sino más bien su lazo de histéresis es ancho.



Gráfica 4.16. Isotherma de adsorción de la alúmina Catapal B.

Al analizar la Gráfica 4.17 en la que se presenta la distribución del tamaño de poro, se presenta un pico con un máximo en 73 Å (7.3 nm). Según la literatura [Gregg.,1982], la distribución de los microporos se encuentran a menos de 2 nm y entre 2 y 50 nm para los mesoporos, por lo que la distribución de tamaño de poro en la alúmina Catapal B tiende a los mesoporos.

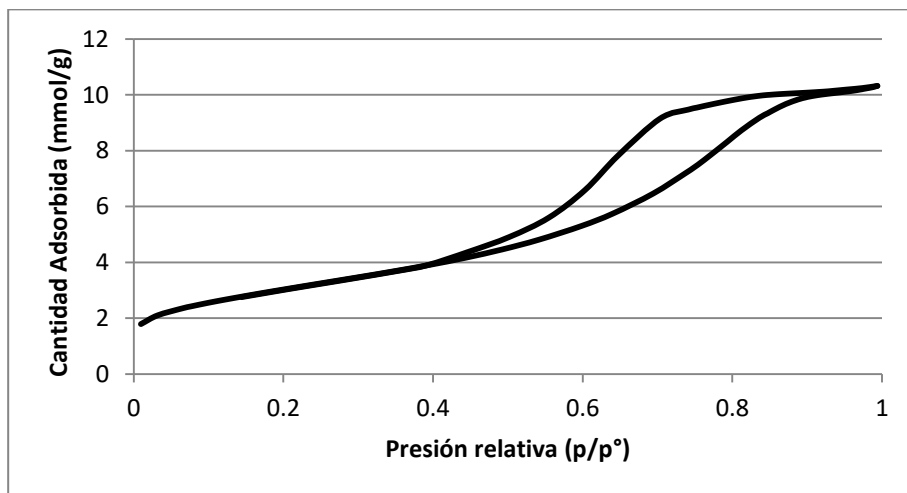
Se analizaron las isotermas de adsorción y la distribución de tamaños de poro para  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c}$  y  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300 c}$ , estas muestras presentaron un área superficial de 236  $\text{m}^2/\text{g}$  y de 277  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente.



Gráfica 4.17. Distribución de tamaño de poro en la alúmina Catapal B.

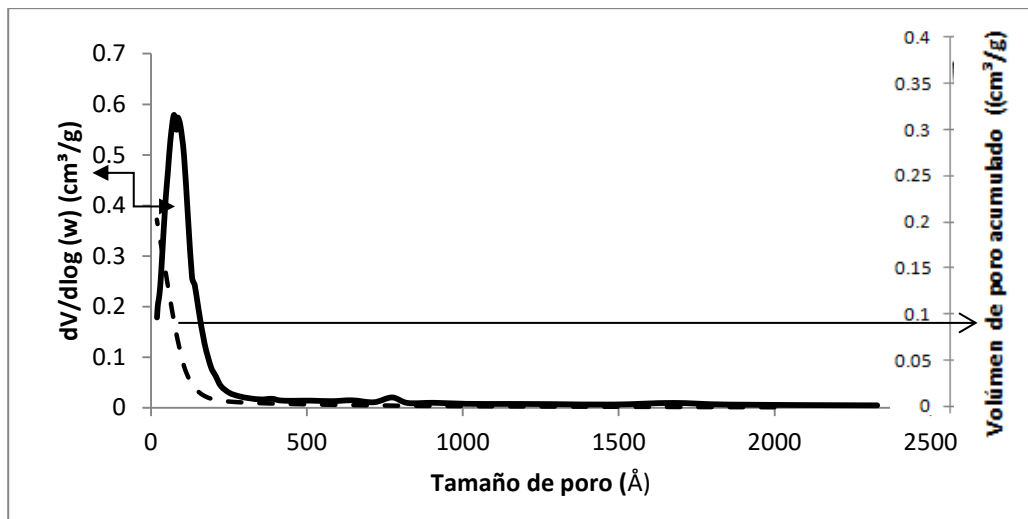
En la Gráfica 4.18 se aprecia un lazo de histéresis ancho comúnmente asociada con el tipo de isoterma IV según la IUPAC y que es característica de los sólidos mesoporosos.

La forma exacta del lazo de histéresis varía de un sistema de adsorción a otro, pero, la cantidad adsorbida es siempre mayor a cualquier presión relativa a lo largo de la rama de desorción que a lo largo de la rama de adsorción [Greggs, 1982].



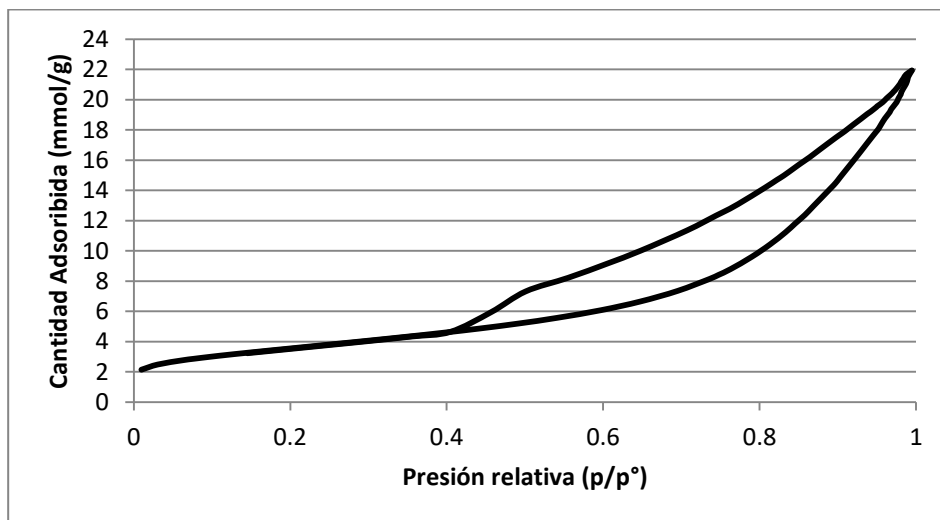
Gráfica 4.18. Isotherma de adsorción de  $Fe_4Mo_8/CatB$  c.

Se observa en la Gráfica 4.19 una única distribución que tiende a los mesoporos pues el único pico presenta un valor promedio de  $\sim 96 \text{ \AA}$  (9.6 nm) y no se encontraron distribuciones de microporos en esta muestra.



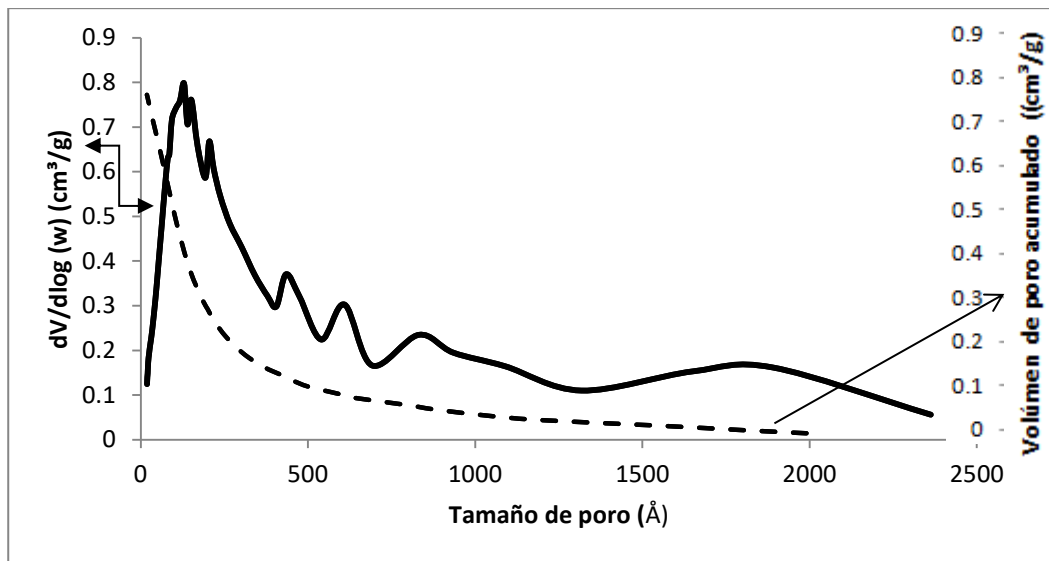
Gráfica 4.19. Distribución de tamaños de poro de  $Fe_4Mo_8/CatB$  c.

En la Gráfica 4.20 se puede observar un ciclo de histéresis más ancho respecto al de la Gráfica 4.18, este tipo de lazos se obtienen usualmente al trabajar con aglomerados de polvos [Greggs, 1982].



Gráfica 4.20. Isotherma de adsorción de  $Fe_4Mo_8/V300$  c.

Se puede apreciar en la Gráfica 4.21 una distribución que inicialmente tiende a mesoporos en los primeros cuatro picos, para los demás picos la distribución tiende a macroporos, característicos a más de 50 nm.



Gráfica 4.21. Distribución de tamaño de poros de  $Fe_4Mo_8/V300$  c.

#### 4.4 Difracción de rayos X de polvos (XRD)

La información que se obtuvo de los difractogramas de rayos X que se presentan a continuación fue principalmente la identificación cualitativa de los compuestos cristalinos presentes en los catalizadores. Para este tipo de caracterización el equipo solo detecta sustancias cristalinas, por lo que si no se encontraron picos de difracción de algunos compuestos esperados no significa que no estén presentes en los catalizadores, es decir, probablemente se encuentren altamente dispersos en la superficie como microcristales o bien presentan estructura amorfa.

Para el catalizador  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc se aprecia en su difractograma (Figura 4.22) que los compuestos identificados corresponden a molibdeno y hierro en su forma elemental. Los ángulos de difracción  $2\theta$  a  $40.5$ ,  $59$  y  $74^\circ$ , que son los picos más grandes, corresponden con las líneas marcadas (Mo) y representan al molibdeno en su forma elemental. La línea marcada (Fe) representa al hierro en su forma

elemental, los picos no corresponden con exactitud en este termograma, lo que indicaría que posiblemente en este catalizador no se tenga presente al hierro en su forma elemental.

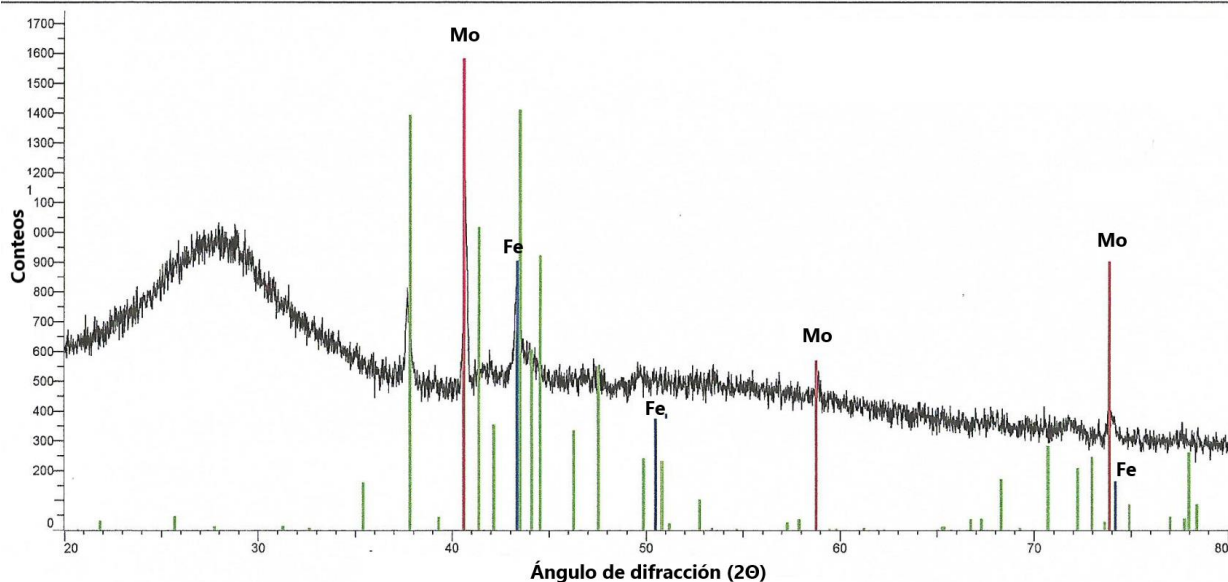


Figura 4.22. Difractograma de  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc.

En la Figura 4.23 se muestra el difractograma de  $Fe_{15}Mo_{45}$  c. Como se puede apreciar es posible identificar la presencia del compuesto molibdita o  $MoO_3$ , también se puede distinguir lo que parece ser la presencia de dos óxidos de molibdeno, específicamente el  $Mo_9O_{26}$  y  $Mo_4O_{11}$ , para este último se puede concluir que no forma parte de la composición del catalizador  $Fe_{15}Mo_{45}$  c, pues las líneas no coinciden con los picos del difractograma.

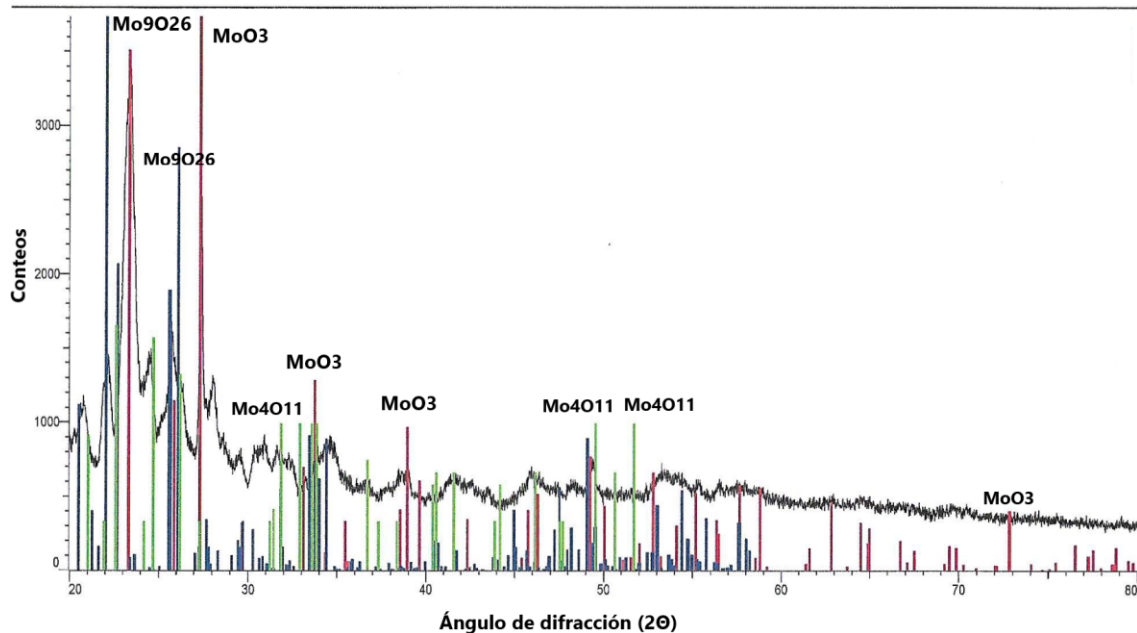


Figura 4.23. Difractograma de  $Fe_{15}Mo_{45}$  c.

Como se había sugerido en la preparación de los catalizadores, se suponía la formación de ferrimolibdita  $[Fe_2 (MoO_4)_3 \cdot 8 H_2O]$  sin embargo, al analizar el difractograma de la Figura 4.24, se pudo observar que las líneas de color anaranjado que representan a este compuesto no coincidieron con los picos para este difractograma. Por lo que se concluyó que sería necesario realizar una prueba a ángulo más bajo para corroborar con mayor certeza la presencia de este compuesto.



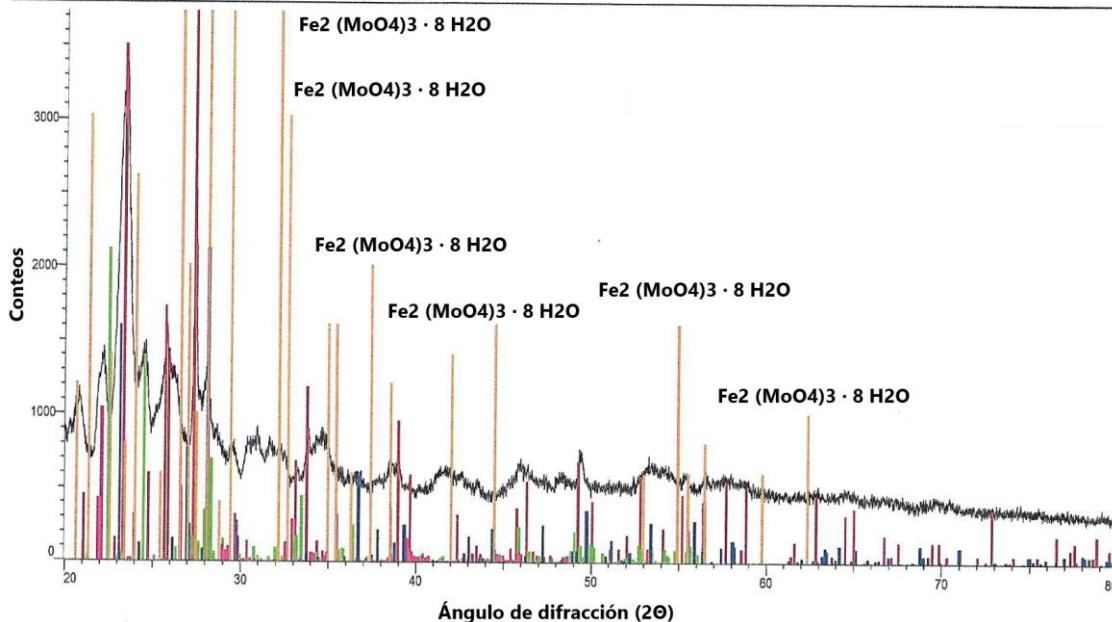


Figura 4.24. Difractograma de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45} \text{ c}$ , análisis sobre la presencia del compuesto ferrimolibdita.

Se realizó una prueba a ángulo  $2\theta$  más bajo, es decir, la escala del eje de las x paso de la escala de 20 a 80° a la escala de 0 a 50°. En la Figura 4.25 se presenta.

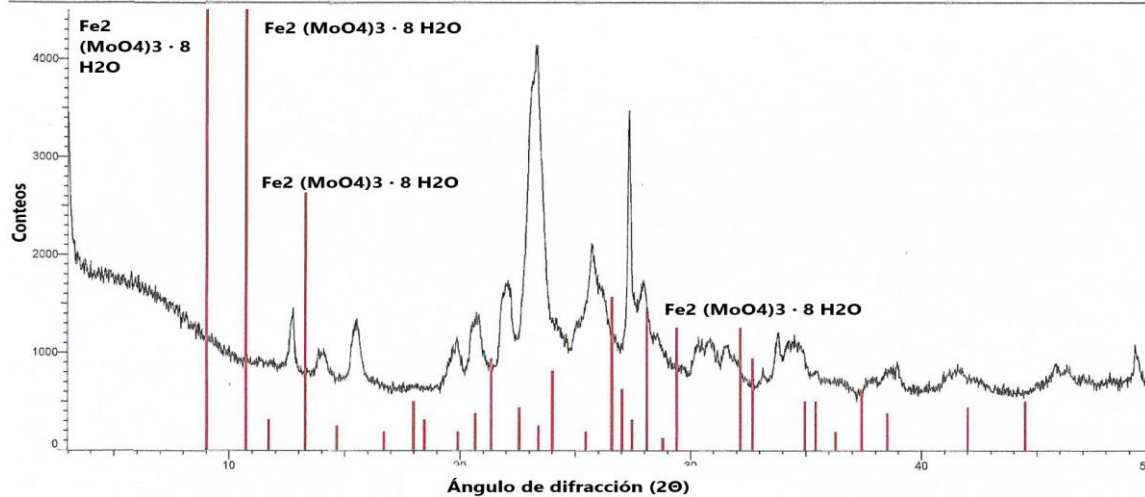


Figura 4.25. Difractograma de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45} \text{ c}$  a bajo ángulo.

Como se puede observar, las líneas que representan al compuesto de ferrimolibdita no coinciden con ninguno de los picos del difractograma de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c a bajo ángulo, y como se corroboró en la Figura 4.24, de igual manera en la escala de 20 a 80° no se tuvieron coincidencias con los picos del termograma, por lo que se puede concluir que probablemente el compuesto de ferrimolibdita no se encuentra en forma cristalina, o bien, no se encuentra como compuesto en el catalizador de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c.

De igual manera, en la Figura 4.26 se presenta el difractograma de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c a bajo ángulo con la finalidad de determinar de manera definitiva la presencia de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  en el catalizador.

Facultad de Química, USAI, UNAM México  
95242\_FeMocal

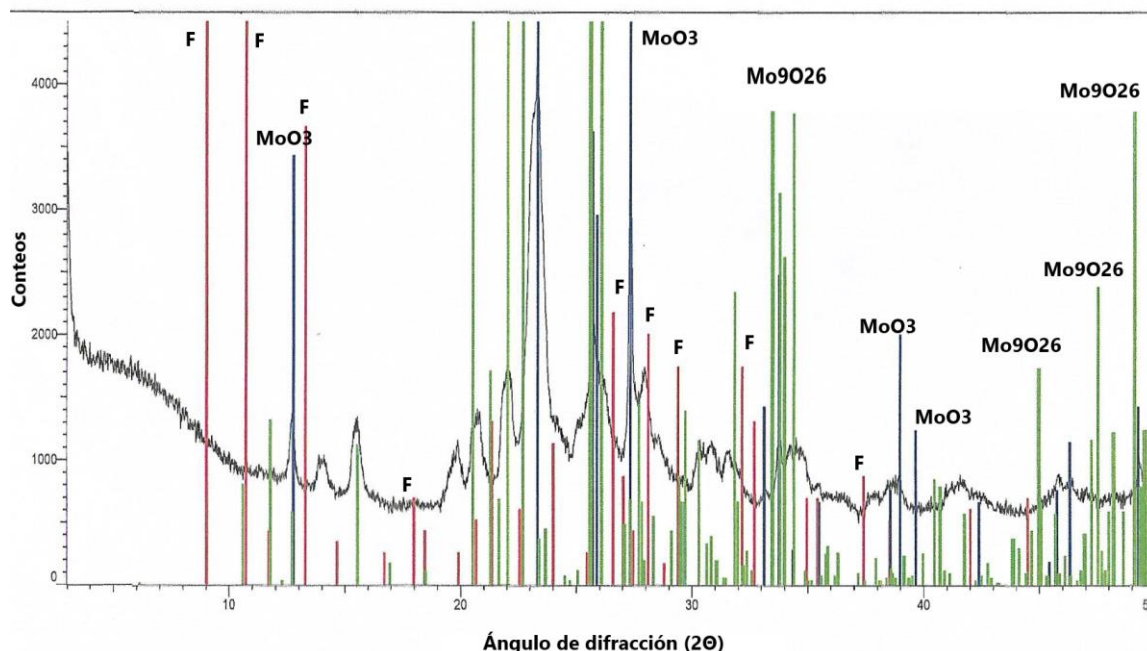


Figura 4.26. Difractograma de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c a bajo ángulo  $2\theta$ , análisis sobre la presencia de los compuestos  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ .

Las líneas rojas en la Figura 4.26 corresponden al compuesto de ferrimolibdita, el cual en base a la Figura 4.25 se comprobó que no coinciden con los picos del difractograma. Sin embargo para el compuesto  $\text{MoO}_3$  se observa que coinciden con los picos a 14, 24.2, 27, 39 y 49° en la escala  $2\theta$  del difractograma, de manera

semejante, para el compuesto  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  logra coincidir con cierto picos específicos del difractograma, lo que indicaría la presencia de ambos compuestos en el catalizador  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c.

En el caso particular de los catalizadores soportados, uno de los objetivos particulares era determinar en qué soporte se presentaba mejor actividad catalítica, si en la alúmina Catapal B o en la pseudoboehmita Versal 300. Con la finalidad de conocer si se presentaban diferencias en los compuestos que conformaban a los catalizadores ( $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$  c y  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300}$  c) se les realizaron pruebas de difracción de rayos X de polvos, las figuras 4.27 y 4.28 muestran dichos análisis.

Facultad de Química, USAI, UNAM México  
FeMoCB

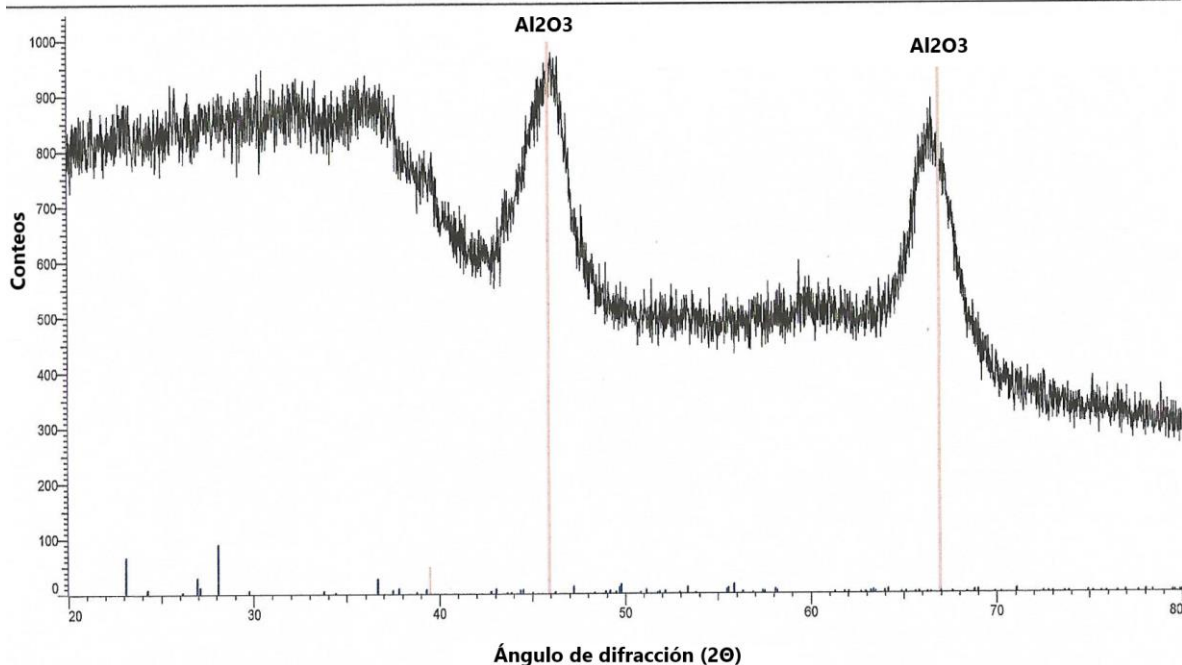


Figura 4.27. Difractograma a escala 20-80° de  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$  c.

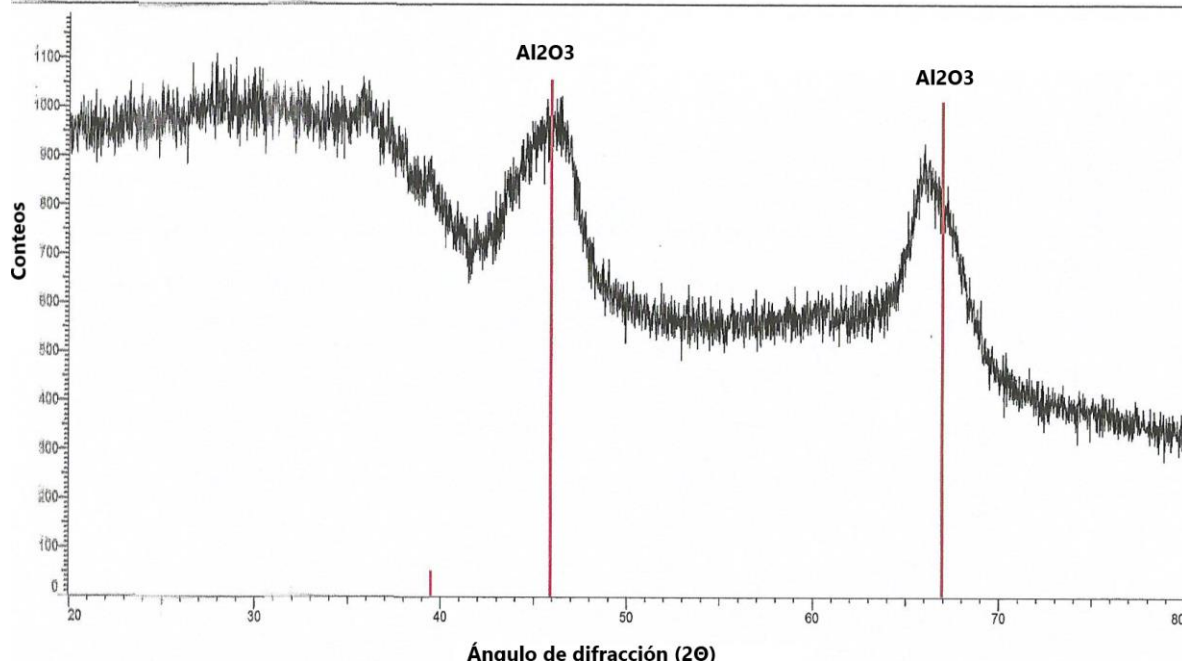


Figura 4.28. Difractograma a escala 20-80° de Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/V300 c.

En los análisis de las Figuras 4.27 y 4.28 se aprecia que los picos que se identificaron en ambos difractogramas presentan los mismos valores, 46 y 67 ° en el ángulo 2θ, dichos valores para ambos casos coincide con γ-Alúmina.

En conclusión, se encontró que al calcinar la pseudoboehmita (AlOOH) a las condiciones mencionadas durante las preparaciones de los catalizadores se obtiene a la gamma alúmina que corresponde a Catapal B y por lo tanto, no se presentaría diferencia alguna entre partir con la alúmina Catapal B o con la pseudoboehmita Versal 300 como soportes.

Aunque la interacción de las fases activas de Fe y Mo con el soporte y sus propiedades texturales si se ven afectadas.

## 4.5 Pruebas de actividad catalítica (ODS)

### Catalizadores máxicos

#### 4.5.1. Catalizador $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$ sc

En la Figura 4.29 se presentan los perfiles de conversión y producción de sulfonas obtenidos.  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc presenta bajas conversiones para los DBT's, y no rebasa más del 70% en la producción de sulfonas para los tres casos; DBTO<sub>2</sub>, 4-MDBTO<sub>2</sub> y 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>, respectivamente.

Para el caso en particular de la producción de la sulfona 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> que es la más complicada en producir, se tiene sólo el 50% a los 90 minutos de reacción.

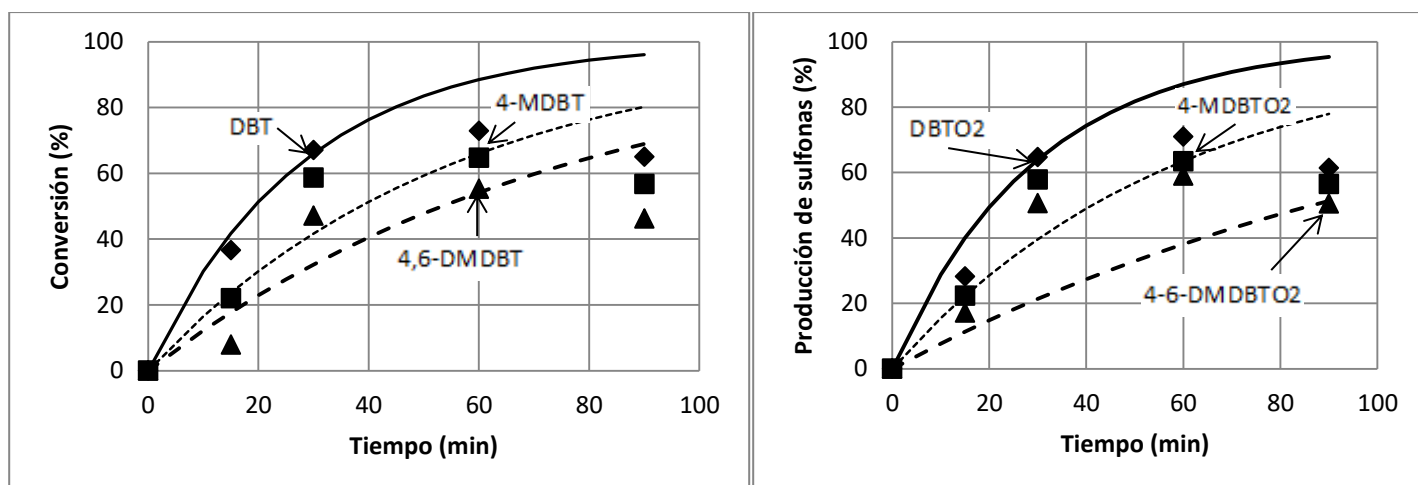


Figura 4.29. Conversión de DBT'S y producción de sulfonas para  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc.

En la Tabla 4.3 se presentan las constantes cinéticas para  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc, en las que se puede apreciar que la constante más grande en el caso de los DBT's la presenta el DBT, mientras que 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> tiene la constante más pequeña para el caso de las sulfonas, lo cual tiene sentido ya que el DBT es más reactivo en la ODS, mientras que 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> es la sulfona que mayor complicación tiene para producirse.

Tabla 4.3. Constantes cinéticas de pseudo primer orden en la conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc.

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $min^{-1}$ )
DBT	0.038
4-MDBT	0.018
4,6-DMDBT	0.012
DBTO <sub>2</sub>	0.034
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.0168
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.008

\*Nota: Para el cálculo de las constantes cinéticas se tomaron una serie de consideraciones que se explican a detalle en el Apéndice IV.

#### 4.5.2. Catalizador $Fe_{15}Mo_{45}$ sc r500

En la figura 4.30 se aprecia que para  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc r500 la conversión más alta para el DBT se alcanza a los 90 minutos de reacción (conversión del 97%), porcentaje más alto en comparación con los demás compuestos refractarios, para el 4,6-DMDBT a los 90 minutos fue de ~95%.

Respecto al porcentaje de producción de la sulfona 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>, a los 90 minutos de reacción se obtuvo el 92%.

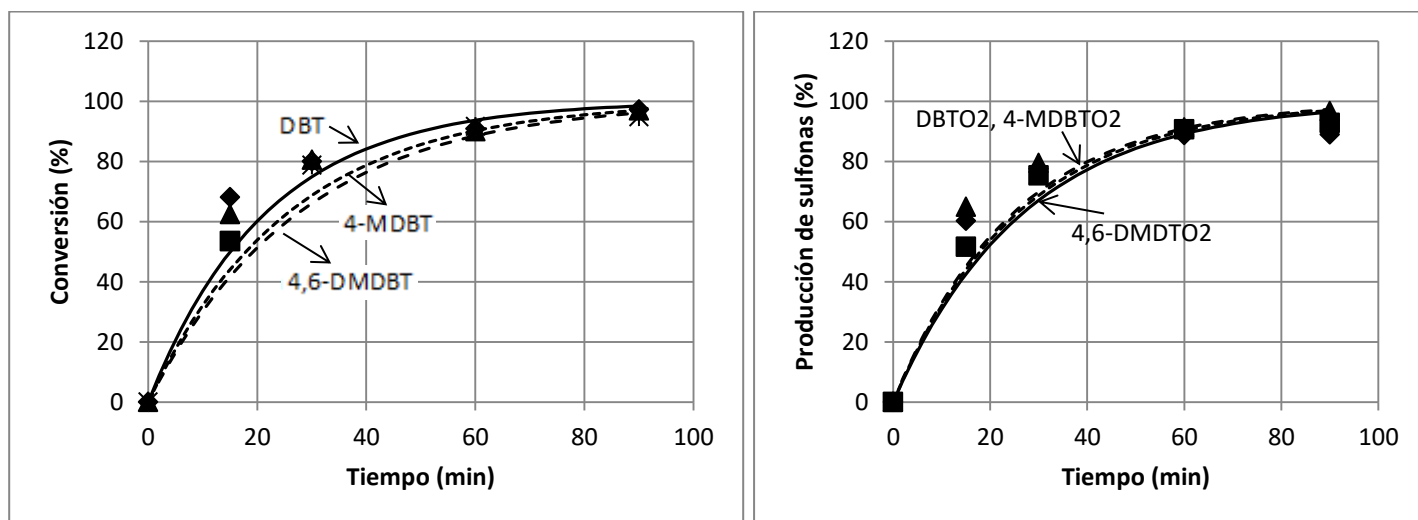


Figura 4.30. Conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc r500.

Comparando las constantes cinéticas de  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc r500 en la Tabla 4.4 con respecto a la Tabla 4.3 para  $Fe_{15}Mo_{45}$  sc, podemos apreciar a grandes rasgos que

la actividad mejora considerablemente en éste al reducirlo parcialmente a 500 °C. La mejora es más notoria para los alquil sustituidos; por ejemplo para 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> se incrementa 5 veces de 0.008 a 0.04/min.

*Tabla 4.4. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y producción de sulfonas para Fe<sub>15</sub>Mo<sub>45</sub> sc r500.*

<b>Compuestos de Azufre</b>	<b>Constantes cinéticas (min<sup>-1</sup>)</b>
DBT	0.046
4-MDBT	0.0387
4,6-DMDBT	0.036
DBTO <sub>2</sub>	0.037
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.0387
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.04

#### **4.5.3. Catalizador Fe<sub>15</sub>Mo<sub>45</sub> sc r900**

Al analizar la Figura 4.31, en donde se presenta la conversión de DBT's y la producción de sulfonas para Fe<sub>15</sub>Mo<sub>45</sub> sc r900, es posible diferenciar a simple vista que el catalizador es muy activo.

A partir de los 30 minutos de reacción se tienen cerca del 95 % de la conversión de los tres DBT's, a los 60 y 90 minutos de reacción la conversión es del 100% para los tres DBT'S.

Respecto a la producción de sulfonas se siguen tendencias similares a la conversión de DBT's (Gráfica 4.31), ya que a los 30 minutos se producen más del 80% de las tres sulfonas: DBTO<sub>2</sub>, 4-MDBTO<sub>2</sub>, y 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>. El 100% de la producción de estas tres sulfonas se obtiene a partir de los 60 minutos de reacción.

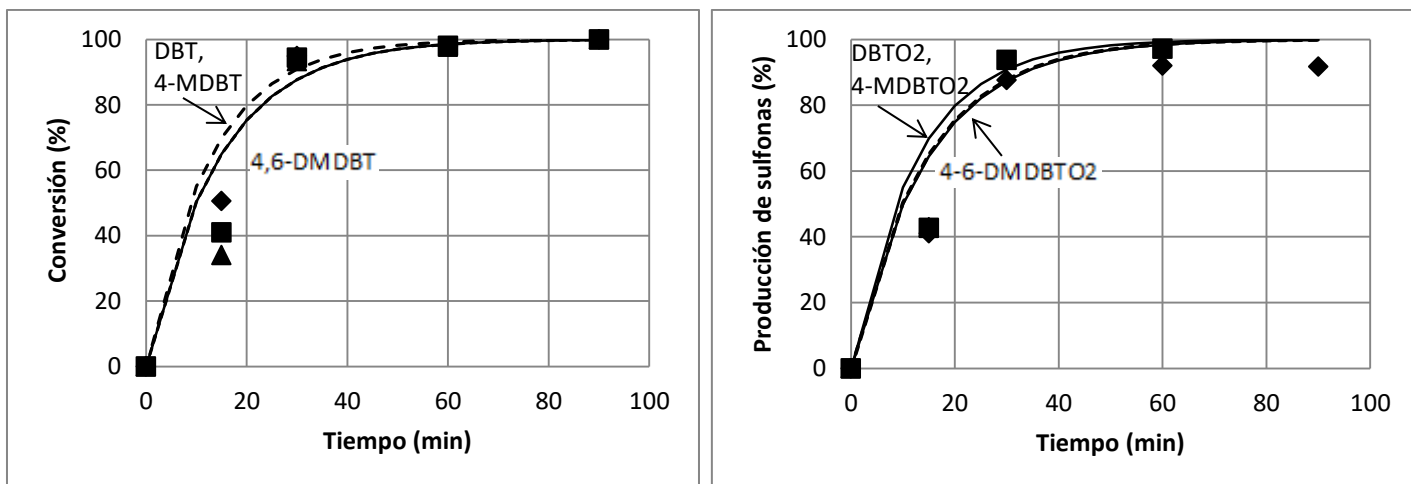


Figura 4.31. Conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900.

Claramente  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900 es uno de los catalizadores más activos, pues al comparar los valores de sus constantes cinéticas (ver Tabla 4.5) se observa que dichos valores son mayores con respecto a las constantes cinéticas de otros catalizadores másicos como el  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc y  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r500. Obteniéndose un incremento en la actividad de 8 veces más para 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> de 0.008 a 0.06/min.

Tabla 4.5. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y producción de sulfonas ( $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900).

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $\text{min}^{-1}$ )
DBT	0.067
4-MDBT	0.057
4,6-DMDBT	0.054
DBTO <sub>2</sub>	0.05
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.057
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.06



#### 4.5.4. Catalizador $Fe_{15}Mo_{45} c$

El catalizador  $Fe_{15}Mo_{45} c$  (Figura 4.32) fue uno de los catalizadores menos activos junto con  $Fe_4/CatB c$  y  $Fe_4/CatB c r900$ . La producción de sulfonas es menos del 14% de la sulfona 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>, 19% para la 4-MDBTO<sub>2</sub> y 25% para el DBTO<sub>2</sub> a los 90 minutos de reacción.

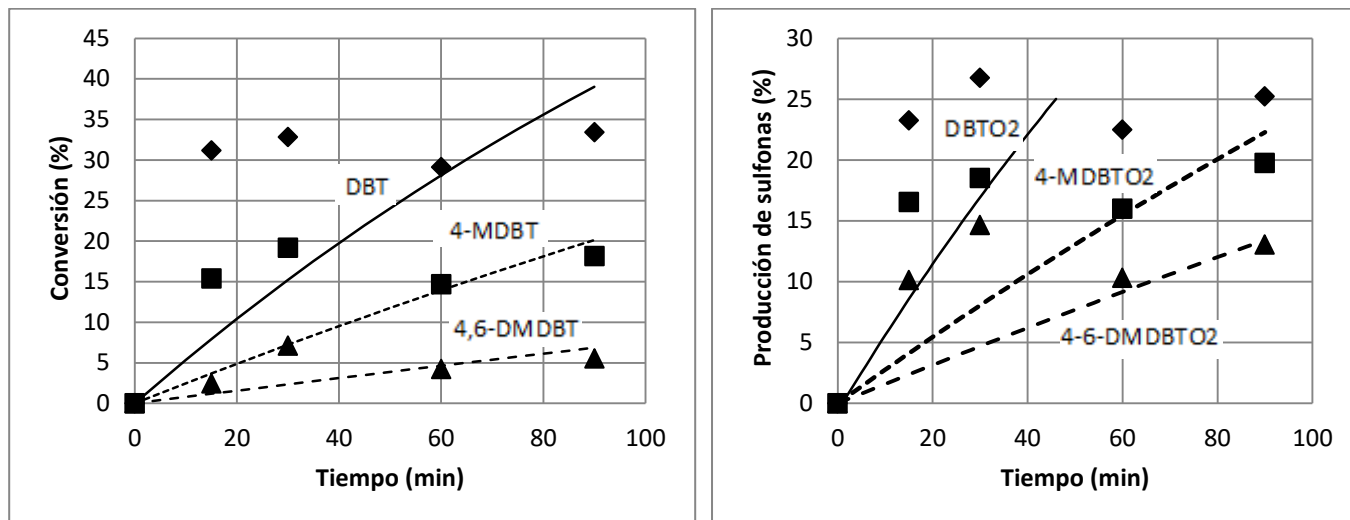


Figura 4.32. Conversión de DBT'S y producción de sulfonas para  $Fe_{15}Mo_{45} c$ .

Los valores de las constantes cinéticas para  $Fe_{15}Mo_{45} c$  se reportan en la Tabla 4.6, dichos valores son menores con respecto a  $Fe_{15}Mo_{45} sc$ ,  $Fe_{15}Mo_{45} sc r500$  y  $Fe_{15}Mo_{45} sc r900$ .

Tabla 4.6. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $Fe_{15}Mo_{45} c$ .

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $min^{-1}$ )
DBT	0.0055
4-MDBT	0.0025
4,6-DMDBT	0.0007
DBTO <sub>2</sub>	0.0032
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.0028
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.0016

#### 4.5.5. Catalizador $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$ c r900

Para el caso de la conversión de DBT's en el catalizador de  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900 (Gráfica 4.33) es posible apreciar que para los tres DBT's se tienen valores semejantes en la constante de rapidez de la reacción, las líneas que representan las cinéticas en los DBT's prácticamente se traslapan en una sola línea.

En la producción de sulfonas (Figura 4.33) se distingue que a los 30 minutos de reacción se tiene prácticamente un 100% de producción para las tres sulfonas.

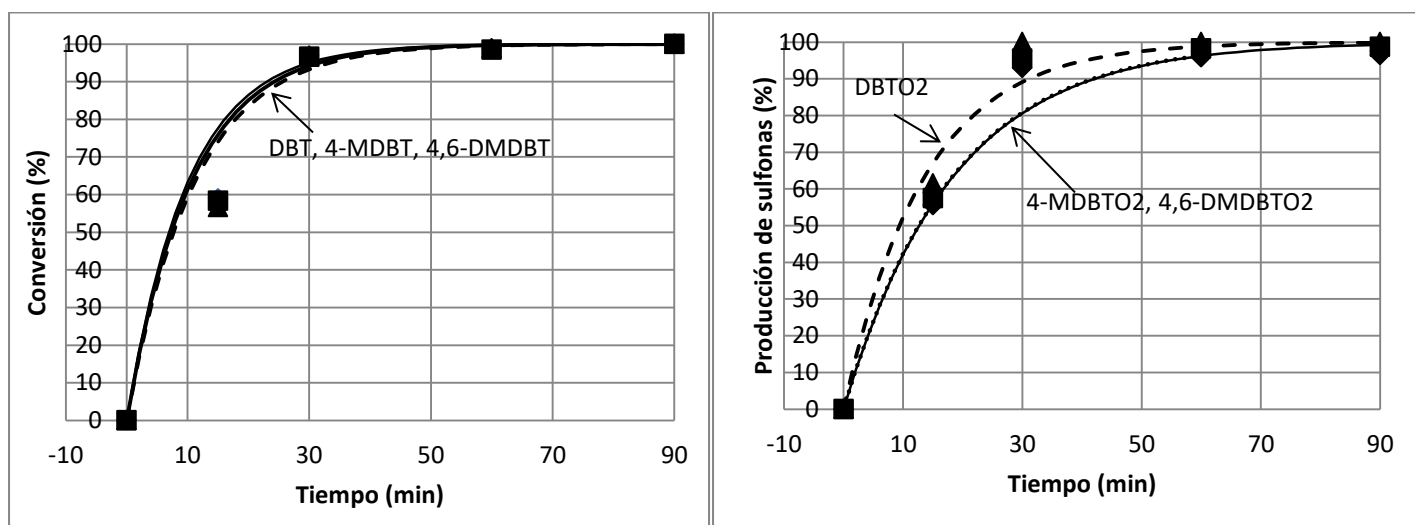


Figura 4.33. Conversión de DBT'S y producción de sulfonas para  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900.

En la tabla 4.7, se observa que el valor de las constantes cinética es parecido para los tres compuestos de azufre, lo que explica porque se presenta una sola línea que representa a la cinética para los tres DBT's.

Tabla 4.7. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900.

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $\text{min}^{-1}$ )
DBT	0.1
4-MDBT	0.095
4,6-DMDBT	0.09
DBTO <sub>2</sub>	0.0547
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.055
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.074

Respecto a los valores de las constantes cinéticas en la producción de sulfonas, (Tabla 4.7) se distingue que  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900 es el que presenta la mayor actividad catalítica de toda la serie de catalizadores másicos. Los valores de las constantes cinéticas son considerablemente mayores con respecto a los demás catalizadores másicos mostrados en las Tablas 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 y que representan a  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc,  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r500,  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900 y  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c, respectivamente.

#### **4.5.6 – Relación O/S de los catalizadores bimetálicos másicos**

En la Figura 4.34 se muestran las relaciones O/S que se obtuvieron con respecto al tiempo para los catalizadores bimetálicos másicos.

Es posible notar que para  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c (Gráfica 4.34) no hubo ninguna adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pues la relación O/S prácticamente no disminuyó a menos de 3.

En cambio para  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc r900, se agregó 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en dos ocasiones, primero a los 15 minutos de transcurrida la reacción pues la relación O/S= 2.0 y a los 60 minutos de reacción donde la relación O/S= 3.2.

Para  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  sc solo hubo una adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a los 15 minutos de reacción puesto que la relación O/S presentó un valor cercano a 3.

Finalmente para  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45}$  c r900 hubo la necesidad de añadir en dos ocasiones 0.5 mL de oxidante, primero a los 15 minutos de reacción pues se presentó una relación O/S= 0.75 que fue la relación más baja obtenida de toda la serie de experimentos y también se adicionó oxidante a los 30 minutos de reacción pues la relación O/S oscilaba en 3.

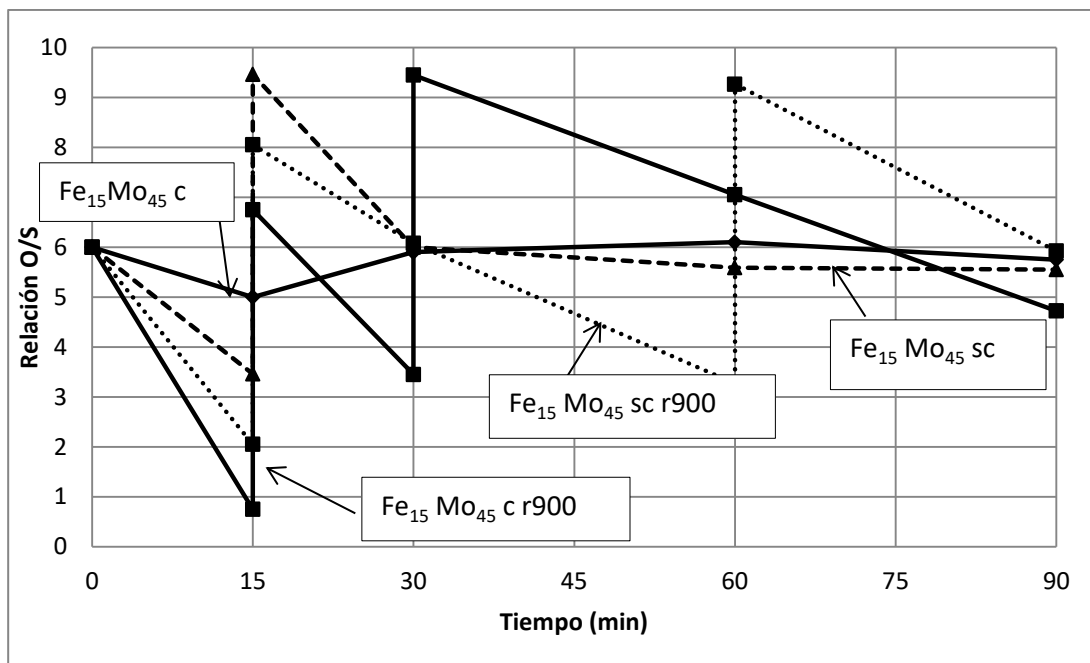


Figura 4.34. Relación O/S conforme a las yodometrías realizadas para los catalizadores bimetalícos másicos.

**\*Nota:** Las relaciones O/S se calcularon como se explica en el Apéndice III (Yodometría).

Estos resultados muestran que Fe<sub>15</sub>Mo<sub>45</sub> c r900 es el mejor catalizador para la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y que con respecto a la ODS es el catalizador que presenta mayor actividad catalítica en la serie de catalizadores másicos.

## 4.6 Catalizadores oxidados y soportados en Catapal B

### 4.6.1 Catalizador $Fe_4Mo_8/CatB$ c

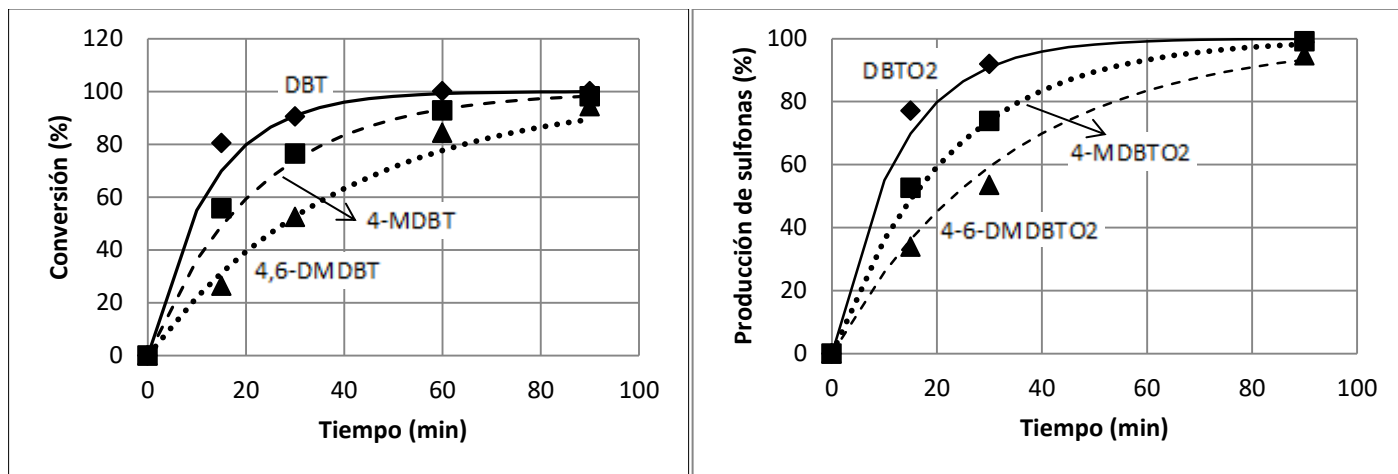


Figura 4.35. Conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $Fe_4Mo_8/CatB$  c.

$Fe_4Mo_8/CatB$  c presentó actividad catalítica considerable a partir de los 30 minutos de reacción (Figura 4.35) ya que tanto para la conversión del DBT así como para la producción de la sulfona DBTO<sub>2</sub> se produjo cerca del 90%.

A los 90 minutos de reacción se produjo el 100% tanto la sulfona de DBTO<sub>2</sub> como de la sulfona 4-MDBTO<sub>2</sub> (Figura 4.35) en cambio la 4-6-DMDBTO<sub>2</sub> alcanzó aproximadamente poco más del 90% de producción.

Acorde a la Figura 4.35, los valores de las constantes cinéticas de los DBT's (Tabla 4.8) el mayor valor corresponde a DBT, seguido del 4-MDBT y finalmente la constante más pequeña la presenta el 4,6-DMDBT.

Los valores de las constantes en la producción de sulfonas es coherente con los valores de las conversiones de los DBT's (Tabla 4.8), dado que la constante con el valor más grande la presenta la sulfona DBTO<sub>2</sub>, mientras que la constante más pequeña la presenta la sulfona 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>.

Tabla 4.8. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y en la producción de sulfonas para  $Fe_4Mo_8/CatB c$ .

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $min^{-1}$ )
DBT	0.08
4-MDBT	0.045
4,6-DMDBT	0.025
DBTO <sub>2</sub>	0.086
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.045
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.025

Cabe mencionar que de los 18 catalizadores a los que se les realizaron sus correspondientes pruebas de actividad catalítica, los catalizadores de referencia ( $Fe_4/CatB c$  y  $Fe_4/CatB c r900$ ) no fueron reportados, debido a que la actividad de los catalizadores monometálicos de Fe fue muy baja.

#### 4.6.2 Catalizador $Fe_2Mo_8/CatB c$

En la Figura 4.36 para  $Fe_2Mo_8/CatB c$  se puede notar que la conversión del DBT se lleva casi de manera completa a los 60 minutos de reacción, a los 90 minutos de reacción se tiene una conversión total. La conversión para el compuesto 4,6-DMDBT a los 90 minutos de reacción fue de 92%.

El mayor porcentaje de producción en la sulfona 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> fue de 85% a los 90 minutos de reacción, para el compuesto 4-MDBTO<sub>2</sub> fue del ~90%, mientras que para DBTO<sub>2</sub> fue del 95%.

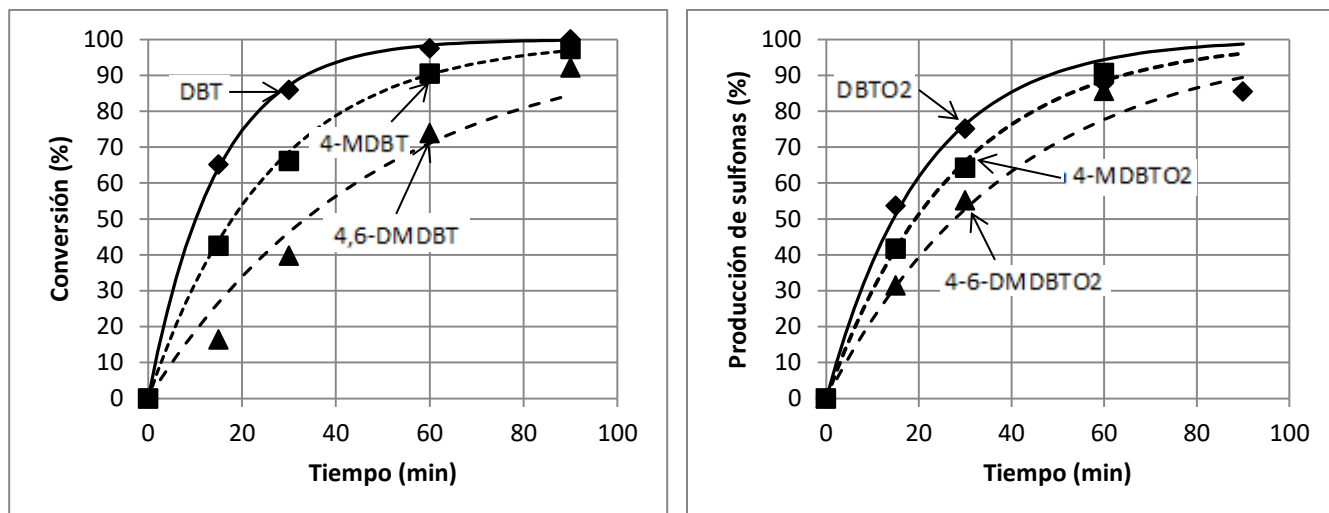


Figura 4.36. Conversión de DBT'S y producción de sulfonas para  $Fe_2Mo_8/CatB$  c.

En la Tabla 4.9 se presentan las constantes cinéticas para este catalizador. Donde se aprecia de forma notoria que los valores son menores respecto al catalizador con carga del 4% en masa (Tabla 4.8). Como nota ambos catalizadores estaban previamente calcinados.

Tabla 4.9. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y en la producción de sulfonas para  $Fe_2Mo_8/CatB$  c.

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $min^{-1}$ )
DBT	0.0686
4-MDBT	0.0387
4,6-DMDBT	0.0207
DBTO <sub>2</sub>	0.048
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.036
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.025

### 4.6.3 Catalizador $\text{Fe}_1\text{Mo}_8/\text{CatB c}$

Para la conversión de los DBT's en la Figura 4.37 se aprecia que a los 60 minutos la conversión de DBT ya es del 100 %, el 4-MDBT alcanza casi el 99% de conversión a los 90 minutos de reacción, mientras que el 4,6-DMDBT a los 90 minutos de reacción llega al 96%.

Con respecto a la producción de sulfonas, los valores son coherentes con los de conversión, para la sulfona  $\text{DBTO}_2$  a los 90 minutos alcanza el 96%, mientras que para la sulfona más difícil de producir, la  $4,6\text{-DMDBTO}_2$  a los 90 minutos se alcanza el 93%.

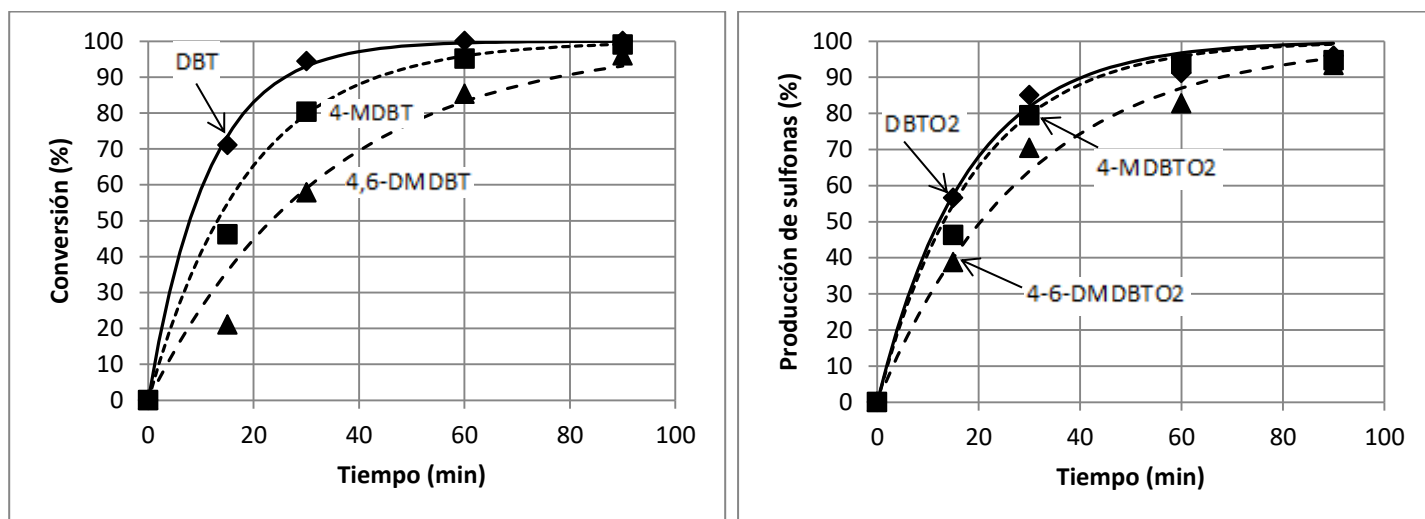


Figura 4.37. Conversión de DBT'S y producción de sulfonas para  $\text{Fe}_1\text{Mo}_8/\text{CatB c}$ .

Las constantes cinéticas de este catalizador (Tabla 4.10) son mayores con respecto a  $\text{Fe}_2\text{Mo}_8/\text{CatB c}$  y  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c}$ .



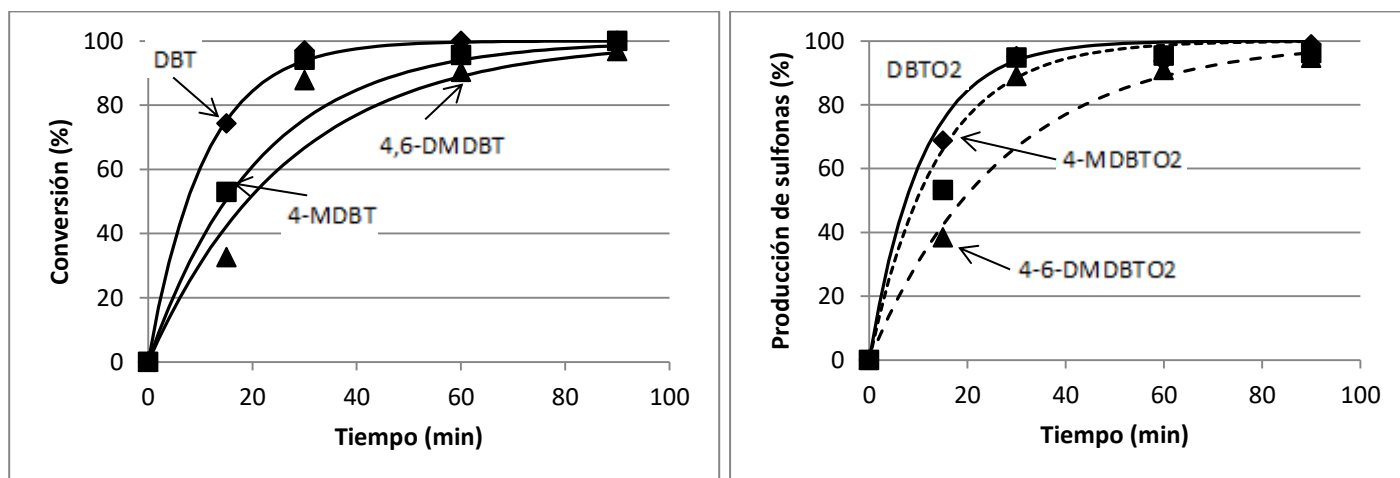
Tabla 4.10. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y en la producción de sulfonas para  $Fe_1Mo_8/CatB c$ .

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $min^{-1}$ )
DBT	0.0886
4-MDBT	0.053
4,6-DMDBT	0.0297
DBTO <sub>2</sub>	0.057
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.053
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.034

#### 4.6.4 Catalizador $Mo_8/CatB c$

Para el catalizador monometálico de Mo sin hierro ( $Mo_8/CatB c$ ), se presenta en la Figura 4.38 la conversión de DBT's y producción de sulfonas, en las que se puede observar que prácticamente a los 90 minutos de reacción tanto el DBT como el 4-MDBT tienen conversión del 100%.

Con respecto a la producción de sulfonas, a los 90 minutos de reacción se obtuvieron: 98% para DBTO<sub>2</sub>, 96% para 4-MDBTO<sub>2</sub> y 94% para la sulfona 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>.



Gráfica 4.38. Conversión de DBT'S y producción de sulfonas para  $Mo_8/CatB c$ .

Las constantes cinéticas de este catalizador (Tabla 4.11) resultaron ser las mayores con respecto a todos los catalizadores oxidados y soportados en Catapal B, lo que indicaría que la contribución del hierro en los catalizadores calcinados no resulta en la mejora de la actividad catalítica.

*Tabla 4.11. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y en la producción de sulfonas para Mo<sub>8</sub>/CatB c.*

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas (min <sup>-1</sup> )
DBT	0.093
4-MDBT	0.047
4,6-DMDBT	0.0367
DBTO <sub>2</sub>	0.093
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.072
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.0367

## 4.7 Catalizadores soportados en Pseudoboehmita Versal 300

### 4.7.1 Catalizador Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/V300 c

En la Tabla 4.12, se distingue que la producción de las sulfonas alcanza el 100%, en los tres casos se lleva a cabo hasta los 90 minutos de reacción, a los 60 minutos se tiene una producción de la sulfona 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> del 80% que es un poco baja comparada con la producción de la misma sulfona con el catalizador soportado en alúmina Catapal B (Figura 4.35).

El comportamiento en la conversión de DBT's es muy similar a la producción de sulfonas para este catalizador.

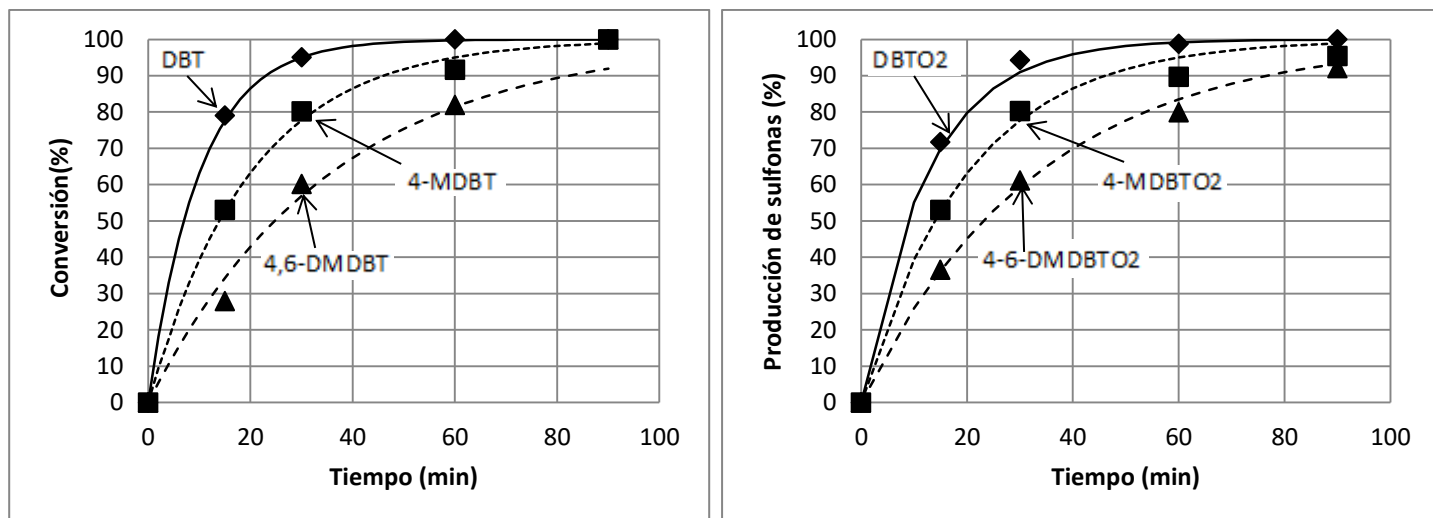


Figura 4.39. Conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $Fe_4Mo_8/V300$  c.

Al realizar la comparación de las constantes cinéticas de los DBT's con las de sus correspondientes sulfonas en la Tabla 4.12, se corrobora que los valores de dichas constantes son similares entre sí, por ejemplo la constante cinética del 4-MDBT es igual a la de la 4-MDBTO<sub>2</sub>.

Con respecto a la actividad catalítica en este catalizador se aprecia que ésta es menor con respecto al catalizador  $Fe_4Mo_8/CatB$  c (Tabla 4.8), pues hay diferencias de hasta el 20%.

Tabla 4.12. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $Fe_4Mo_8/V300$  c)

Compuestos de Azufre	Valor de las constantes cinéticas (min <sup>-1</sup> )
DBT	0.1
4-MDBT	0.05
4,6-DMDBT	0.028
DBTO <sub>2</sub>	0.09
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.05
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.03

#### 4.7.2 Catalizador $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300 c r900}$

Para  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300 c r900}$  (Figura 4.40) se aprecia una mejoría en la producción de sulfonas respecto a  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300 c}$  (Figura 4.39) ya que a los 60 minutos se incrementa la producción de sulfonas.

Prácticamente a los 90 minutos se tiene una producción del 100% para las dos sulfonas  $\text{DBTO}_2$  y  $4\text{-MDBTO}_2$ , mientras que para la sulfona  $4,6\text{-DMDBTO}_2$  a los 90 minutos se tienen un 94% de producción (Figura 4.40).

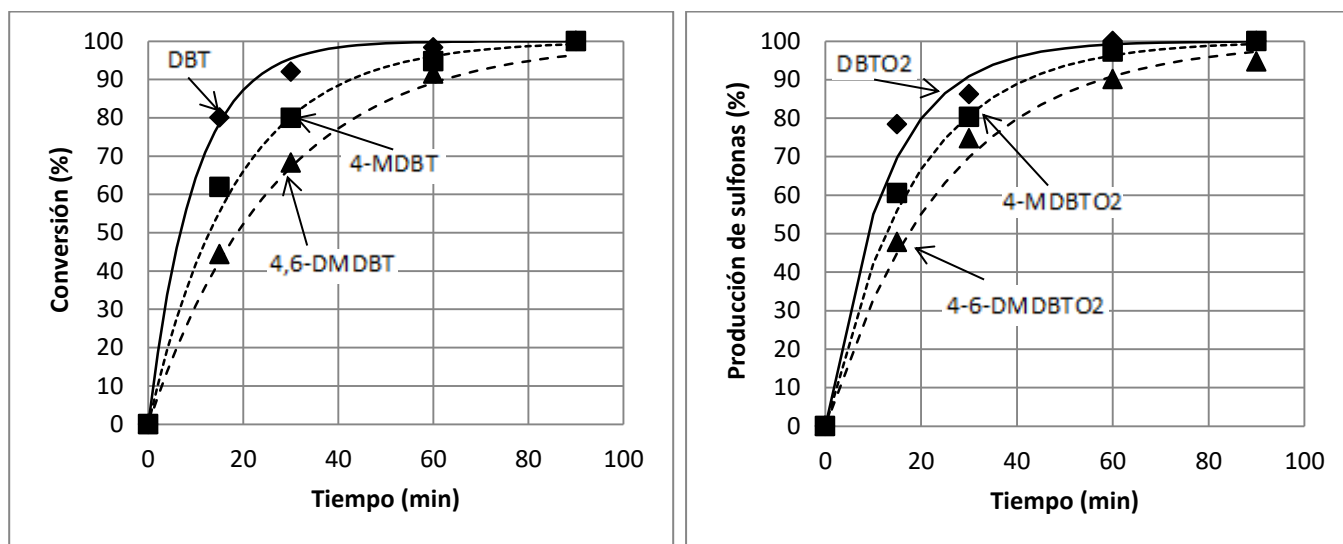


Figura 4.40. Conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300 c r900}$ .

Se presentan los valores de las constantes cinéticas para los DBT's y la producción de sulfonas en la Tabla 4.13. Cabe mencionar que las constantes tanto de 4,6-DMDBT como de su correspondiente sulfona  $4,6\text{-DMDBTO}_2$  se incrementaron en un 24 y 28% con respecto al  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300 c}$  (Tabla 4.12).

Tabla 4.13. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $Fe_4Mo_8/V300$  c r900).

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $\text{min}^{-1}$ )
DBT	0.103
4-MDBT	0.054
4,6-DMDBT	0.037
DBTO <sub>2</sub>	0.097
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.054
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.042

## 4.8 Catalizadores oxidados y reducidos/soportados en Catapal B

### 4.8.1 Catalizador $Fe_4Mo_8/CatB$ c r900

$Fe_4Mo_8/CatB$  c r900, (Figura 4.41) a los 15 minutos de iniciada la reacción presenta una producción de un 70% de DBTO<sub>2</sub>, 55% para la 4-MDBTO<sub>2</sub> y un 40% para la producción de la sulfona 4,6-MDBTO<sub>2</sub>, dicha producción de sulfonas mejora de manera gradual hasta que a los 60 minutos de reacción se tiene una producción del 100% de las tres sulfonas.

La conversión de DBT's en este catalizador presenta un comportamiento coherente con respecto a la producción de sulfonas, es claro distinguir que la conversión para el caso del DBT a los 15 minutos está cerca del 78%, mientras que la producción de DBTO<sub>2</sub> alcanza el 70%. A los 30 minutos de reacción, se presenta una conversión del 70% para el 4-MDBT, mientras que la producción de la sulfona 4,6-DMDBTO<sub>2</sub> fue del 73% aproximadamente.

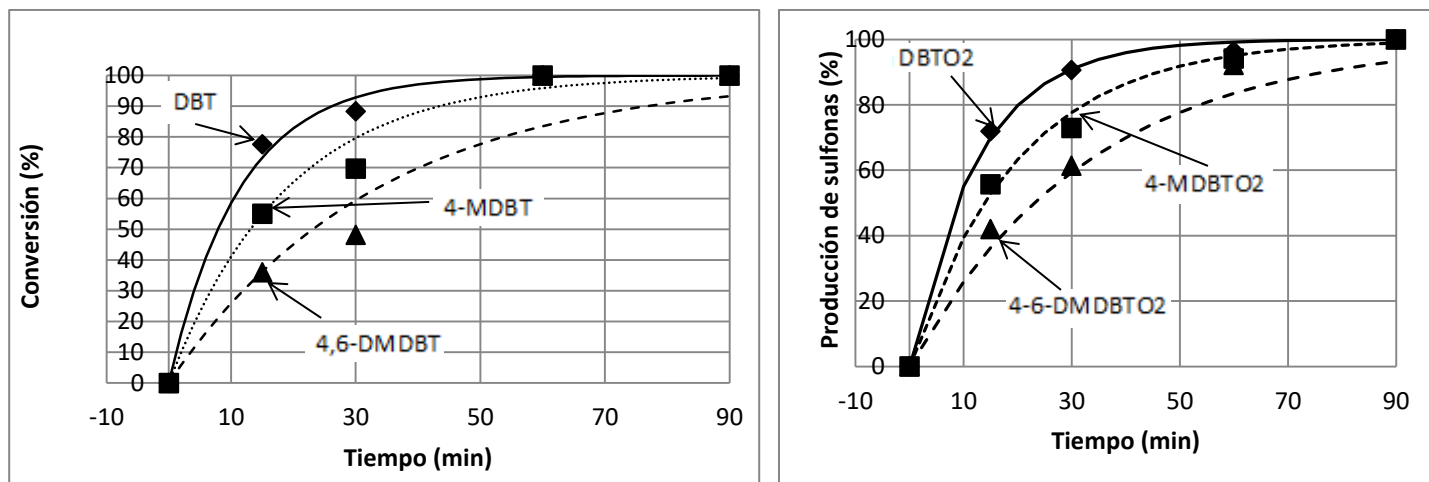


Figura 4.41. Conversión de DBT'S y producción de sulfonas para  $Fe_4Mo_8/CatB$  c r900).

Los valores de las constantes cinéticas tanto en la conversión de DBT's como en la producción de sulfonas para el catalizador  $Fe_4Mo_8/CatB$  c r900 se presentan en la tabla 4.41.

Tabla 4.41. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y en la producción de sulfonas ( $Fe_4Mo_8/CatB$  c r900).

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $min^{-1}$ )
DBT	0.088
4-MDBT	0.053
4,6-DMDBT	0.03
DBTO <sub>2</sub>	0.062
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.053
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.033

Como se puede ver, los valores de las constantes cinéticas en los DBT's como en las sulfonas presentan valores semejantes entre sí, a excepción de la constante del DBT y la sulfona DBTO<sub>2</sub>, además, en base a los valores de las constantes cinéticas para los catalizadores  $Fe_4Mo_8/CatB$  c (Tabla 4.8) y  $Fe_4Mo_8/CatB$  c r900 (Tabla 4.41) se presenta una mejoría de hasta el 24% en la actividad catalítica para 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>.

#### 4.8.2. Catalizador $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$ c r500

La conversión de DBT's y producción de sulfonas (en este catalizador reducido parcialmente) disminuyeron considerablemente (Figura 4.42) para el DBT a los 90 minutos se tuvo el 94% de conversión, mientras que para el 4,6-DMDBT se tuvo sólo el 57%.

Para la producción de sulfonas a los 90 minutos de reacción, se obtuvieron para el  $\text{DBTO}_2$  78%, para el  $4\text{-MDBTO}_2$  77% y para el  $4,6\text{-DMDBTO}_2$  solo el 75%, que son resultados considerablemente bajos si se comparan con los de  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$  c r900, que está reducido totalmente a  $900^\circ\text{C}$ .

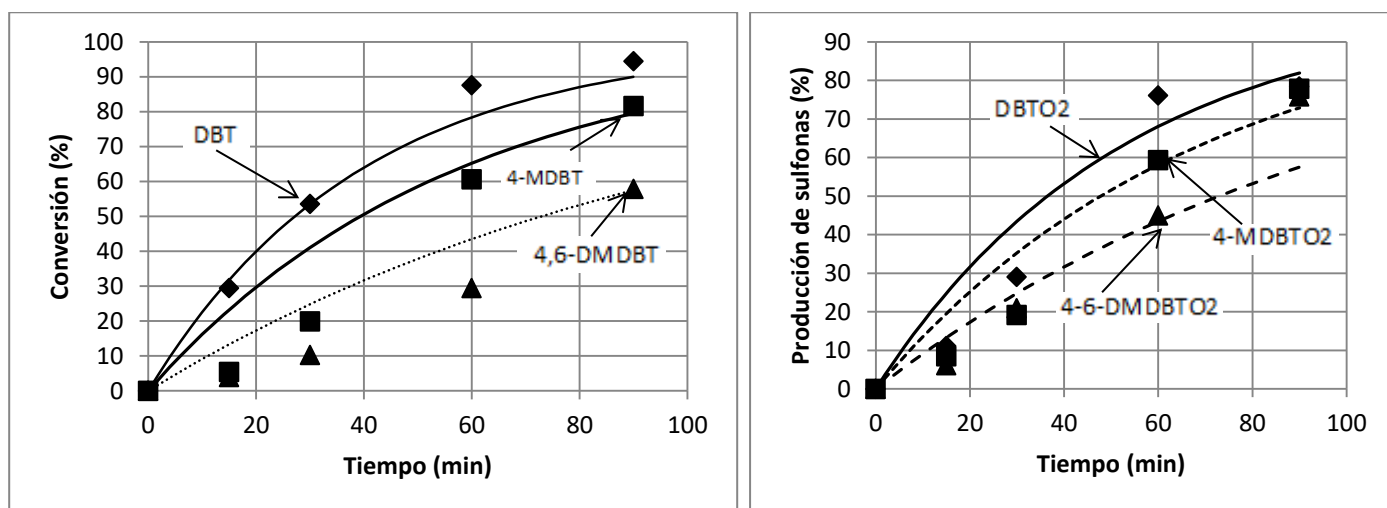


Figura 4.42. Conversión de DBT's y producción de sulfonas para  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$  c r500).

Para las constantes cinéticas (Tabla 4.15) se aprecia que los valores son muy bajos con respecto al  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$  c r900, por lo que se concluye que las reducciones parciales disminuyen la actividad con respecto a las reducciones totales que la aumentan, posiblemente por las especies que no se alcanzan a formar cuando sólo se reduce a  $500^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.15 Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y en la producción de sulfonas para  $Fe_4Mo_8/CatB$  c r500).

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $min^{-1}$ )
DBT	0.0255
4-MDBT	0.0176
4,6-DMDBT	0.0095
DBTO <sub>2</sub>	0.011
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.0145
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.0095

#### 4.8.3 Catalizador $Fe_2Mo_8/CatB$ c r900

En la conversión de DBT's para este catalizador (Figura 4.43) se puede apreciar que prácticamente a los 60 minutos de reacción la conversión de los tres compuestos refractarios se lleva a cabo al 100%.

De manera similar ocurre con la producción de sulfonas, que a los 60 minutos de reacción son del 100%.

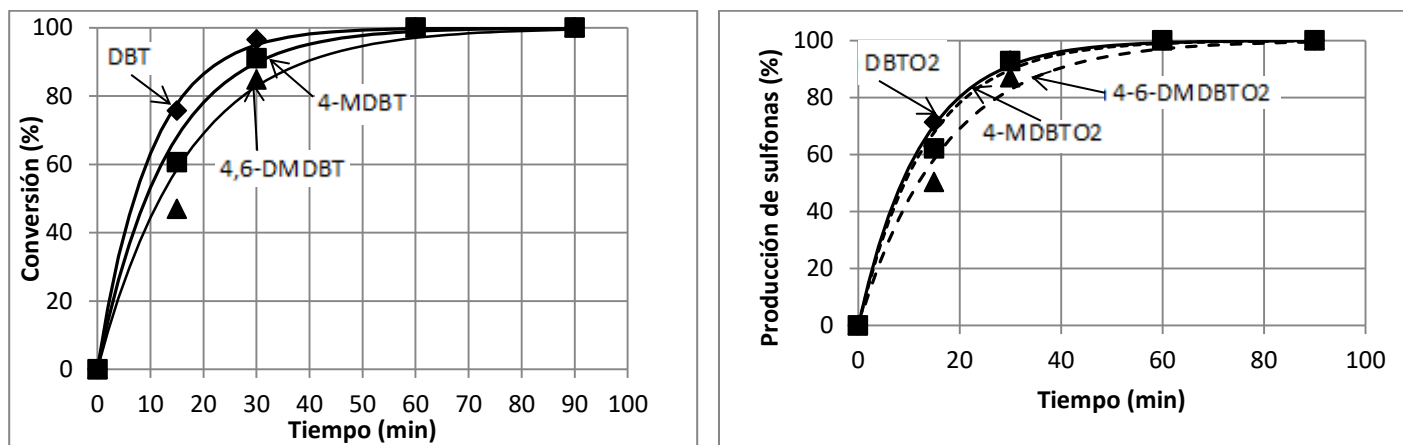


Figura 4.43. Conversión de DBT'S y producción de sulfonas para  $Fe_2Mo_8/CatB$  c r900.

Para las constantes cinéticas de este catalizador se puede apreciar una notable mejoría, pues los valores se ven incrementados al reducir la cantidad de hierro al



2% en masa lo que a su vez permite el aumento de manera considerable de la actividad catalítica.

*Tabla 4.16. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y en la producción de sulfonas ( $Fe_2Mo_8/CatB$  c r900).*

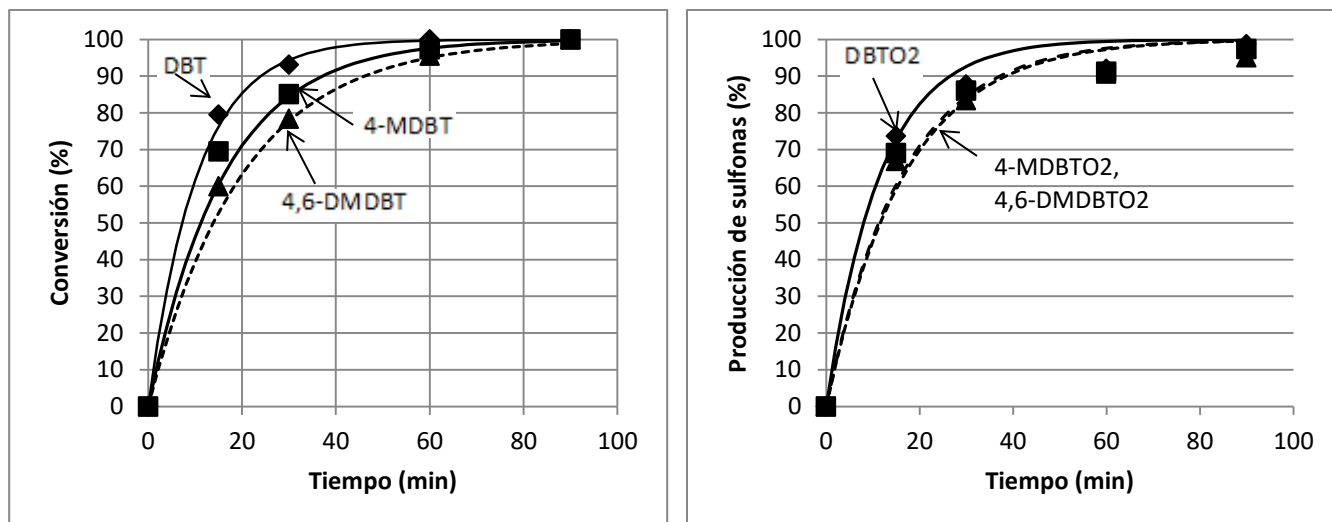
<b>Compuestos de Azufre</b>	<b>Constantes cinéticas (<math>min^{-1}</math>)</b>
DBT	0.1
4-MDBT	0.076
4,6-DMDBT	0.0587
DBTO <sub>2</sub>	0.084
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.076
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.0587

Como nota, este catalizador es el más activo de la serie de catalizadores oxidados y reducidos (soportados en Catapal B) superando inclusive al  $Mo_8/CatB$  c r900, lo que comprueba el efecto promotor del hierro en cantidades considerablemente bajas.

#### **4.6.6 Catalizador $Fe_1Mo_8/CatB$ c r900**

Con respecto a las conversiones de los DBT's (Figura 4.44) en este catalizador, notamos que aunque de igual forma a los 60 minutos de reacción prácticamente tenemos en 100% de conversión del DBT. No ocurre de forma análoga para el resto de DBT's, pues a los 60 minutos el 4-MDBT tiene una conversión del 97% y el 4,6-DMDBT del 95%.

En la producción de sulfonas (Figura 4.44) notamos que a los 90 minutos de reacción se obtiene el 98% de DBTO<sub>2</sub>, 97% de 4-MDBTO<sub>2</sub> y 95% de 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>, en ningún momento se alcanza el 100% de producción para las tres sulfonas. Se comprueba que al disminuir la carga de hierro al 1% en masa en esta serie de catalizadores, la actividad catalítica empieza a decaer.



Gráfica 4.44. Conversión de DBT'S y producción de sulfonas para  $Fe_1Mo_8/CatB$  c r900.

Con respecto a las constantes cinéticas presentadas en la Tabla 4.17, podemos notar que estas a pesar de que son mayores con respecto a las de la Tabla 4.14 para  $Fe_4Mo_8/CatB$  c r900, estas son menores que las del catalizador  $Fe_2Mo_8/CatB$  c r900, hecho que permitió seleccionar al catalizador  $Fe_2Mo_8/CatB$  c r900 como el más activo en el presente trabajo.

Tabla 4.17. Constantes cinéticas en la conversión de DBT's y en la producción de sulfonas ( $Fe_1Mo_8/CatB$  c r900).

Compuestos de Azufre	Constantes cinéticas ( $min^{-1}$ )
DBT	0.096
4-MDBT	0.062
4,6-DMDBT	0.050
DBTO <sub>2</sub>	0.087
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.062
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.06

#### 4.8.5 Catalizador Mo<sub>8</sub>/CatB c r900

En este catalizador que carece de hierro (Figura 4.45) notamos que la conversión de DBT's a los 90 minutos para los tres compuestos refractarios fue del 100%. Respecto a la producción de sulfonas a los 90 minutos de reacción se obtuvo el 98% de DBTO<sub>2</sub>, 96% de 4-MDBTO<sub>2</sub> y 90% de 4,6-DMDBTO<sub>2</sub>.

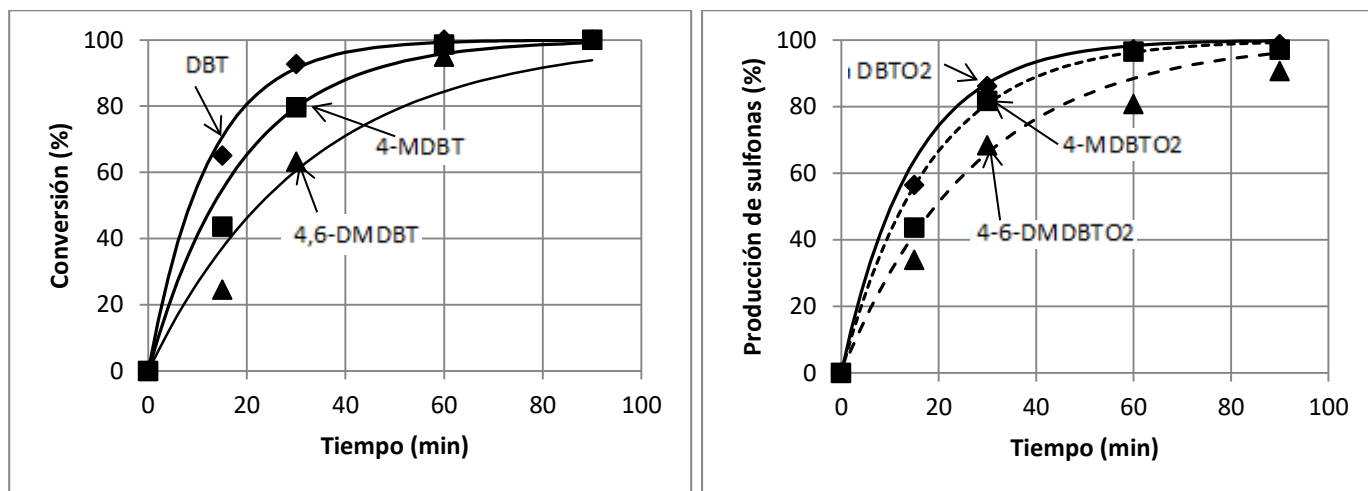


Figura 4.45. Conversión de DBT'S y producción de sulfonas para Mo<sub>8</sub>/CatB c r900.

De igual manera, en la comparación de las constantes cinéticas de este catalizador (Tabla 4.18) se notó a grandes rasgos que los valores en este catalizador son menores que en los catalizadores Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/CatB c r900, Fe<sub>1</sub>Mo<sub>8</sub>/CatB c r900 y especialmente en el catalizador Fe<sub>2</sub>Mo<sub>8</sub>/CatB c r900 que presentó las constantes cinéticas más grandes en esta serie.

Tabla 4.18. Comparación de las constantes cinéticas en la conversión de DBT's y en la producción de sulfonas (Mo<sub>8</sub>/CatB c r900).

Compuestos de Azufre	constantes cinéticas (min <sup>-1</sup> )
DBT	0.082
4-MDBT	0.053
4,6-DMDBT	0.03
DBTO <sub>2</sub>	0.068
4-MDBTO <sub>2</sub>	0.055
4,6-DMDBTO <sub>2</sub>	0.038

#### 4.9 Relación O/S en los catalizadores bimetálicos soportados

En la Figura 4.46 se muestran las relaciones O/S que se obtuvieron con respecto al tiempo para los catalizadores bimetálicos soportados.

Para  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$  c se observa que a los 15 minutos de reacción se optó por agregar oxidante, es decir 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  debido a que la relación O/S decayó a un valor cercano a 4, posteriormente para los demás tiempos en los que se tomaron muestras se optó por no agregar más oxidante debido a que la relación O/S no se redujo hasta menos del valor de 6, incluso la relación O/S a partir de los 30 minutos no se estabilizó al valor O/S de 6.

La relación O/S para  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB}$  c r900 decayó considerablemente hasta los 30 minutos de reacción, pues el valor de O/S era de 3.22 por lo que se agregó 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  únicamente en este tiempo de reacción.

En el caso del  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300}$  c se aprecia que el valor de la relación O/S disminuyó de manera considerable a los 30 minutos, pero el agente oxidante se agregó hasta los 60 minutos de reacción, cuando la relación O/S se encontraba con un valor de 3.33.

Por último, el catalizador  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300}$  c r900 comenzó a presentar disminuciones respecto a sus valores en las relaciones O/S desde los 15 minutos de reacción en donde el valor  $\text{O/S} = 4.44$ , para los 30 minutos la relación O/S continuó disminuyendo hasta un valor de 3.70, finalmente a los 60 minutos la relación O/S presentó un valor de 2.22 por lo que se agregó 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

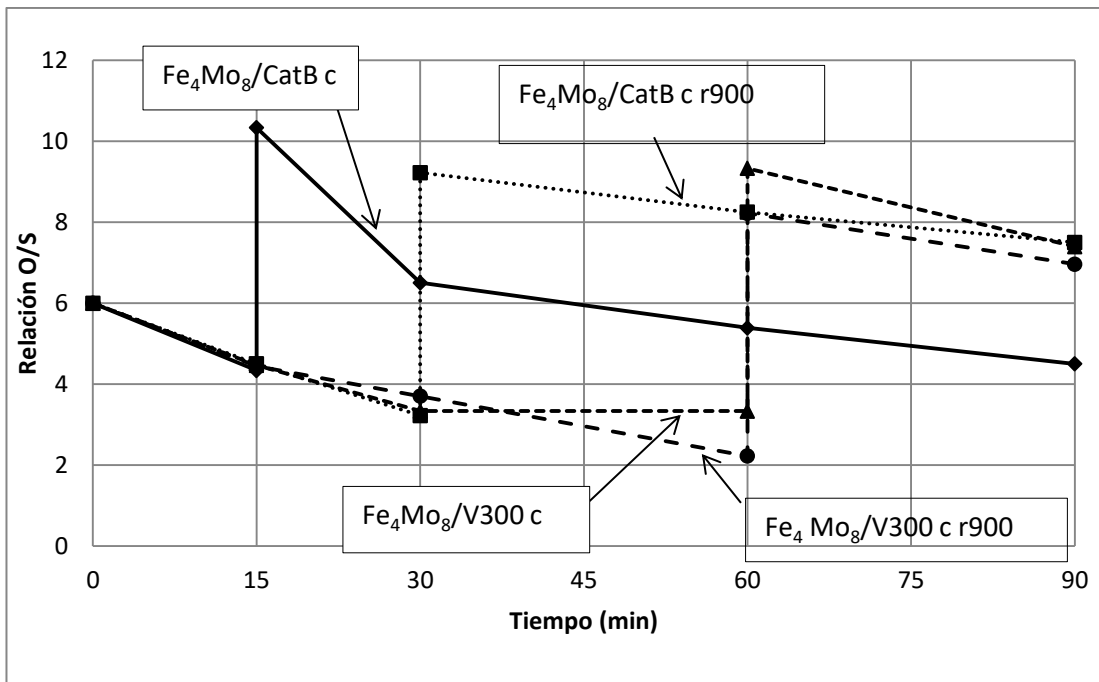


Figura 4.46 Relación O/S conforme a las yodometrías realizadas para los catalizadores bimetálicos soportados.

Estos resultados muestran que Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/V300 c r900 es el mejor catalizador para la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y con respecto a la ODS presenta una mayor actividad catalítica que el catalizador soportado en Catapal B con diferencias de hasta el 20%.

#### 4.10 Análisis general de resultados

Con la finalidad de resumir la actividad catalítica que presentaron los catalizadores en este trabajo se compararon de acuerdo a sus constantes cinéticas con respecto a la conversión de DBT (Figura 4.47).

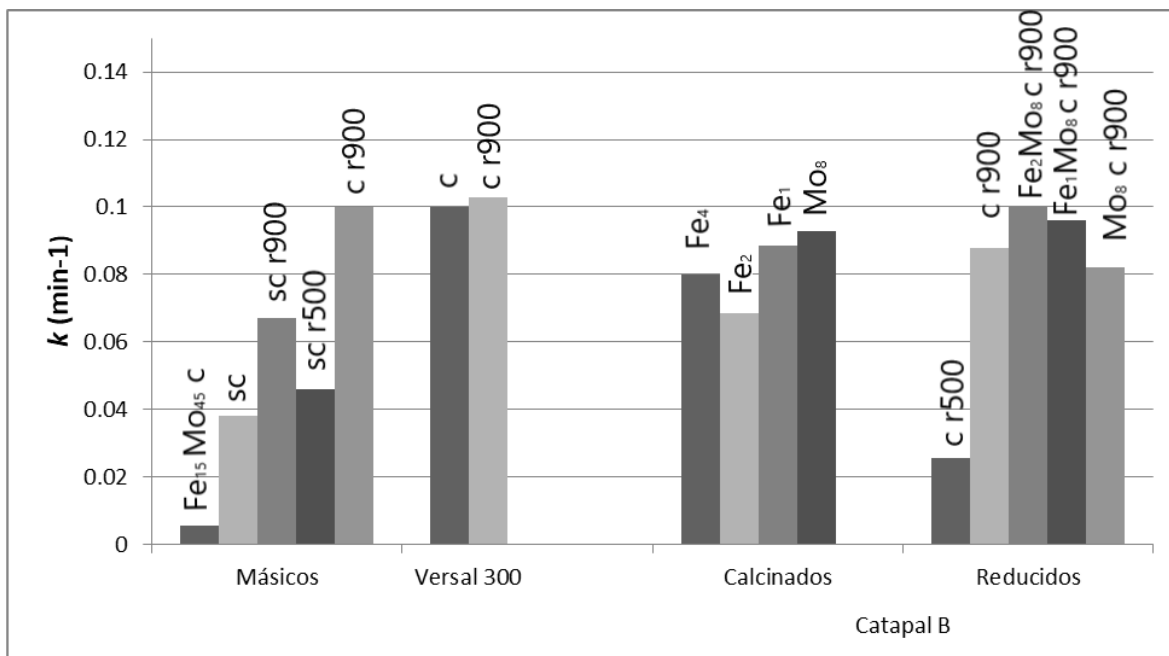


Figura 4.47 Comparación de la actividad catalítica de todos los catalizadores preparados.

Cabe mencionar que para los catalizadores másicos en la Figura 4.47 el contenido de Fe (15%) y Mo (8%) en masa se omitió debido a que todos presentaron la misma composición. En ellos se aprecia que el Fe<sub>15</sub>Mo<sub>45</sub>c presenta baja actividad catalítica, mientras que Fe<sub>15</sub>Mo<sub>45</sub>c r900 presenta la más alta.

Para los catalizadores soportados en Versal 300 se tuvieron las actividades catalíticas más altas pues sus constantes cinéticas para la conversión de DBT fueron de 0.1min<sup>-1</sup> para Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/V300 c y de 0.103 min<sup>-1</sup> para Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/V300 c r900, se nota una ligera mejora al reducir este catalizador a 900°C.

En los catalizadores soportados en Catapal B el más activo fue  $\text{Mo}_8/\text{CatB c}$  mientras que el que presentó menor actividad fue el  $\text{Fe}_2\text{Mo}_8/\text{CatB c}$ , en esta serie se observa que la presencia de Fe disminuye la actividad catalítica.

Finalmente, en los catalizadores calcinados y reducidos se aprecia una notable mejora en la actividad catalítica sobre todo al disminuir la carga del Fe en 4, 2 y 1% en masa, encontrando así el contenido óptimo al 2%. Además es en esta serie en donde más notablemente destaca la contribución del Fe en la actividad catalítica.

# Conclusiones

El proceso de ODS mediante la implementación de catalizadores de óxidos de FeMo permitió disminuir en su totalidad el contenido de azufre. El catalizador con mayor actividad catalítica en el presente trabajo fue el catalizador  $\text{Fe}_2\text{Mo}_8/\text{CatB}$  a  $900^\circ\text{C}$ . A los 30 minutos de reacción el contenido de compuestos refractarios azufrados se redujo de 606 ppm que se tenían al inicio a 48 ppm, finalmente a los 60 minutos de reacción el contenido de azufre fue de prácticamente 0 ppm.

Con ayuda de la técnica de TPR (Reducción a temperatura programada) fue posible identificar a los compuestos que influían en la actividad catalítica mediante sus picos de reducción. Los compuestos que conformaron la fase activa fueron  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$ , que durante la reducción se transformarían a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}^0$  y  $\text{MoO}_2$  y  $\text{Mo}^0$ , esto se pudo comprobar al comparar los resultados obtenidos con esta técnica y con el análisis elemental SEM-EDX.

También, gracias a la técnica de TPR se pudo llegar a la conclusión de que los compuestos a los que se les llevó a cabo una reducción parcial a  $500^\circ\text{C}$  presentaron considerablemente menor actividad catalítica con respecto a los catalizadores reducidos totalmente a  $900^\circ\text{C}$ . Atribuible a la formación de compuestos parcialmente reducidos que influyen en la actividad catalítica, como son:  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}^0$ .

Respecto al método BET para la determinación de las propiedades texturales, se determinaron los ciclos de histéresis característicos en estos catalizadores y se determinó que la distribución del tamaño de poro promedio tiende a los mesoporos.

Con la técnica de difracción de Rayos X se pudo concluir que no existía la presencia de ferrimolibdita, y se corroboró la presencia de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ . Con respecto a los soportes alúmina Catapal B y pseudoboehmita Versal 300 no hubo diferencias considerables en sus actividades catalíticas, esto se atribuyó a que los



difractogramas de los catalizadores calcinados coincidieron con la presencia de  $\gamma$ -alúmina. Debido a que al calcinar a la pseudoboehmita a las condiciones antes mencionadas, durante las preparaciones de los catalizadores se obtuvo prácticamente  $\gamma$ -alúmina.

La remoción de azufre más difícil de llevar a cabo es la del compuesto 4,6-DMDBT, que presenta impedimento estérico debido a sus dos grupos metilo en las posiciones 4 y 6. Por lo que tanto las conversiones de DBT's, así como las producciones de las correspondientes sulfonas presentaron el siguiente orden de reactividad: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT.

De los valores de las constantes cinéticas de pseudo primer orden en la producción de sulfonas se distingue que los dos catalizadores con mayor actividad catalítica para la serie de catalizadores básicos fueron:  $\text{Fe}_{15} \text{Mo}_{45} \text{ c r900}$  y  $\text{Fe}_{15} \text{Mo}_{45} \text{ sc r900}$ , con una mejora considerable al reducir al catalizador previamente calcinado. Para el caso particular del catalizador  $\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{45} \text{ c r900}$  a los 90 minutos de reacción se desulfuró en su totalidad a los compuestos azufrados.

En la serie de catalizadores oxidados y soportados, el catalizador  $\text{Mo}_8/\text{CatB c}$  presentó la mejor actividad catalítica. A los 90 minutos se desulfuró de 606 a 6 ppm, las 6 ppm corresponden únicamente al compuesto 4,6-DMDBT, pues los demás compuestos azufrados fueron removidos en su totalidad.

Respecto a la serie de catalizadores bimetálicos de Fe y Mo soportados y reducidos, el catalizador con mayor actividad catalítica fue  $\text{Fe}_2\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$ , seguido de  $\text{Fe}_1\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$ . En ambos catalizadores se aprecia la contribución del hierro en pequeñas cantidades como promotor de la actividad catalítica, además la desulfuración fue de manera total mediante el empleo del catalizador  $\text{Fe}_2\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$ , donde a los 60 minutos de reacción la remoción de los compuestos azufrados fue total.

Los catalizadores que fueron previamente calcinados y reducidos presentaron los mejores resultados en cuanto a las pruebas de actividad se refiere:  $\text{Fe}_2\text{Mo}_8/\text{CatB c r900} > \text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300 c r900} > \text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$ .

Los catalizadores que solo fueron calcinados:  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{V300 c}$  y  $\text{Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c}$  resultaron ser los catalizadores bimetálicos soportados con menor actividad catalítica. Lo que puede ser atribuido a que las especies parcialmente reducidas de Fe y Mo son más activas.

# Referencias

- Abdullah, W.N.W., Abu Bakar, W.A.W., Ali, R. (2015). Catalytic oxidative desulfurization of diesel fuel utilizing a polymolybdate alumina supported catalyst: characterization, catalytic activity and mechanistic study. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 114(2), 547-560.
- Ahmad, R., Hellinger, M., Buchholz, M. (2013). Flame made Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dimethyl ether production. *Catalysis Communications*, Volume 43, 52-56.
- Al-Shahrani, Farhan. (2007). Oxidative desulfurization of diesel fuels. D.Phil. Dissertation, Oxford, UK: University of Oxford Press.
- Alvarez-Amparán M. A., Rodríguez-Gomeztagle J., Cedeño-Caero L., (2015). Efecto del método de preparación de catalizadores de MoO<sub>3</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la desulfuración oxidativa de un diesel modelo, *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío* 28(2) 40-47.
- Alvarez-Amparán, M.A. y L. Cedeño-Caero, (2012). Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Rev. Mex. Ing. Quím* vol.11 no.3. pp 431-438.
- Agarwal, P., & Sharma, D.K. (2009). Comparative studies on the bio-desulphurization of crude oil with other desulphurization techniques and Deep desulphurization through integrated process. *Energy & Fuels*, 24 (1), 518-524.
- Babich I.V., Moulijn, J.A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* Volume 82, 607-621.
- Bagiyani, G.A., Koroleva, I.K., Soroka, N.V. et al. (2004). Kinetics of the Catalytic Oxidation Reactions of Thiol Compounds in Aqueous Solutions in the presence of Copper Ions. *Kinetics and Catalysis*, 45: 372.

- Barbara, P., Rufino, M., Campos-Martin, Fierro, L.G. (2011). Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis Science Technology*, 1, 23-42.
- Birch, S.F., & Norris, W.S.G.P. (1925). The Chemistry of petroleum. Part 1. The occurrence of compounds of sulphur in the light distillate from the crude oil of maidan-i-naftun. *Journal of the Chemical Society Transactions*, 127(0), 898-907.
- Borgna, A., Di Cosimo, J., Fígoli, N, (2001). *Petróleo y gas natural: reservas, procesamientos y usos*. Universidad Nacional del Litoral, pp 19-21.
- Braid, C., & Cann, M. (2005). *Environmental chemistry*. 3rd ed. Pp 55-58.
- Campos-Martin, J.M, Capel-Sanchez, M.C, Pérez-Presas, P, Fierro, J.L.G. "Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels". 2010 *J. Chem. Tech. Biotech.* 85, 879-890.
- Cedeño Caero, L. (2013). *Catalizadores para desulfuración de combustibles. Aplicaciones Selectas de Catálisis*. Saarbrücken, Saarland: Editorial Académica Española. pp. 51-81.
- Cedeño-Caero, L., Gómez-Bernal, H., Fraustro-Cuevas A., Guerra-Gómez H.D. y Cuevas-García, R. (2008). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catalysis Today* 133-135, 244-254.
- Cedeño, L., Hernández, E., Pedraza, F., Murrieta, F. (2005). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* 107-108, 564-569.
- Cedeño, L., Martínez-Abarca, E., Gómez-Díaz, M., Pedraza-Archila, F. (2005). Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 4, 241-252.

- Chica, A., Corma, A., y Domine, M.E. (2006). Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. *Journal of Catalysis*, 242, 299-308.
- Davis, B.H., Miller, S.J. (2002) Process for the production of highly branched Fischer-Tropsch products and potassium promoted iron catalyst. US Patent Application 2002-80148.
- Froment, G.F. (1987). Kinetics of the hydroisomerization and hydrocracking of paraffins on a platinum containing bifunctional Y-zeolite. *Hydrocracking: Science and Technology. Catalysis Today. Volume 1.* 367-474.
- Garric, M.P. (1979). *Química General*. Editorial: Reverté, 354-355.
- Gates, B.C., Y Topsoe, H. (1997). Reactivities in Deep Catalytic Hydrodesulfurization: Challenges, Opportunities, and the Importance of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyl-Dibenzothiophene. *Polyhedron*, 16, 3213-3217.
- Gregg S.J and Sing K.S.W. (1982). Adsorption surface area and porosity. Second edition. Academic Press, 111-126.
- Gómez Bernal, H., Cedeño Caero, L., (2005). Solvent effect on during oxidation-extraction. Desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of chemical reactor engineering*. Vol. 3. A28.
- González García, O, Cedeño Caero, L., (2009). V-Mo based catalyst for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catalysis Today* 148, 42-48.
- Gruse, W.A., & Stevens, D.R. (1960). *Chemical technology of petroleum*. (3rd ed.). New York: McGraw Hill.
- Harrison, R.M. (2007). *Principles of Environmental Chemistry*. RSC Publishing.
- Heinrich, G., & S.K. (2001). Hydrotreating. In Leprince, P. (Ed), *Petroleum Refining Conversion Processes*, (Vol.3).
- Hobson, G.D. & Petroleum, I. o. (1984). *Modern petroleum technology*. Wiley.

- Hua, R., Li, Y., Liu, W., Zheng, J., Wei, H., & Wang, J. et al. (2003). Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector. *Journal of Chromatography. A*, 1019 (1-2), 101-109.
- Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F. M. Alshahrani, A.A. Hajji & O. R. Koseoglu. (2011). Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels, *Catalysis reviews: Science and Engineering*. 199-255
- Ito, E. y Rob van Veen, J. (2006). On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis Today* 116, 446-460.
- Javadli, R., & Klerk, A. (2012). Desulfurization of heavy oil. *Applied Petrochemical Research*, 1 (1-4), 3-19.
- Karas, L., Grey, R. & Lynch, M. (2008). US Patent 2008047875.
- Kent, J.A. (2010). Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology (Vol. 1). Springer.
- Kerr Paul F, Thomas Arthur, Langer Arthur, January, (1963) "The nature and synthesis of ferrimolybdate", *The American mineralogist*, Vol. 48.
- Knudsen, K.G., Cooper, B.H., & Topsoe, H. (1999). Catalyst and process technologies for ultralow sulfur diesel. *Applied Catalysis A. General*, 189 (2), 205-215.
- Kwak C., Park T-J, Suh D.J., *Appl. Catal. A: General*, 278 (2005) 181.
- Largeau, D., Ross, J., Laborde, M., & Wisdom Axens, L. (2012). Challenges and opportunities of 10 ppm sulphur gasoline: Part 2. *Petroleum Technology Quarterly*, 17 (5), 25.
- Liu X., Korotkikh O., Farrauto R., *Appl. Catal. A: General*, 226 (2002) 293.
- Ma, X., Zhou, A., & Song, C. (2007). A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption. *Catalysis Today*, 123 (1-4), 276-284.

- Manahan, S.E. (2010). *Environmental Chemistry* (7th ed.). Taylor & Francis.
- Margitfalvi J.L., Borbáth I., Hegedus M., Szegedi Á., Lázár K., Göbölös S., Kristyán S., *Catal. Today*, 73 (2002) 343.
- Martínez Picazo, R., “Catalizadores a base de óxidos de W y V de diferente composición para la desulfuración oxidativa (ODS)” Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, 2016.
- McKetta, J.J. (1992). *Petroleum processing hand book*. Taylor & Francis Inc.
- Murata, S., Murata, K., Kiedena, K. & Nomura, M.A. (2004). Novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy & fuels*, 18 (1), 116-121.
- Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Weihua Q., y Kabe T. (2000). Oxidative desulfurization of light gas and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & Fuels*. 1232-1239.
- Prasad, V. V. D. N., Jeong, K.E., H.-J. Chae, H.-J., Kim, H.-J. and Jeong, S.Y. (2008) “Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts,” *Catalysis Communications*, vol. 9, no. 10, pp. 1966–1969.
- Qian, E. (2008). Development of novel nonhydrogenation desulfurization process: Oxidative desulfurization of distillate. *Journal of The Japan Petroleum Institute* 51, 14-31.
- Roberts G.W., Chin P., Sun X., Spivey J.J., (2003). *Appl. Catal. B: Environ.* 46-52.
- Rodríguez Gomeztagle, J., “Efecto de la preparación de catalizadores de Molibdeno en la desulfuración oxidativa” Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, 2014.
- Shafi, R. & Hutchings, G.J. (2000). Hydrodesulphurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catalysis Today*, 59 (3-4), 423-442.

- Singh, A., & Agrawal, M. (2007). Acid rain and its ecological consequences. *Journal of Environmental Biology*, 29 (1), 15.
- Song, C., Ma, Xiaoling.,(2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied catalysis B: Environmental* 41, 209-230.
- Stanislaus, A., Marafi, A., & Rana, M.S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultralow sulfur diesel (USLSD) production. *Catalysis Today*, 153 (1-2), 1-68.
- Tawfik A. Saleh, *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*, IGI Global book series *Advances in Chemical and Materials Engineering (ACME)*, 2015, pp 281-293.
- Willey, C., Iwao, M., Castle, R.N. & Lee, M.L. (1981). Determination of sulfur heterocycles in coal liquids and shale oils. *Analytical Chemistry*, 53(3), 400-407.
- Wood, A.E., Sheely, C., & Trusty, A.W. (1925). Corrosion effect of naphtha solutions of sulfur and sulfur compounds. *Industrial & Engineering Chemistry*. 17 (8), 798-802.
- Yang, F. (2011). *Advanced reactor system for the fine control of properties of molybdenum powder*. Harper International Corp.
- Zanella, R.; Cedeño-Caero, L.; Viveros, O.; Mireles, E. (2007). Desulfuración oxidativa de organoazufrados con catalizadores de oro y plata soportados en óxido de titanio, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 6, núm. 2, pp. 147-156.
- Zielinski, J; Zglinicka, I; Znak, L; Kaszkur, Z. (2010). Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with hydrogen, *Applied Catalysis A: General*, pp.191-196.



## Apéndice I

### Cálculos para la preparación de 3g de catalizador Fe (4%)- Mo (8%)/CatB

Sales precursoras:  $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , pureza: 83%, PM: 1235.86 g/mol

$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , pureza: 99.3%, PM: 278.02 g/mol

Disolvente:  $\text{H}_2\text{O}$

#### Para 4% Fe

$$X = \frac{0.04 (3g \text{ Al}_2\text{O}_3)}{1-0.04} = 0.125g \text{ de Fe}$$

$$0.125g \text{ de Fe } \left( \frac{1 \text{ mol Fe}}{55.85 g} \right) = 2.23 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe}$$

$$2.23 \times 10^{-3} \text{ mol de Fe } \left( \frac{1 \text{ mol FeSO}_4}{1 \text{ mol de Fe}} \right) \left( \frac{278.02 g}{1 \text{ mol de FeSO}_4} \right) = 0.6222g \text{ de FeSO}_4$$

$$0.6222g \text{ de FeSO}_4 \left( \frac{1 \text{ mol FeSO}_4}{0.993} \right) = \mathbf{0.6265 g \text{ de FeSO}_4}$$

#### Para 8% Mo

$$X = \frac{0.08 (3g \text{ Al}_2\text{O}_3)}{1-0.08} = 0.2608g \text{ de Mo}$$

$$0.2608g \text{ de Mo } \left( \frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 g} \right) = 2.71 \times 10^{-3} \text{ mol de Mo}$$

$$2.71 \times 10^{-3} \text{ mol de Mo } \left( \frac{1 \text{ mol } (\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}}{7 \text{ mol de Mo}} \right) \left( \frac{1235.86 g}{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}} \right) = 0.4798g$$

de  $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$$0.4798g \text{ de } (\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O} \left( \frac{1 \text{ mol } (\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}}{0.83} \right) = \mathbf{0.5781 g \text{ de } (\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}}$$

$$\mathbf{\text{Volumen de impregnación} = \left( \frac{3 \text{ mL}}{g \text{ Al}_2\text{O}_3} \right) * 3g \text{ de Al}_2\text{O}_3 = 9 \text{ mL de H}_2\text{O}}$$

Se calculó la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para oxidar 12.387 mmol de Fe que resultó ser 1.27 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Se optó por poner un exceso de H<sub>2</sub>O (Disolvente) de 9 mL a 50 mL, con lo que las cantidades de las sales de FeSO<sub>4</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>•7 H<sub>2</sub>O a utilizar quedaron de la siguiente manera:

3.48 g de FeSO<sub>4</sub> y 3.21 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>•7 H<sub>2</sub>O.

A los 50 mL de H<sub>2</sub>O se les agregaron gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con la intención de obtener un pH < 1, dicho pH se obtuvo una vez adicionadas 50 gotas. De esta manera, con el pH adecuado se añadieron los 3.48 g de FeSO<sub>4</sub>.

Posteriormente se añadieron los 1.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con la intención de oxidar el Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, se inició la agitación para finalmente agregar los 3.21 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>•7 H<sub>2</sub>O.

Se dejó en agitación constante por 2 horas, para obtener presuntamente el compuesto de ferrimolibdita.

## Apéndice II

### Reducción a temperatura programada de Ag<sub>2</sub>O

Para obtener la cantidad de Hierro y Molibdeno en cada catalizador, se calculó el área bajo la curva para cada termograma.

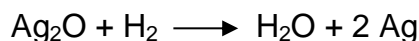
Se necesita un factor que permita conocer los moles reducidos de Mo y Fe (Factor de reducción: F<sub>red</sub>), para conocer este factor se realizó una prueba de referencia con un óxido de metal que pudiera ser reducido en su totalidad, en este caso se utilizó Ag<sub>2</sub>O, pues la reducción del Ag<sub>2</sub>O se llevó a cabo hasta Ag<sup>0</sup>. (Ver gráfica II).

El (F<sub>red</sub>) se obtuvo de la siguiente manera:

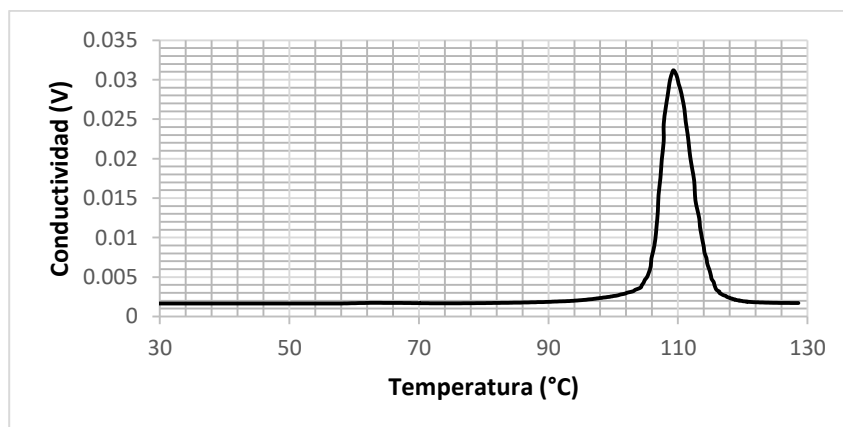
Se pesaron inicialmente 0.057 g de Ag<sub>2</sub>O, dividiendo entre el peso molecular del óxido de plata fue posible obtener los moles de H<sub>2</sub>, es decir, el gasto de hidrógeno para llevar a cabo la reducción, la siguiente fórmula ilustra este paso:

$$\text{Mol H}_2 = \frac{g \text{ iniciales de Ag}_2\text{O}}{231.8 \frac{g}{\text{mol}} \text{ Ag}_2\text{O}} = 0.000245 \text{ mol H}_2$$

De acuerdo a la siguiente reacción:



La estequiometria de moles de H<sub>2</sub> a Ag<sub>2</sub>O es 1:1.



Gráfica II. Reducción de la muestra patrón de Ag<sub>2</sub>O.

Finalmente, el factor de reducción se obtiene de la siguiente fórmula:

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

Las siglas "ATPR" (Ag<sub>2</sub>O) representan el área bajo la curva de la muestra de Ag<sub>2</sub>O que resultó ser de 0.16479 V °C.

Al dividir los moles de H<sub>2</sub> entre el ATPR se obtuvo:

$$F_{\text{red}} = 0.001492 \frac{\text{mol H}_2}{\text{V } ^\circ\text{C}}$$

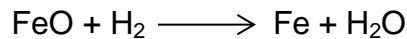
A partir de conocer el factor de reducción se pueden realizar los cálculos para conocer la reducibilidad de la fase activa y obtener un indicio cualitativo de la dispersión alcanzada.

Para conocer la cantidad de hierro reducible en los catalizadores, se realizó como ejemplo el cálculo con el catalizador Fe<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>/CatB c r900:

$$\text{Mol H}_2 = F_{\text{red}} * \text{ATPR Fe}_4\text{Mo}_8/\text{CatB c r900}$$

$$\text{Mol H}_2 = 0.001492 \frac{\text{mol H}_2}{\text{V } ^\circ\text{C}} * 0.0874 \text{ V } ^\circ\text{C} = 0.0001304 \text{ mol H}_2$$

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



La estequiometría de la reacción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a H<sub>2</sub> es 1:1.

$$0.0001304 \text{ mol H}_2 = 0.0001304 \text{ mol FeO}$$

Conociendo el gasto de hidrógeno en moles se pueden conocer los gramos de FeO presentes en el catalizador.

$$\text{g de FeO} = 0.0001304 \text{ mol H}_2 * 71.85 \frac{\text{g}}{\text{mol de FeO}} = 0.009373 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3$$

Debido a que el contenido de hierro presente en el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corresponde a un 77.75%, entonces el contenido de hierro elemental en el catalizador se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Fe} = \frac{\text{g de Fe}_2\text{O}_3}{\text{g de muestra pesados para el TPR}} * 77.75\% = \frac{0.009373 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3}{0.2482 \text{ g}} * 77.75 \% = 2.93$$

~ 3% en masa de hierro.

## Apéndice III

### Yodometría

Al llevar a cabo las reacciones de ODS fue necesario emplear un método que permitiera conocer la cantidad de peróxido de hidrógeno (oxidante) presente en el transcurso de cada reacción, también conocer que tanto de este oxidante reaccionaba, además que permitiera corroborar que la relación entre dicho oxidante y el azufre dentro de los compuestos refractarios se mantuvieran en una relación O/S= 6, esto para garantizar el exceso de peróxido de hidrógeno y este no limitara la reacción ODS. Para ello se utilizó la yodometría que es una técnica de valoración cuantitativa y que para este trabajo en específico nos permitió conocer de manera indirecta la cantidad de peróxido de hidrógeno.

Mediante esta técnica las siguientes reacciones se llevaron a cabo:



En la ecuación (1) se hace reaccionar peróxido de hidrógeno con yoduro de potasio en medio ácido (ácido sulfúrico) para formar yodo y agua.

El yodo formado se cuantificó mediante una titulación, haciendo reaccionar al yodo con tiosulfato de sodio como se observa en la ecuación (2). Como indicador se utilizó almidón.

Al titular al yodo con tiosulfato de sodio se conoce el volumen gastado de este último y al conocer su concentración se calcularon los moles del tiosulfato de sodio, de acuerdo a la estequiometría de la reacción (1) finalmente fue posible calcular la cantidad de peróxido de hidrógeno.

#### Reactivos utilizados en la yodometría

Yoduro de potasio. KI [0.24M]: Se preparó disolviendo 4g de KI en 100 mL de agua destilada.

Ácido sulfúrico. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:20: Se añadió 50mL de ácido sulfúrico concentrado en 1 L de agua destilada

Tiosulfato de sodio. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0.013M]: Se disuelven 1.61g de tiosulfato de sodio en 500 mL de agua destilada recién hervida.

Heptamolibdato de amonio.  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  al 20 %: Es una disolución de 20g de heptamolibdato de amonio en 100mL de agua destilada.

Solución de almidón: Se hirvieron 50 mL de agua destilada y se le añadieron 0.3g de almidón.

### Procedimiento

- 1) En un matraz Erlenmeyer de 250mL se añadieron 20mL de ácido sulfúrico 1:20.
- 2) Se agregan 2.5mL de KI [0.24M].
- 3) Se agregan de 2 a 3 gotas de la solución de heptamolibdato de amonio.
- 4) Se añade una alícuota de 0.5mL de muestra contenida en el reactor.
- 5) La solución anterior contenida en el matraz Erlenmeyer se titula con tiosulfato de sodio.
- 6) La solución en el matraz a lo largo de la titulación se tornará de café a amarillo, al ocurrir este hecho se agregan 2 gotas de la solución de almidón que servirá como indicador, la solución pasará de color amarillo a azul después de añadir las gotas de almidón.
- 7) Se continúa titulando hasta que la solución en el matraz sea transparente.

**\*Nota:** Este procedimiento se lleva a cabo cada 15 minutos a partir de iniciada la reacción y hasta los 90 minutos, la reacción comienza cuando se agrega el peróxido de hidrógeno (oxidante) al reactor.

Con la intención de conocer antes el volumen de tiosulfato de sodio gastado en la titulación se realizó un blanco de peróxido de hidrógeno titulado, lo cual permitió seguir la descomposición del agente oxidante y tener más parámetros con respecto a la decisión de añadir más agente oxidante a la reacción.

## Apéndice IV

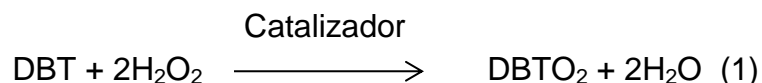
### Cálculo de las constantes cinéticas

Para el cálculo de las constantes cinéticas en las pruebas de actividad catalítica ODS, se tomaron ciertas suposiciones con la intención de simplificar la representación cinética, para ello se ajustó el modelo de velocidad de reacción a una cinética de pseudo primer orden.

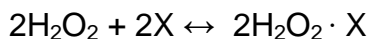
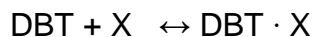
Para este modelo se consideró a la reacción superficial como el paso dominante, mientras que la adsorción de reactivos y desorción de productos están en equilibrio. La reacción se consideró irreversible y debido a que siempre se tuvo un exceso de agente oxidante, la concentración del peróxido de hidrógeno fue constante, ya que se trabajó con una relación molar O/S= 6.

También se presentan las reacciones de adsorción, reacción y desorción, además de la ecuación cinética de la reacción completa y las consideraciones que se tomaron en cuenta para simplificarla.

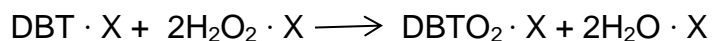
Reacción irreversible elemental:



Adsorción de reactivos

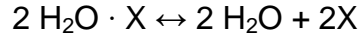


Reacción química en la superficie





Desorción de productos



La cinética de la reacción, se describe mediante la siguiente reacción:

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

El modelo anterior se simplificó tomando en cuenta que la adsorción de los reactivos y productos es débil, también considerando que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se encuentra en exceso, por lo que el término de adsorción se iguala a 1 mientras que la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se integra al término constante. La ecuación simplificada da lugar a la ecuación (2).

Cinética de pseudo primer orden:

$$r_{DBT} = \frac{-d(DBT)}{dt} = K' C_{(DBT)} \quad (2)$$

Integrando ambos lados de la ecuación:

$$-\int_{C_{DBT\text{ inicial}}}^{C_{DBT}} \frac{d C_{DBT}}{C_{DBT}} = K' \int_0^t dt = -\ln \frac{C_{DBT}}{C_{DBT\text{ inicial}}} = kt \quad (3)$$

Reacomodando la ecuación anterior:

$$\ln(C_{DBT}) = -k' t + \ln(C_{DBT\text{ inicial}}) \quad (4)$$

A partir de la ecuación (4) se obtuvieron los valores de  $k'$  a partir de los datos de conversión y producción.

Una vez conocido el valor de  $K'$  se empleó la ecuación (5).

$$\text{Conversión o producción} = (1 - e^{-kt}) * 100 \quad (5)$$