



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Efecto del Fe en catalizadores de W y Mo soportados en
alúmina para desulfuración oxidativa**

TESIS

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

PRESENTA

Diego Guillén Aguilar



Ciudad universitaria, CDMX., 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Luis Cedeño Caero

VOCAL: Profesor: Rodolfo Ruíz Trejo

SECRETARIA: Profesora: Aida Gutiérrez Alejandre

1° SUPLENTE: Profesora: Alejandra Mendoza Campos

2° SUPLENTE: Profesor: Héctor Javier Martínez Grimaldo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**Unidad de investigación en catálisis, UNICAT, Laboratorio 225,
Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E de facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México.**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Cedeño Caero

SUSTENTANTE:

Diego Guillén Aguilar

Agradecimientos.

Al proyecto DGAPA IN115317, y al Subpograma 127 "Formación básica en investigación" por el apoyo económico proporcionado durante este proyecto.

Índice

Resumen.	1
1. Introducción.	3
2. Antecedentes.	7
2.1 Contaminación atmosférica.	7
2.2 Azufre en combustibles.	8
2.3 Hidrodesulfuración (HDS).	8
2.4 Desulfuración Oxidativa (ODS).	9
2.4.1 Agentes oxidantes.	9
2.4.2 Disolventes.	10
2.5 Catalizadores para ODS.	11
2.5.1 Soporte del catalizador.	13
2.5.2 W y Mo en catalizadores para ODS.	13
2.5.3 Fe en catalizadores para ODS.	14
2.6 Hipótesis.	15
2.7 Objetivos.	16
2.7.1 Objetivo general.	16
2.7.2 Objetivos particulares.	16
3. Desarrollo Experimental.	17
3.1. Preparación de catalizadores.	17
3.2 Caracterización de catalizadores preparados.	20
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).	20
3.2.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR).	20
3.2.3 Difracción de rayos X (DRX).	21
3.3 Pruebas de actividad catalítica a dos fases.	21
3.3.1 Yodometría.	22
3.3.2 Cromatografía de gases.	23
3.4 Pruebas de actividad catalítica a tres fases.	24
3.5 Pruebas de adsorción.	25
3.6 Curvas de calibración.	26

3.7 Pruebas en catalizadores a base de hierro.	28
4. Resultados y análisis.	31
4.1 Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM- EDX).	31
4.2 Resultados de Reducción a Temperatura Programada (TPR).	38
4.3 Resultados de difracción de rayos X (DRX).	42
4.4 Resultados de pruebas de actividad catalítica (2 fases).	43
4.4.1 Resultados de Yodometrías.	43
4.4.2 Resultados de análisis cromatográfico.	46
4.5 Resultados de pruebas de actividad catalítica (3 fases).	51
4.5.1 Resultados de Yodometrías.	52
4.5.2 Resultados de análisis cromatográfico.	53
4.6 Resultados de pruebas de adsorción.	57
4.7 Resultados de pruebas de desactivación de catalizadores.	59
4.8 Resultados de experimentos en catalizadores a base de hierro.	61
4.8.1 Resultados de reducción a temperatura programada (TPR).	61
4.8.2 Resultados de espectros UV realizados durante TPR.	66
4.8.3 Resultados de pruebas de actividad.	68
4.8.3.1 Resultados de Yodometrías.	68
4.8.3.2 Resultados de análisis cromatográfico.	69
4.8.4 Análisis de rayos X (DRX).	71
4.8.5 Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM- EDX).	72
4.8.6 Resultados de espectros UV.	74
Conclusiones.	77
Referencias.	80
Apéndices.	83
Apéndice 1. Preparación de catalizadores.	83
Apéndice 2. Reducción a temperatura programada (TPR).	85
Apéndice 3. Yodometría.	88
Apéndice 4. Cinética de reacción.	90
Apéndice 5. Curvas de calibración.	92

Resumen

Actualmente, existen normas ecológicas que restringen el contenido máximo de azufre en las gasolinas y en el diésel (NOM-EM-005-CRE-2015). Por lo que las refinerías están obligadas a producir combustibles con ultra bajo contenido de azufre. Para obtenerlos, por lo general se utiliza la hidrodesulfuración (HDS), proceso con el cual se remueven la mayoría de los compuestos azufrados de los combustibles. Sin embargo la HDS presenta dificultades para remover ciertos compuestos como el dibenzotiofeno (DBT), 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMBT). Para remover estas sustancias de las gasolinas y el diésel existe además el proceso de desulfuración oxidativa (ODS), que es complementario al HDS y con el cuál es posible remover los compuestos azufrados restantes de la gasolina y el diésel.

La ODS requiere de un agente oxidante en presencia de un catalizador que oxida los compuestos organoazufrados y produce sus respectivas sulfonas, estas posteriormente son separadas del diésel o la gasolina mediante un disolvente polar por extracción. Se han realizado numerosos estudios de los catalizadores útiles para la ODS, los catalizadores heterogéneos utilizados en este proceso están compuestos por óxidos de uno o varios metales de transición (como el W, V, Ni, Mo, Fe, etc.) soportados en materiales como alúmina, titanita, sílice, zeolitas, etc.

El presente proyecto de tesis tiene como objetivo general analizar el comportamiento del hierro cuando es utilizado en catalizadores a base de óxidos de Mo y W empleados para el proceso de ODS.

Para la realización de este trabajo se prepararon catalizadores bimetálicos y trimetálicos a base de hierro, tungsteno y molibdeno, con diferentes composiciones, utilizando un soporte de alúmina preparada a partir de pseudoboehmita versal 300. Una vez sintetizados los catalizadores bimetálicos y trimetálicos se realizaron diferentes pruebas de caracterización (como microscopía electrónica de barrido, y reducción a temperatura programada) y pruebas de actividad catalítica que simularon la ODS, mediante las cuales se determinó el desempeño de cada

catalizador. A los catalizadores que mostraron la mejor actividad en estas pruebas, también se les realizó una prueba de actividad adicional en la cual se agregaba una fase extra al sistema para simular el proceso de extracción de los compuestos organoazufrados. También se realizaron diferentes pruebas de añejamiento a varios de los catalizadores con el fin de determinar su estabilidad.

Finalmente, se deseó conocer más a profundidad la función del hierro en los catalizadores utilizados, así como las especies presentes en estos. Para esto se sintetizaron una serie de catalizadores monometálicos a base de hierro a los cuales se les realizaron reducciones a temperatura programada con el fin de determinar las especies de hierro que se formaban durante esta prueba. Así como pruebas de actividad con el fin de determinar si el hierro por sí solo funcionaba o no como fase activa del catalizador.

Los resultados de las pruebas de caracterización y de actividad mostraron que la presencia del hierro en los catalizadores resultaba favorable, pues mejoraba sus actividades. También los resultados de las pruebas de añejamiento sugieren que el hierro previene que se desactiven los catalizadores con el paso del tiempo. Mediante las pruebas realizadas a los catalizadores monometálicos a base de hierro se determinó que al sintetizar los catalizadores se producen varias especies de hierro, como el óxido ferroso, férrico, la magnetita y la goethita, entre otras. Por otra parte, los resultados de actividad mostraron que el hierro no funciona como fase activa, si no como un promotor, pues propicia que el tungsteno y molibdeno se distribuyan de mejor manera en la superficie, y con esto aumente la actividad del catalizador.

1. Introducción.

Los combustibles fósiles son en la actualidad la principal fuente de energía utilizada alrededor del mundo, utilizándose como combustibles para motores, en procesos industriales, en generación de electricidad y muchas otras actividades y artefactos de uso cotidiano. Si bien la capacidad de estas sustancias de generar energía es muy elevada, presentan la desventaja de que tanto su combustión como su procesamiento liberan a la atmósfera una cantidad considerable de compuestos tóxicos. Estos compuestos perjudican la calidad del aire, agua y suelos, afectando a una gran cantidad de organismos y ecosistemas alrededor del mundo. Debido a esto, se han establecido numerosas regulaciones que tienen como objetivo controlar la contaminación producida por la utilización de combustibles fósiles. Los óxidos de azufre (SO_x) son de los principales gases contaminantes generados en procesos de combustión, además, debido a que se encuentran en grandes cantidades en la atmósfera su daño al medio ambiente y a la salud de los seres humanos es considerable. Como consecuencia, en varios países (incluido México) existen normas ecológicas que restringen los contenidos máximos de azufre en gasolinas y diésel. En el caso de México se especifica que la cantidad de azufre debe ser menor a 80 ppm en gasolinas, y menos de 15 ppm en diésel (NOM-EM-005-CRE-2015).

Para la obtención de estos combustibles con ultra bajo contenido de azufre principalmente se utiliza el proceso de Hidrodesulfuración (HDS), el cual logra remover la mayoría de los compuestos organoazufrados presentes en estos combustibles. Sin embargo, este proceso tiene sus limitaciones, pues no logra remover totalmente a compuestos como el dibenzotiofeno, 4- metil- dibenzotiofeno y 4,6- dimetil- dibenzotiofeno (DBTs). Para eliminar estos compuestos, como proceso complementario de la HDS se propone la utilización de la desulfuración oxidativa (ODS), donde con la ayuda de un disolvente polar se logran remover estos compuestos de los combustibles. Posteriormente estos reaccionan produciendo sulfonas, las cuales pueden ser utilizadas como intermediarios en la síntesis de moléculas orgánicas (Liang, 2018).

El proceso de ODS se lleva a cabo en dos pasos. En el primer paso los compuestos organoazufrados son removidos del combustible, esto se consigue mediante la utilización de un disolvente polar (como acetonitrilo o butirolactona) que se encarga de realizar dicha extracción. Esta extracción se lleva a cabo a bajas presiones y temperaturas (1 atm, 60 °C) y ocurre a los pocos minutos de que el disolvente interactúa con el combustible (Gómez, 2006). Posteriormente, los compuestos extraídos son oxidados a su respectiva sulfona, esto se consigue utilizando un agente oxidante (como peróxido de hidrógeno o *terbutil hidroperóxido*) y un catalizador sólido, al igual que la extracción, este proceso ocurre a bajas presiones y temperaturas (1 atm, temperaturas menores a 120 °C). Los catalizadores utilizados en ODS están compuestos por óxidos de uno o varios metales de transición (como W, Mo, V) soportados en materiales como alúmina, titanita, zeolitas, sílice, etc.

Numerosos estudios han investigado el efecto de utilizar diferentes disolventes para la extracción de los compuestos (Gómez, 2005., Gómez, 2006), diferentes agentes oxidantes (Cedeño, 2006), y diferentes catalizadores (Vázquez, 2016., Ibáñez, 2017., Ahedo, 2015). Después de revisar dichos trabajos, se decidió que para llevar a cabo el presente proyecto, se utilizaría acetonitrilo como disolvente, peróxido de hidrógeno como agente oxidante, y catalizadores hechos a base de tungsteno, molibdeno y hierro, soportados en alúmina. Se han realizado varios trabajos utilizando catalizadores mono y bimetálicos a base de estos metales (Toski, 2018., Velázquez, 2017., Vázquez, 2016), los cuales tenían como objetivo estudiar la actividad que presentaban diferentes configuraciones de estos catalizadores, determinando así el efecto que tenía en la actividad utilizar diferentes cantidades de estos metales o al variar métodos de preparación. Conociendo los catalizadores más efectivos y qué efecto tienen el tungsteno y el molibdeno en estos (Vázquez, 2016), el siguiente paso es determinar qué papel tiene el hierro cuando es utilizado en la desulfuración oxidativa, y conocer más sobre las especies de hierro que se generan durante la síntesis de los catalizadores.

El presente proyecto de tesis tiene como objetivo general determinar el efecto que tiene el hierro cuando es utilizado en catalizadores empleados para el proceso de desulfuración oxidativa.

Para el desarrollo de este trabajo se sintetizaron dos catalizadores trimetálicos (a base de óxidos de tungsteno, molibdeno y hierro) y dos catalizadores bimetálicos (a base de óxidos de tungsteno y molibdeno). Un catalizador trimetálico y otro bimetálico tendrían una alta carga de estos metales (composición 8% de W y Mo, y 2% Fe), mientras que los otros dos tendrían una baja carga (composición de 4% de W y Mo, y 1% Fe). Dos muestras de cada uno de estos catalizadores fueron reducidas a 900 °C y 400 °C mediante una reducción a temperatura programada (TPR) con el fin de determinar cómo varía la actividad de los catalizadores al tener diferentes especies de los metales en el catalizador. A cada catalizador se le realizaron pruebas de caracterización para determinar su composición y observar cómo es que se habían distribuido los metales en su superficie (microscopía electrónica de barrido).

Lo siguiente fue evaluar la capacidad de los catalizadores de convertir los DBTs en sulfonas, esto se consigue mediante una prueba de actividad catalítica que simule el proceso de desulfuración oxidativa. Es importante mencionar que esta prueba de actividad es una simplificación del proceso de ODS, pues omite el proceso de extracción de los DBTs del combustible, y resume el proceso a un sistema de dos fases, conformados por la fase sólida (catalizador) y la fase líquida (mezcla reactiva y H₂O₂).

Mediante el tratamiento de los datos obtenidos durante las pruebas de actividad, se lograron conocer qué catalizadores eran los más activos en el proceso de desulfuración. A estos catalizadores se les realizó una prueba de actividad adicional, con el fin de determinar su comportamiento en un sistema más aproximado al realizado convencionalmente, que no omitiera el proceso de extracción de los DBTs. Esta prueba de actividad, por lo tanto, era en un sistema de tres fases en lugar de dos, una era la mezcla reactiva en decano, la otra estaba formada por el acetonitrilo y el peróxido y la última era la fase sólida compuesta por el catalizador.

Finalmente, con el fin de determinar el comportamiento del hierro en los catalizadores trimetálicos, se sintetizaron una serie de catalizadores de óxidos de hierro soportado en alúmina, a los que se les hicieron una serie de pruebas de caracterización y de actividad. Las pruebas de caracterización tenían como objetivo determinar las especies de hierro que se producían durante los TPR realizados a los catalizadores trimetálicos, mientras que las pruebas de actividad buscaban determinar el papel del hierro en el catalizador durante las pruebas de actividad.

2. Antecedentes.

Este capítulo tiene como función brindar el marco teórico en el cual se basa este proyecto. Su elaboración resulta fundamental en cualquier proceso de investigación, pues permite reunir y discutir información de los temas a estudiar que servirá como fundamento para el proyecto a realizar.

2.1 Contaminación atmosférica.

La contaminación se define como la presencia de compuestos nocivos en el medio ambiente, estos compuestos afectan tanto la salud de los seres vivos que habitan el ecosistema contaminado, como también la calidad del aire, agua y los suelos que conforman estos sistemas. Las principales fuentes de contaminación corresponden a efectos derivados de la actividad humana, como es el caso de la explotación desmedida de los recursos naturales o la emisión de gases contaminantes a la atmósfera. Esta última representa una de las fuentes de contaminación más grandes y severas en la actualidad, dado que la atmósfera es un sistema complejo que hace posible la existencia de vida en el planeta. Los principales contaminantes de la atmósfera son producidos por actividades humanas como son la industria y la quema de combustibles fósiles y representan un riesgo considerable a la salud de los seres vivos. Estos gases son principalmente óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de carbono (CO_x), clorofluorocarbonos (CFC) entre otros; los gases mencionados además se encuentran en elevadas concentraciones en la atmósfera, por lo que su daño al medio ambiente y a la salud de los seres humanos es considerable.

A su vez, los óxidos de azufre y nitrógeno no solo ocasionan daños a la salud y a la calidad de vida de la población, sino que también son los principales causantes de la lluvia ácida, la cual a su vez es un severo contaminante de suelos, ríos, lagos y mares. Debido a la gran cantidad de efectos negativos que causan al medio ambiente, resulta de gran interés disminuir las emisiones de estos óxidos, los cuales son mayormente producidos durante la quema de combustibles fósiles.

2.2 Azufre en combustibles.

Como se mencionó anteriormente, los óxidos de azufre son altamente dañinos para la salud y para el medio ambiente, lo que hace que disminuir las emisiones de estos resulte de gran interés. Se sabe que estos gases provienen de la combustión parcial de sustancias como la gasolina, turbosina, diésel, carbón, entre otras. Para evitar su producción y emisión a la atmósfera se han establecido numerosas regulaciones alrededor del mundo que limitan la cantidad de los precursores de estos contaminantes en combustibles. Actualmente en México, el límite máximo permisible de azufre en gasolinas es de 80 ppm, mientras que en el diésel de 15 ppm (NOM-EM-005-CRE-2015), estas normas tienen como objetivo disminuir el nivel de contaminantes producidos y vertidos a la atmósfera por estos combustibles. Con la finalidad de cumplir con estos requisitos, se han desarrollado e impulsado el uso de técnicas y tecnologías para remover la mayor cantidad posible de azufre de combustibles fósiles.

2.3 Hidrodesulfuración (HDS).

El proceso más conocido y utilizado actualmente para reducir la cantidad presente de azufre en combustibles es la Hidrodesulfuración (HDS). Consiste en una reacción química donde los compuestos orgánicos de azufre reaccionan con hidrógeno, produciendo ácido sulfhídrico, y removiéndolo posteriormente mediante un proceso de separación. La reacción procede a altas presiones (mayores a 50 atm), y altas temperaturas (mayores a 270 °C), además de requerir de un catalizador para que esta ocurra, el cual está hecho a base de metales de transición soportados en compuestos como la alúmina (Mochida, 1994).

El proceso ha sido mejorado con el paso de los años para remover la mayor cantidad posible de azufre, sin embargo, con estas mejoras también ha existido un incremento en el costo de operación y de inversión requeridos para que el proceso funcione de la forma deseada. Además de esto, se ha observado que el proceso está limitado por los compuestos 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno,

los cuales son poco reactivos debido a que presentan un impedimento estérico que no permite que el hidrógeno remueva el azufre de sus estructuras.

2.4 Desulfuración Oxidativa (ODS).

Debido a las limitaciones de la HDS, han surgido diversas alternativas para la desulfuración de los combustibles, una de estas es la desulfuración oxidativa (ODS). La ODS se propone como un procedimiento complementario a la Hidrodesulfuración, donde los compuestos refractarios en la HDS son altamente reactivos. Se ha observado que ambos procesos, en conjunto, son capaces de generar diésel con un ultra bajo contenido de azufre, el cual es inferior a las 15 ppm (Babich, 2003). La ODS es un proceso, en el que un agente oxidante oxida compuestos organoazufrados, y produce sus sulfonas correspondientes, las cuales son separadas mediante la utilización de un disolvente polar por extracción. Este proceso, a diferencia del HDS, ocurre a bajas condiciones de temperatura y presión (a presión atmosférica y temperaturas menores a los 120 °C). Adicionalmente, el proceso también requiere de un catalizador, existe una amplia gama de posibilidades en cuanto al tipo de catalizador a utilizar para llevar a cabo una desulfuración, su efectividad varía dependiendo de la mezcla reactiva a desulfurar, las condiciones a las que se lleva a cabo el proceso y otros factores como el agente oxidante o el disolvente a utilizar para que se efectúe la reacción.

2.4.1 Agentes oxidantes.

Como se mencionó anteriormente, la efectividad del proceso depende entre otras cosas del agente oxidante que reaccionará con los compuestos organoazufrados, por lo que resulta muy importante elegir correctamente el mismo. Los dos agentes más utilizados son el peróxido de hidrógeno, y el terbutil hidroperóxido, su comportamiento varía dependiendo del tipo de catalizador con el que interactúen, aunque por lo general, el peróxido de hidrógeno resulta ser más reactivo que el terbutil (Cedeño, 2006). Esta diferencia en reactividad se debe a que el peróxido es

más inestable a las temperaturas a las que usualmente se lleva a cabo la desulfuración oxidativa. Una desventaja de utilizar el peróxido es que, en catalizadores con compuestos hidrofílicos, el agua que se genera durante la descomposición del H_2O_2 puede llegar a desactivar el catalizador. La desactivación se debe a que las moléculas de agua son adsorbidas en la superficie del catalizador e impiden la interacción entre la fase activa y los compuestos a reaccionar (Cedeño, 2006). Por lo tanto, si bien conviene utilizar el peróxido de hidrógeno como agente oxidante también es necesario cuidar la cantidad introducida en la mezcla de reacción. De tal forma que exista un exceso para propiciar la reacción, como indica el principio de Le Châtelier, pero intentando evitar que ocurra la mencionada desactivación. Para lograr esto, se adaptó la metodología empleada en trabajos similares a este que también realizaban ODS en catalizadores con Fe, W y Mo sobre alúmina (Toski, 2018., Velázquez, 2017., Vázquez 2016). Las técnicas empleadas para monitorear y controlar la cantidad de agente oxidante presente durante la desulfuración oxidativa son explicadas a detalle en la sección 3.3 del presente escrito.

2.4.2 Disolventes.

El disolvente que se utiliza también tiene un efecto importante en la reacción, esta sustancia es la encargada de extraer los compuestos organoazufrados de los combustibles y posteriormente servir como medio de reacción para la ODS. Este debe ser un compuesto polar, pues es necesario para remover compuestos como el DBT, 4-MDBT o 4,6-DMDBT que también son polares, y además debe ser inmisible con los compuestos apolares que componen en su mayoría a los combustibles fósiles. Aun cuando la efectividad del disolvente es dependiente del catalizador utilizado, se sabe por trabajos anteriores que el acetonitrilo es el disolvente con mayor nivel de remoción de compuestos azufrados usando H_2O_2 como agente oxidante (Gómez, 2005). Sin embargo, considerando que la ODS requiere que la reacción se lleve a cabo en un medio líquido, este disolvente también viene con una desventaja. Debido a que su punto de ebullición se encuentra cerca

de los 80 °C, la reacción deberá proceder a una temperatura menor a esta, que garantice que el acetonitrilo se encuentre en estado líquido en todo momento. Esto limitará de cierta forma las condiciones en las que el proceso se llevará a cabo, pues se sabe que la efectividad de la reacción es directamente proporcional a la temperatura del sistema en el que se realiza (Gómez, 2006).

2.5 Catalizadores para ODS.

En lo que respecta a catalizadores útiles para el proceso de ODS, se han realizado numerosos estudios sobre las diferentes composiciones que estos pueden tener, pueden ser homogéneos o heterogéneos y pueden ocupar una gran variedad de fases activas y soportes. En el caso de este trabajo experimental, debido a que es más complicado el separar o recuperar los catalizadores homogéneos (ácido fórmico y ácido acético entre otros), se optó por trabajar con catalizadores heterogéneos. En cuanto a este tipo de catalizadores todos están compuestos por óxidos de uno o varios metales de transición soportados en materiales como alúmina, titanita, zeolitas, sílice, etc. En la figura 1.1 se muestra un ejemplo de un catalizador heterogéneo de molibdeno soportado en alúmina y cómo es que interactúa con un compuesto organoazufrado para producir su respectiva sulfona. El proceso mostrado utiliza como agente oxidante peróxido de hidrógeno, el cual cede uno de sus oxígenos al compuesto organoazufrado para generar el producto, dos moléculas de H₂O₂ son requeridas en el proceso.

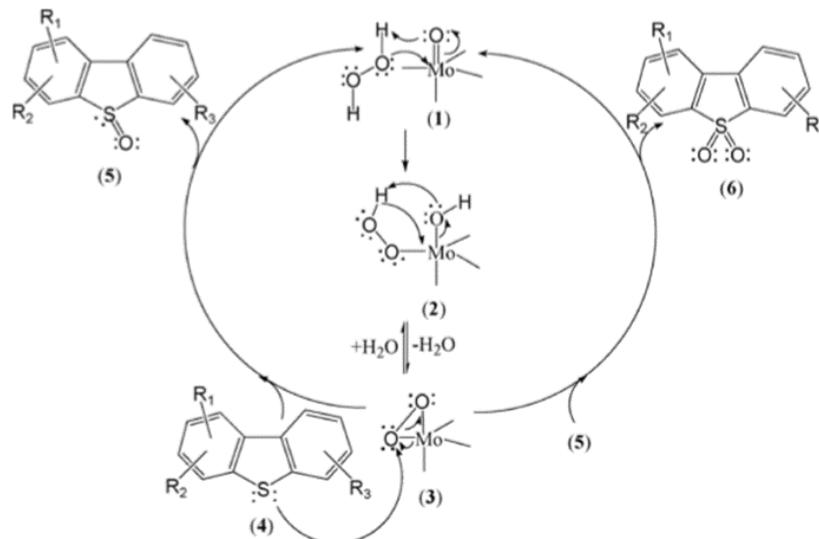


Figura 2.1 Mecanismo de reacción de un compuesto organoazufrado con H_2O_2 , en presencia de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador (García-Gutiérrez, 2008).

Después de revisar diversos trabajos (Toski, 2018., Ibáñez, 2017., Velázquez, 2017) con estos tipos de catalizadores heterogéneos, se optó por trabajar con catalizadores hechos a base de tungsteno, molibdeno y hierro, soportados en alúmina. Estos catalizadores han demostrado tener una buena actividad en ODS y además cuentan con la gran ventaja de que pueden ser sintetizados a partir de otros catalizadores usados en procesos de hidrotratamiento, los cuales, al haber concluido con su vida útil, pueden ser recuperados y reutilizados en la ODS. La reactivación ocurre mediante reacciones de oxidación y posterior extracción de compuestos con azufre presentes en el catalizador, los cuales son causantes de su desactivación (Pedraza y Cedeño, 2014). Estudios hechos con catalizadores con estos metales y soporte servirán como punto de partida y referencia para el desarrollo del presente trabajo experimental (Toski, 2018., Velázquez, 2017., Vázquez, 2016).

2.5.1 Soporte del catalizador.

El soporte de un catalizador es una sustancia que se encarga de extender el área de la fase activa, con el fin de que aumente la cantidad de sitios activos expuestos y con esto su actividad. Además contribuyen a la disipación de los calores de reacción generados durante el proceso y aumentan la resistencia de la fase activa al envenenamiento. Los soportes por lo general son sustancias que son muy poco activas en la reacción que se lleva a cabo, presentan una alta porosidad, y también son altamente estables en las condiciones de reacción en las que son utilizados. En el caso de la desulfuración oxidativa los soportes más utilizados son la alúmina, carbón activado, titania y sílice. Comparando su efecto en el proceso de ODS (Ahedo, 2015) se ha visto que el soporte de alúmina es de los soportes más efectivos para utilizar. Al utilizar alúmina como soporte se obtuvo una mayor producción de sulfonas, respecto a la especie 4,6-DMDBT (la especie con mayor impedimento estérico) a diferencia de otros soportes como la titania y diferentes tipos de carbón activado. La alúmina también presenta una buena resistencia mecánica y a los medios ácidos y básicos, lo que hace que sea un soporte adecuado para los catalizadores a desarrollar en este proyecto.

2.5.2 W y Mo en catalizadores para ODS.

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores utilizados para este proceso consisten en varios óxidos de metales de transición soportados, los cuales constituyen la fase activa del catalizador. Trabajos anteriores (Amparán, 2016., Martínez, 2016., Vázquez, 2016) han utilizado tungsteno, molibdeno y vanadio como fases activas, y han demostrado que la utilización de estos metales genera altos niveles de actividad. A su vez, también se ha investigado sobre el uso catalizadores bimetalicos en el proceso, los cuales utilizan dos de estos tres metales combinados como fases activas. En el caso de los catalizadores de tungsteno y molibdeno se encontró que cuando eran utilizados como fases activas, estos presentaban cierto efecto sinérgico entre ellos. Utilizando ambos metales como fases activas se obtenían actividades de 3 a 6.5 veces mayores a la que se tenían

en los catalizadores monometálicos a base de W o Mo (Vázquez, 2016). Trabajos realizados que utilizaban estos metales en ODS mostraron que al adicionar tungsteno como fase activa ocurría un aumento del tamaño de los poros del catalizador, se incrementaba el área de contacto y también la actividad catalítica (Wan, 2016). Por otra parte, también se investigó sobre la carga óptima a utilizar de W y Mo en estos catalizadores (Vázquez, 2016., Velázquez, 2017), y se encontró que utilizando el 8% de la composición total del catalizador se obtenían niveles de actividad muy similares a los obtenidos utilizando el 12%, por lo que se consideró el 8% como el valor óptimo de W y Mo presentes en el catalizador.

2.5.3 Fe en catalizadores para ODS.

Diversos estudios se han realizado a procesos de desulfuración llevados a cabo con catalizadores sintetizados a partir de compuestos con hierro (Arcibar-Orozco, 2013., Aguiar, 2014., Bardania, 2013). En el caso específico de la desulfuración oxidativa, estudios han demostrado que catalizadores que utilizan especies de hierro en conjunto con otros metales muestran buenos niveles de actividad (Roberts, 2003., Liu, 2002). Con base a esta información se llevaron a cabo trabajos que utilizaban catalizadores bimetálicos para ODS con hierro y molibdeno en sus estructuras (Velázquez, 2017., Toski, 2018). En los trabajos realizados, los catalizadores con altas cargas de hierro mostraron niveles menores de actividad que aquellos que tenían bajas cargas (4%, 2% y 1%), lo que sugiere que en grandes cantidades este metal inhibe la actividad de los catalizares. Además se determinó que la carga óptima de hierro en el catalizador es del 2% de su composición total (Velázquez, 2017).

También se prepararon diferentes catalizadores bimetálicos y trimetálicos a base de molibdeno, tungsteno y hierro, variando los metales a utilizar, el orden de impregnación y la carga de estos metales en el soporte (Toski, 2018). Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el orden en el que estos metales son impregnados al soporte afecta la actividad de los catalizadores, pues aquellos donde el hierro se impregnó al final mostraron una disminución considerable en su

actividad catalítica. Por otra parte, los catalizadores bimetálicos con mejores actividades fueron aquellos donde no se utilizaba hierro, sino tungsteno y molibdeno impregnados al catalizador simultáneamente. Mientras que en los trimetálicos los más activos fueron aquellos donde primero se impregnó hierro, posteriormente molibdeno y finalmente el tungsteno. El efecto que tiene el hierro al ser utilizado en estos catalizadores no fue del todo claro, pues varios de los catalizadores con hierro presentaron bajas actividades, mientras que en el caso del trimetálico más activo se desconoce si el hierro contribuye a la alta actividad o esta es más bien el resultado del efecto sinérgico presente entre el W y el Mo (sección 2.5.2).

Por lo tanto, el siguiente paso es investigar más a fondo la contribución del hierro cuando es utilizado en catalizadores para ODS, a partir de la información proporcionada en estos trabajos (Velázquez, 2017., Toski, 2018). Esto se logra mediante diferentes pruebas de caracterización a los catalizadores bimetálicos y trimetálicos que mostraron mayores actividades catalíticas (Toski, 2018), y comparando las actividades que estos presentan en pruebas de actividad que simulen el proceso de desulfuración oxidativa.

2.6 Hipótesis.

Dado que diferentes trabajos han demostrado que la utilización de elementos que se reducen y oxidan fácilmente (como el Fe) mejoran el rendimiento de catalizadores para ODS (Rivoira, 2018., Muhammad, 2018). Los catalizadores trimetálicos (a base de Mo, W y Fe) tendrán en general mejores actividades que los bimetálicos (a base de M y W sin Fe).

2.7 Objetivos.

2.7.1 Objetivo general.

Analizar el comportamiento del hierro en catalizadores a base de óxidos de Mo y W empleados para el proceso de desulfuración oxidativa.

2.7.2 Objetivos particulares.

- Sintetizar catalizadores trimetálicos y bimetálicos a base de Mo, W y Fe, con diferentes composiciones y condiciones de preparación.
- Comparar el comportamiento de los catalizadores sintetizados en diferentes pruebas de caracterización y de actividad (en reacción ODS).
- Seleccionar los catalizadores más activos y llevar a cabo un proceso de desulfuración más aproximado al realizado a nivel industrial (con una mezcla de crudo sintética).

3. Desarrollo experimental.

En este capítulo se describe a detalle la metodología de trabajo empleada para llevar a cabo el presente proyecto. A su vez, también se presentan las técnicas de caracterización aplicadas a los catalizadores sintetizados, así como las pruebas realizadas para determinar su actividad catalítica. Posteriormente se explican los procedimientos utilizados para llevar a cabo pruebas de adsorción y para construir las curvas de calibración, así como la metodología empleada para realizar una serie de experimentos con catalizadores preparados a partir de FeSO_4 .

3.1. Preparación de catalizadores.

Para llevar a cabo el proyecto de investigación, fueron sintetizados cuatro catalizadores sólidos, dos bimetálicos y dos trimetálicos, los materiales que conforman dichos catalizadores son los siguientes: Alúmina (soporte), hierro, y óxidos de molibdeno y de tungsteno que servirán como sus fases activas.

Los catalizadores que se utilizan en este proyecto fueron seleccionados a partir de resultados reportados en trabajos anteriores de investigación, que tuvieron como objetivo medir las actividades de diferentes catalizadores bimetálicos y trimetálicos (Velázquez, 2017; Toski, 2018). Se seleccionaron los catalizadores con mayor actividad que además tuvieran una composición similar, estos fueron: $\text{WMo}_8/\text{Fe}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (catalizador trimetálico con tungsteno y molibdeno como fases activas, en un soporte de hierro y alúmina) y $\text{WMo}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$ (catalizador bimetálico con tungsteno y molibdeno soportados en alúmina). Adicionalmente, también fueron preparados otros dos catalizadores, los cuales presentan menores cantidades de estos metales, con el fin de observar el efecto que tiene la cantidad de W, Mo y Fe presente en el catalizador.

Cada catalizador cuenta con un soporte de alúmina preparado a partir de pseudoboehmita, y sus fases activas (Mo y W) fueron impregnadas simultáneamente en dicho soporte, la diferencia es que a los trimetálicos les fue impregnado Fe al soporte (previo a los otros dos metales). Los cálculos realizados

para la preparación de los catalizadores son explicados a detalle en el Apéndice 1 del presente escrito. Las composiciones de los catalizadores preparados son mostradas en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición teórica (Fracción masa) en los catalizadores sintetizados.

	WMo8/Fe2/Albh	WMo8/Albh	WMo4/Fe1/Albh	WMo4/Albh
Soporte (alúmina)	0.82	0.84	0.91	0.92
Fe	0.02	0	0.01	0
Mo	0.08	0.08	0.04	0.04
W	0.08	0.08	0.04	0.04

Los soportes de los catalizadores son preparados a partir del precursor de la alúmina (pseudoboehmita Versal 300), que es calcinado a 500 °C durante 5 horas con el fin de formar la alúmina. Es importante mencionar que en el caso de los catalizadores con hierro, a la pseudoboehmita se le debe impregnar sulfato ferroso disuelto en agua antes de la calcinación, con el fin de que una vez calcinado se tenga la incorporación del hierro en la red de alúmina formada.

Una vez preparado el soporte de cada catalizador, se procede a realizar la impregnación del W y Mo. Para esto se preparó una solución con MWA (metatugstato de amonio) y HMA (heptamolibdato de amonio) para impregnar cada uno de los soportes sintetizados (impregnación simultánea). Posteriormente, se dejaron madurar las mezclas obtenidas por 12 horas, se secaron a 120 °C en una estufa por 24 horas, para remover el agua, y finalmente fueron calcinadas en un reactor en forma de U con un flujo constante de aire a 500 °C por 5 horas mediante calcinación dinámica. Una vez concluido este proceso se obtienen los catalizadores deseados en su estado oxidado, es decir, con óxidos de W y Mo soportados, y en el caso de los trimetálicos además con óxidos de Fe.

La actividad de estos catalizadores dependerá de las especies que estén presentes en los mismos (Amparan., Cedeño., 2012), por lo tanto, resulta conveniente estudiar cómo cambia su actividad teniendo diferentes estados de oxidación en sus fases

activas. Para esto se realiza una reducción a temperatura programada (TPR), que tiene como fin reducir parcialmente las especies de óxidos metálicos presentes tanto en los catalizadores trimetálicos, como en los bimetálicos. Los TPR se llevaron a cabo con dos porciones de 0.25 g (por cada catalizador), una de estas fue reducida a 400 °C y la otra a 900 °C.

Una vez realizados los TPR, se tienen ahora doce catalizadores diferentes. Debido a las diferencias en las especies presentes resulta conveniente desarrollar una nomenclatura para clasificarlos y distinguirlos fácilmente. La nomenclatura mostrará el orden en el que fueron soportados los metales del catalizador (derecha- primero, izquierda- último), siendo el del extremo derecho el soporte (Albh), y tendrá al final la temperatura a la que fueron reducidos, en el caso de los oxidados no presentarán ningún número. En la tabla 3.2 se muestran los diferentes catalizadores y sus especificaciones.

Tabla 3.2 Nomenclatura y temperatura de reducción de catalizadores preparados.

Nomenclatura del catalizador	Temperatura de reducción (°C)
WMo8/Fe2/Albh	SIN REDUCIR
WMo8/Fe2/Albh400	400
WMo8/Fe2/Albh900	900
WMo8/Albh	SIN REDUCIR
WMo8/Albh400	400
WMo8/Albh900	900
WMo4/Fe1/Albh	SIN REDUCIR
WMo4/Fe1/Albh400	400
WMo4/Fe1/Albh900	900
WMo4/Albh	SIN REDUCIR
WMo4/Albh400	400
WMo4/Albh900	900

Ya que se han obtenido los catalizadores con los cuales se va a trabajar, el siguiente paso es llevar a cabo una serie de pruebas de caracterización para conocer las composiciones exactas de cada catalizador, además de otras propiedades como su actividad y distribución elemental en la superficie.

3.2 Caracterización de catalizadores preparados.

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

El primer paso en la caracterización de los catalizadores fue conocer de una forma más precisa la composición de la fase activa en la superficie, es decir, conocer la composición elemental superficial de cada catalizador. Para esto se realiza la microscopía electrónica de barrido (SEM), este procedimiento fue llevado a cabo en un microscopio Jeol JSM-5900 LV, con un análisis elemental de energía dispersa de rayos X (EDX) en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI). Lo que hace el equipo es formar una imagen mediante un haz de electrones que chocan y rebotan en la superficie del catalizador, en este caso, este rebote genera diferentes señales, las cuales son captadas por el equipo y permiten conocer la cantidad y los elementos que conforman la muestra.

3.2.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Este procedimiento, como ya se mencionó anteriormente, fue necesario para reducir las especies de óxidos presentes en diferentes muestras de catalizadores. Además de tener esta función, también sirve para identificar dichas especies, el número y la proporción en las que se encuentran en el catalizador. Su funcionamiento es a base de la reducción de los compuestos presentes en el catalizador mediante el flujo de la mezcla de un gas inerte (Ar) y un gas reductor (H_2) en un reactor en forma de U. El reductor reacciona con las especies conforme la temperatura aumenta y en ciertos intervalos de temperatura, los cuales dependen de la especie (puesto que cada especie reacciona bajo ciertas condiciones de temperatura), el proceso es realizado a una presión atmosférica.

La concentración del hidrógeno es monitoreada en la entrada y la salida del reactor por un detector de conductividad térmica, el cual mediante las variaciones reportadas registra el avance de la reducción de las especies, gracias a este registro es posible caracterizar el sistema catalítico. El procedimiento con el cual se

determina la cantidad de hidrógeno consumido, así como las especies presentes en el catalizador es descrito a detalle en el Apéndice 2 del presente escrito.

3.2.3 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos x permite identificar de forma exacta un compuesto, o en este caso para determinar con precisión qué especies son las que conforman a los catalizadores sintetizados. La difracción de rayos x se basa en la interacción que se produce al pasar un haz de rayos x, de cierta longitud de onda, con la muestra a analizar. Los rayos x son difractados por los electrones de los átomos que conforman la sustancia analizada, y surgen de esta interacción con información sobre la posición y el tipo de átomos que encontró en su camino. La información obtenida es atribuida a cierto compuesto o sustancia a partir de la comparación y similitud de los resultados obtenidos con bases de datos disponibles, dado que la respuesta es diferente y única para cada compuesto. Esta prueba de caracterización se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X, modelo D8 en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII). Es importante mencionar que la DRX sólo se realizó a un catalizador, debido a que trabajos anteriores (Gómez, 2006., Velázquez, 2017) mostraron que la difracción de rayos x aplicada a catalizadores de estos tipos no revela mucha información sobre los compuestos que los constituyen.

3.3 Pruebas de actividad catalítica a dos fases.

Una vez que se realizaron las pruebas de caracterización a los catalizadores, el siguiente paso es determinar su efectividad al utilizarse en el proceso de ODS. Para esto se requiere colocar una muestra de catalizador en una mezcla reactiva con compuestos organoazufrados y un agente oxidante. La reacción será llevada a cabo en un reactor intermitente que opere a una temperatura fija, la cual será lo más alta posible para favorecer la reacción sin propiciar algún cambio de fase en los componentes presentes en la misma.

La mezcla reactiva estará conformada por 1 g de DBT (220 ppm de S), 1 g de 4-MDBT (201 ppm de S) y 1 g de 4,6-DMDBT (189 ppm de S), todos compuestos organoazufrados (610 ppm de S en total), en 1 L de acetonitrilo. El agente oxidante que se utilizará será el peróxido de hidrógeno, con una concentración del 30% V/V. Debido a la presencia del acetonitrilo en la mezcla reactiva (con una temperatura normal de ebullición de 82 °C), se decidió realizar la reacción a 60 °C para asegurarse de que no se generara una fase vapor. El reactor cuenta con sistema de reflujo para condensar vapores en caso de que se evapore el acetonitrilo y un recirculador con controlador de temperatura para asegurarnos de que la temperatura se mantenga constante durante toda la reacción.

La reacción se inició agregando 50 ml de la mezcla reactiva al reactor (con capacidad de 250 ml) y calentando con el agua a reflujo caliente hasta llegar a los 60 °C. Posteriormente se agregó 0.1 g de catalizador y finalmente 0.5 ml del agente oxidante, es importante que estos dos compuestos no se agreguen hasta que se haya alcanzado dicha temperatura, de otra forma podrían descomponerse o contaminarse sin que ocurra la reacción. En el instante en el que es agregado el peróxido la reacción comienza. Esta debe de ser seguida durante 90 minutos de reacción, empezando en el momento en el que se agrega el peróxido, tomando alícuotas del reactor a los 15, 30, 60 y 90 min, estas muestras serán utilizadas para realizar una yodometría y para ser analizadas en un cromatógrafo de gases, con el cuál se seguirá la evolución de la reacción.

3.3.1 Yodometría.

Un aspecto importante de la reacción, que debe ser cuidado durante todo el tiempo, es la cantidad de peróxido de hidrógeno existente en el sistema. La reacción requiere de dos moléculas de peróxido de hidrógeno por cada molécula de DBT para formar las sulfonas correspondientes (estequiometría 2:1). De acuerdo con el principio de Le Châtelier, se requiere un exceso de reactivos para favorecer que ocurra la formación de los productos. Por lo mismo, se busca mantener una cantidad por arriba de la requerida estequiométricamente de peróxido en el sistema en todo

momento (relación molar de 6:1) al agregar 0.5 ml a la mezcla de reacción. Esta proporción se verifica mediante la yodometría, la cual es un método de análisis químico que consiste en una titulación redox del exceso de H_2O_2 presente en el sistema reaccionante con tiosulfato de sodio. Mediante este proceso es posible conocer la cantidad de H_2O_2 presente en el reactor en diferentes tiempos de reacción (15, 30, 60 y 90 min). El procedimiento para su realización, así como la metodología para el tratamiento de datos son descritos a detalle en el Apéndice 3 de este escrito.

3.3.2 Cromatografía de gases.

La cromatografía de gases es un procedimiento de análisis que es empleado para determinar la composición de una mezcla de sustancias químicas. En este caso, también permite seguir la reacción química realizada a diferentes tiempos, y con esto determinar tanto el avance de la reacción como la actividad del catalizador mediante el procesamiento de los datos proporcionados por el equipo (Apéndice 4). El procedimiento consiste en inyectar en una corriente de gas inerte una pequeña cantidad de la mezcla a analizar, esta corriente fluye a través de una columna cromatográfica que va separando los componentes de la mezcla por diferencias de adsorción sobre la fase activa y con ayuda de la temperatura. Los componentes adsorbidos salen de la columna en diferentes intervalos de tiempo y pasan por un sistema de detección, que le asigna un valor cuantificable proporcional a la cantidad de compuesto que detectó.

Dado que la mezcla reactiva contiene tres compuestos organoazufrados, ocurrirán simultáneamente tres reacciones químicas, donde cada compuesto organoazufrado generará su respectiva sulfona. Esto es de suma importancia, pues el análisis cromatográfico nos dará seguimiento a cada una de estas reacciones, cada una de ellas con su propio avance y cinética de reacción. Para realizar este procedimiento se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard (HP5890) serie II con un sistema de inyección automática (HP7673) y una columna PONA de 50 m.

3.4 Pruebas de actividad catalítica a tres fases.

Si bien las pruebas de actividad catalítica a dos fases son un buen indicador de la actividad que presenta cada catalizador, tienen la desventaja de que no simulan el proceso de desulfuración oxidativa convencional. Con el fin de conocer el comportamiento de algunos de estos catalizadores al utilizarse en un proceso más realista, se diseñó una prueba de actividad catalítica adicional que se realiza en tres fases en lugar de dos. El proceso de ODS convencional utiliza una mezcla de diésel, que contiene los compuestos organoazufrados, y requiere que estos compuestos sean extraídos del crudo para que la reacción proceda. Dicha extracción es llevada a cabo por un disolvente, que se encarga de retirarlos de la mezcla y de servir como medio de reacción para que ocurra la oxidación de estos compuestos. Este proceso ocurre en un solo equipo, donde se realiza la extracción y reacción simultáneamente.

Para llevar a cabo esta prueba, se preparó una mezcla de diésel modelo, la cual consistía en 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1 g de 4,6-DMDBT (610 ppm de azufre), disueltos en 1 L de decano. Como agente oxidante se utilizó nuevamente peróxido de hidrógeno al 30% V/V y como disolvente se utilizó acetonitrilo al 99% de pureza. La prueba es muy similar a la realizada a 2 fases, en este caso se introducen 30 ml de la mezcla de decano y 30 ml de acetonitrilo en un reactor intermitente que opera a 60 °C y presión atmosférica. Una vez que el sistema alcanza estas condiciones se agregan 0.1 g de catalizador y 0.5 ml del agente oxidante. Como en las pruebas anteriores es necesario tomar alícuotas del reactor (tanto de la fase decano como de la fase acetonitrilo) a los 15, 30, 60 y 90 min de reacción para ser analizadas en un cromatógrafo de gases, con el fin de seguir el avance de la reacción. En este caso la desulfuración oxidativa ocurre en un solo equipo y en tres pasos, primero los DBTs son extraídos del decano hacia el disolvente de extracción, posteriormente la concentración de DBTs en el acetonitrilo aumenta, y finalmente se producen las sulfonas (en la fase acetonitrilo) debido a la reacción de estos compuestos con el peróxido de hidrógeno. A su vez, como en las pruebas a dos fases también se

requiere evaluar la cantidad de peróxido presente en el sistema realizando yodometrías a la fase acetonitrilo.

3.5 Pruebas de adsorción.

Una vez concluidas las pruebas de actividad, se analizaron los resultados obtenidos durante este procedimiento, y se pudo apreciar que en todos los casos (pruebas a dos fases) existía una diferencia significativa entre la cantidad de DBTs que reaccionaban y la cantidad de sulfonas producidas (ver sección 4.4.2 de este mismo trabajo). Estas diferencias entre las conversiones de reactivos y las producciones de sulfonas podrían deberse a que el catalizador adsorbe cierta cantidad de los productos o reactivos. Con el fin de corroborar esta suposición se decidió llevar a cabo una serie de pruebas de adsorción.

Con el fin de determinar cuál de todos los compuestos estaba siendo adsorbido, se decidió trabajar con el catalizador que presentó una de las mayores diferencias entre la conversión de reactivos y la producción de sulfonas, dicho catalizador fue WMo8/Fe2/Albh.

Para realizar las pruebas, en un matraz Erlenmeyer se colocaron 50 ml de la mezcla reactiva utilizada en las pruebas de actividad y 0.1 gramos del catalizador seleccionado para esta prueba. Además, se preparó una nueva mezcla con 1 g de la sulfona del DBT (DBTO₂) en un litro de acetonitrilo, para observar si el catalizador adsorbe los DBTs y/o las sulfonas que estos producen. Es importante mencionar que comercialmente no están disponibles las sulfonas de los otros dos DBTs involucrados en las pruebas de actividad, por lo que la prueba solo se limitó a utilizar DBTO₂. En un segundo matraz se colocaron 50 ml de esta mezcla y 0.1 gramos del catalizador, ambos matraces se dejaron reposar con agitación esporádica durante 7 días a temperatura ambiente.

También se quería conocer si existía algún efecto en la temperatura en la posible adsorción, por lo tanto, se prepararon otros dos matraces con 50 ml de las mezclas de DBTs y de DBTO₂, cada una con 0.1 gramos del catalizador. Estos dos matraces

se colocaron durante 7 días en una estufa de calentamiento que operaba a 60 °C (temperatura a la que se llevaron a cabo las pruebas de actividad). La temperatura se mantuvo constante durante la duración de las pruebas, y al igual que los otros dos almacenados a temperatura ambiente estos eran agitados esporádicamente para asegurarse que el catalizador interactuara lo más posible con la fase líquida.

A las cuatro muestras se les tomaron alícuotas en el quinto y séptimo día, para poder ser analizadas en el cromatógrafo de gases. Adicionalmente se analizaron muestras de las mezclas de DBTs y DBTO₂ sin catalizador, que servirían como blanco en el análisis de resultados.

3.6 Curvas de calibración.

Como se mencionó anteriormente, la cromatografía de gases permite determinar la composición de una mezcla de sustancias químicas, sin embargo, los resultados que la cromatografía reporta de estas composiciones son las áreas de conteos. El área determinada por el cromatógrafo corresponde a cierta cantidad de conteos que el equipo encontró de una sustancia en la mezcla que se analizó en cierto intervalo de tiempo.

Con el fin de poder expresar los datos obtenidos mediante las cromatografías en términos de concentración, se deben de construir sus curvas de calibración. Estas consisten en gráficos que permiten relacionar cierta señal/ respuesta analítica (en este caso el área dada por el cromatógrafo) con la concentración de un compuesto en una mezcla conocida. Esto se hace con el fin de entender cómo se comporta una señal analítica y poder predecir la concentración del compuesto en una muestra desconocida.

Para construir la curva de calibración se prepararon diferentes diluciones en acetonitrilo, de las mezclas de DBTs y DBTO₂ previamente utilizadas. Estas diluciones se prepararon de tal forma que se conocieran con exactitud las concentraciones de los DBTs y la sulfona presente en estas mezclas, las diluciones preparadas y sus composiciones se muestran en las tablas 3.3 y 3.4.

Tabla 3.3 Datos de diluciones utilizadas para las curvas de calibración de los DBTs.

Nombre de dilución	DBT's en dilución (%)	[DBT's] (mg/kg)	Mezcla DBT's (ml)	Acetonitrilo (ml)
C10D	100	1272	2.0	0.0
C8D	80	1018	1.6	0.4
C6D	60	763	1.2	0.8
C4D	40	509	0.8	1.2
C2D	20	254	0.4	1.6
C0D	0	0	0.0	2.0

Tabla 3.4 Datos de diluciones utilizadas para la curva de calibración de DBT sulfona.

Nombre de dilución	DBTO ₂ en dilución (%)	[DBTO ₂] (mg/kg)	Mezcla DBTO ₂ (ml)	Acetonitrilo (ml)
C10S	100	1272	2.0	0.0
C8S	80	1018	1.6	0.4
C6S	60	763	1.2	0.8
C4S	40	509	0.8	1.2
C2S	20	254	0.4	1.6
C0S	0	0	0.0	2.0

Debido a que no se encontraban disponibles comercialmente las sulfonas de los compuestos MDBT y DMDBT, con el fin de generar sus curvas de calibración, se llevó a cabo una prueba de actividad con WMo8/Fe2/Alb_h para obtener dichas sulfonas. La mezcla producida durante la reacción fue filtrada, con el fin de remover el catalizador, y una vez hecho esto, también se prepararon diluciones de esta mezcla en acetonitrilo, suponiendo una producción de sulfonas del 100% durante la prueba de actividad como concentración inicial. Las diluciones y sus composiciones se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Datos de diluciones utilizadas para la curva de calibración de DBTs sulfonas.

Nombre de dilución	DBT's-S en dilución (%)	[DBT's-S] (mg/ kg)	Mezcla DBT's-S (ml)	Acetonitrilo (ml)
C10P	100	1272	2.0	0.0
C8P	80	1018	1.6	0.4
C6P	60	763	1.2	0.8
C4P	40	509	0.8	1.2
C2P	20	254	0.4	1.6
C0P	0	0	0.0	2.0

Cada una de las diluciones preparadas fue analizada mediante cromatografía de gases, repitiendo cuatro veces el análisis cromatográfico de cada muestra, una vez obtenidos los resultados se procedió a construir las curvas de calibración. Se generó un gráfico para cada uno de los compuestos incluidos en las mezclas (DBT, MDBT, DMDBT y DBTO₂ de las primeras dos mezclas. Y DBT-S, MDBT-S, DMDBT-S de la mezcla producto de la prueba de actividad). En estos gráficos se expresa el área obtenida mediante la cromatografía en función de la concentración conocida. La pendiente determinada en cada uno de los gráficos es lo que permite, dada cualquier área obtenida por el cromatógrafo, conocer la concentración de estos compuestos en la mezcla analizada. Las curvas de calibración generadas se encuentran reportadas en el Apéndice 5.

3.7 Pruebas en catalizadores a base de hierro.

Con el fin de conocer más sobre el efecto del hierro en los catalizadores trimetálicos, así como las especies que se encuentran en los mismos, se realizaron una serie de experimentos y caracterizaciones en catalizadores con hierro soportado en alúmina (Al₂O₃) y pseudoboehmita (AlO(OH)), esta última se transforma en gamma alúmina durante la calcinación. El uso de dos soportes diferentes fue para determinar si la interacción con el soporte tenía un efecto o no en las especies obtenidas de dicho metal después de realizar el TPR.

Se sintetizaron 5 catalizadores diferentes, tres de estos catalizadores fueron utilizados en pruebas de actividad catalítica para determinar la viabilidad del hierro

como fase activa. Estos catalizadores se sintetizaron utilizando un soporte de alúmina comercial (Alúmina Catapal B) al cual se le impregnó sulfato ferroso disuelto en agua, posteriormente el catalizador fue calcinado a 500 °C (mediante calcinación estática) con el fin de incorporar el hierro en la red de alúmina.

Los otros dos catalizadores sintetizados sirvieron para determinar el comportamiento del hierro en varias pruebas de caracterización además de las especies de hierro que se forman durante los TPR. Para su preparación solo se impregnó sulfato ferroso en pseudoboehmita Versal 300 o en la alúmina previamente preparada a partir de la pseudoboehmita.

La nomenclatura utilizada en estos catalizadores muestra la especie de hierro impregnada en el soporte (izquierda). Existen los catalizadores a los que sólo se les impregnó el sulfato ferroso (FeSO₄) y aquellos que fueron calcinados, que además presentan el porcentaje de hierro presente en el catalizador (FeX). Además, también se indica el soporte utilizado (derecha), este puede ser alúmina comercial (Al), alúmina sintetizada a partir de pseudoboehmita versal 300 (Albh), o pseudoboehmita versal 300 (Bh). La composición de los catalizadores es mostrada en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Composición teórica (Fracción masa) en los catalizadores sintetizados.

	FeSO ₄ /Albh	FeSO ₄ /Bh	Fe ₂ /Al	Fe ₄ /Al	Fe ₇ /Al
Soporte	0.99	0.99	0.98	0.96	0.93
Fe	0.01	0.01	0.02	0.04	0.07

A su vez, debido a que existía la posibilidad de que hubiera goethita (Fe³⁺O(OH)) en los catalizadores trimetálicos, también se decidió sintetizar este compuesto. Para su realización se disolvió sulfato ferroso en agua, y se le agregó peróxido con el fin de generar el ion férrico en la disolución. Una vez hecho esto se le añadió hidróxido de sodio llevando la solución hasta pH=12, se dejó reposar durante varias horas y finalmente la solución resultante se metió a una estufa a 120 °C durante 24 horas con el fin de remover el agua de la solución. Una vez preparadas estas sustancias se llevaron a cabo diferentes pruebas de caracterización, dependiendo de lo que se buscaba analizar en cada una.

Para las pruebas de reducción a temperatura programada se tomaron dos muestras de cada uno de los catalizadores de sulfato ferroso. A una de las muestras de cada catalizador se le realizó un TPR, seguido de una oxidación a temperatura programa (TPO), con el fin de observar el proceso de oxidación (a 500 °C durante 2 horas) y finalmente otro TPR. El otro grupo de muestras de los catalizadores fueron calcinadas mediante calcinación dinámica en un reactor en forma de U con flujo de aire constante a 500 °C durante 5 horas, y una vez calcinadas también se les realizó un TPR. Cabe mencionar que durante los TPR también se realizó una medición del espectro UV del flujo de gas que salía del equipo, lo cual sirve para determinar si en el transcurso de los TPR ocurren reacciones adicionales a las reducciones de las especies férricas presentes en los catalizadores.

A los catalizadores de hierro soportado en alúmina no se les realizó ninguna prueba de caracterización, solamente pruebas de actividad. El proceso utilizado para llevarlas a cabo fue el mismo con el que se efectuaron las pruebas de actividad a los catalizadores bimetálicos y trimetálicos, el cual es descrito en la sección 3.3.

La goethita sintetizada fue analizada por difracción de rayos X (DRX) con el fin de utilizar sus resultados como referencia y también se le realizó una microscopía electrónica de barrido (SEM- EDX), para determinar su composición. Es importante aclarar que debido a que no se tenía suficiente cantidad de goethita para el análisis de rayos X se optó por mezclarla con el catalizador FeSO_4/Alb para poder llevar a cabo la prueba.

Finalmente, con el objetivo de identificar si especies de hierro presentes en los catalizadores se lixiviaban en la mezcla de reacción (acetónitrilo) se llevaron a cabo mediciones de espectros UV de diferentes disoluciones con Fe^{2+} y Fe^{3+} en un espectrómetro UV- Visible (Varían- Cary 50 Conc). Estos análisis también se realizaron a las mezclas obtenidas al final las pruebas de actividad a dos fases de varios catalizadores bimetálicos y trimetálicos con el fin de determinar si durante la desulfuración se lixiviaban los metales soportados en los catalizadores.

4. Resultados y análisis.

En esta sección se muestran y analizan los resultados de las pruebas de caracterización y de actividad catalítica realizadas a los catalizadores bimetálicos y trimetálicos. También se discuten a su vez los resultados de las pruebas de adsorción y desactivación realizadas con catalizadores bimetálicos y trimetálicos. Y finalmente se examinan los resultados de los experimentos realizados en catalizadores monometálicos a base de hierro sobre alúmina y pseudoboehmita.

4.1 Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM- EDX).

Los catalizadores bimetálicos y trimetálicos se caracterizaron mediante SEM- EDX, lo que nos permite obtener la distribución elemental presente en el catalizador. Los resultados son mostrados a partir de micrografías, las cuales indican cómo están distribuidos los diferentes elementos presentes en la superficie de la muestra analizada.

Las figuras 4.1, 4.3, 4.5 y 4.7 muestran las micrografías de cada catalizador, es decir, son imágenes de partículas de los catalizadores analizados. Las figuras 4.2, 4.4, 4.6 y 4.8 muestran el mapeo elemental del Al, O, Mo, Fe y W, en estos es posible apreciar la distribución de los elementos en la superficie del catalizador. En las tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 se reportan las proporciones de los elementos en las superficies de las muestras.

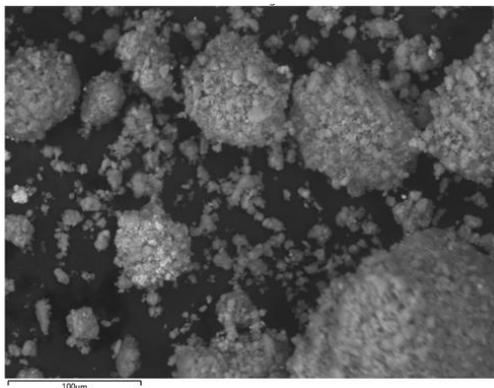


Figura 4.1 Micrografía de WMo8/Fe2/Albh.

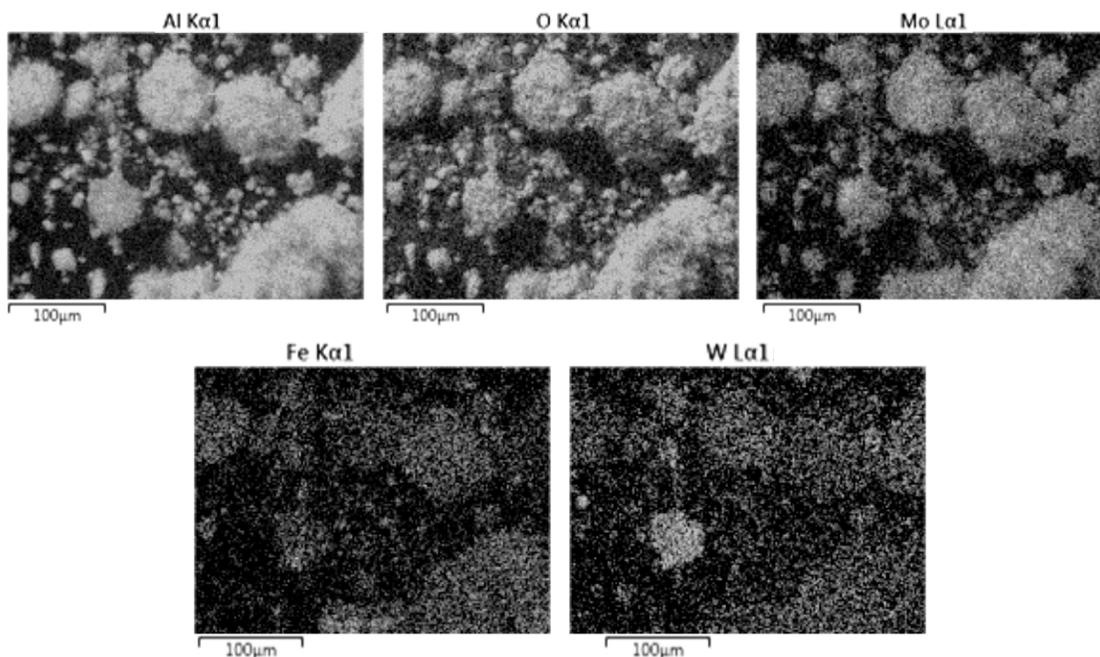


Figura 4.2 Micrografías obtenidas por el análisis elemental (SEM-EDX) del WMo8/Fe2/Albh.

En la figura 4.2 se observa que de los tres metales impregnados en el catalizador, el que presenta una mejor distribución es el molibdeno, pues parece estar presente en todas las partículas analizadas, y en proporciones relativamente similares. En el caso del hierro, aunque también se encuentra en la mayoría las partículas del catalizador, este parece tener menor presencia en la superficie, puesto que el hierro fue impregnado al soporte primero y en una menor proporción a la de los otros dos metales. El caso del tungsteno es diferente, pues parece tener la peor distribución de los tres, hay partículas en donde apenas tiene presencia, mientras que en otras se encuentra en muy grandes cantidades.

Los comportamientos previamente descritos son complementados con la ayuda de la tabla 4.1, que muestra el porcentaje máximo y mínimo en la que se encuentra cada elemento en la superficie de 25 puntos aleatorios de la muestra. Estos resultados confirman la mala distribución del tungsteno, puesto que en algunas zonas llega a conformar el 23% del total de la superficie, mientras que en otras solo el 2%.

En el caso del hierro, se observa que hay zonas donde su presencia es casi nula, conformando menos del 1% del total de la superficie. Por último, el molibdeno muestra rangos de proporciones menores y más consistentes en las diferentes partículas analizadas que los de los otros dos metales.

Tabla 4.1 Composición elemental de WMo8/Fe2/Albh.

	O	Al	Fe	Mo	W
Máximo (%)	49.60	37.24	4.94	17.29	23.75
Mínimo (%)	39.29	24.96	0.58	10.80	2.93
Promedio (%)	43.54	33.22	2.02	13.85	7.37

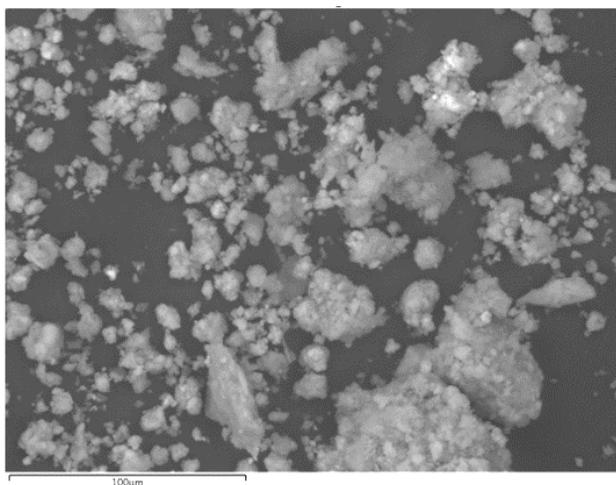


Figura 4.3 Micrografía de WMo8/Albh.

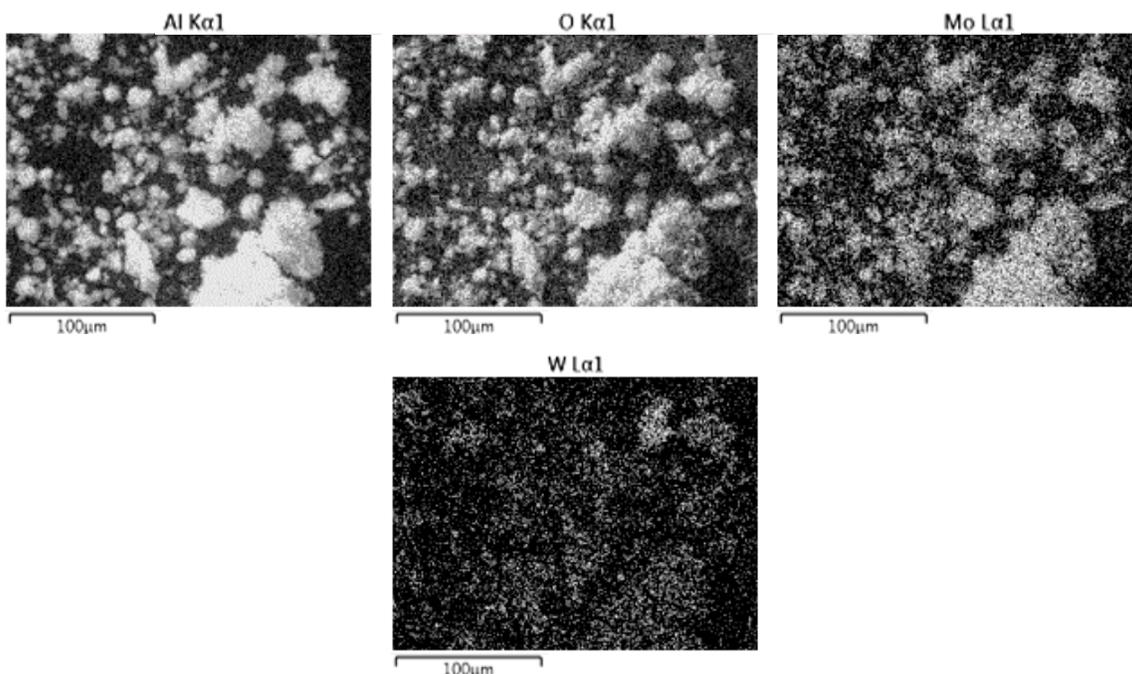


Figura 4.4 Micrografías obtenidas por el análisis elemental (SEM-EDX) del WMo8/Alb.

El comportamiento de WMo8/Alb (figura 4.4) es similar al observado en WMo8/Fe2/Alb (figura 4.2), el molibdeno parece tener una mayor presencia en general que el tungsteno, y también parece estar distribuido más uniformemente, mientras que el tungsteno presenta de nuevo zonas con mucha presencia y otras con muy baja proporción.

Lo observado es complementado con los resultados de la tabla 4.2 la cual vuelve a confirmar la mala distribución del tungsteno. El molibdeno en este caso muestra rangos de proporciones más consistentes en las partículas analizadas, sin embargo, aquí las cantidades son menores que en el catalizador trimetálico (tabla 4.1), lo cual sugiere que la presencia de hierro influye en cómo se distribuirá el molibdeno en la superficie del catalizador.

Tabla 4.2 Composición elemental de WMo8/Alb.

	O	Al	Mo	W
Máximo (%)	49.53	42.40	9.92	13.12
Mínimo (%)	38.19	36.84	6.76	2.60
Promedio (%)	44.75	39.93	8.40	6.93

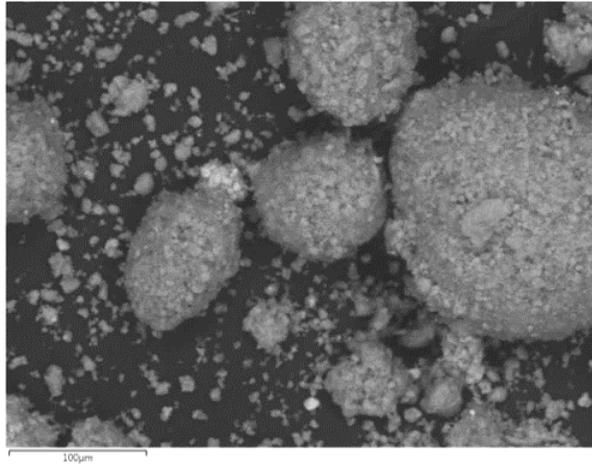


Figura 4.5 Micrografía de WMo4/Fe1/Alb.

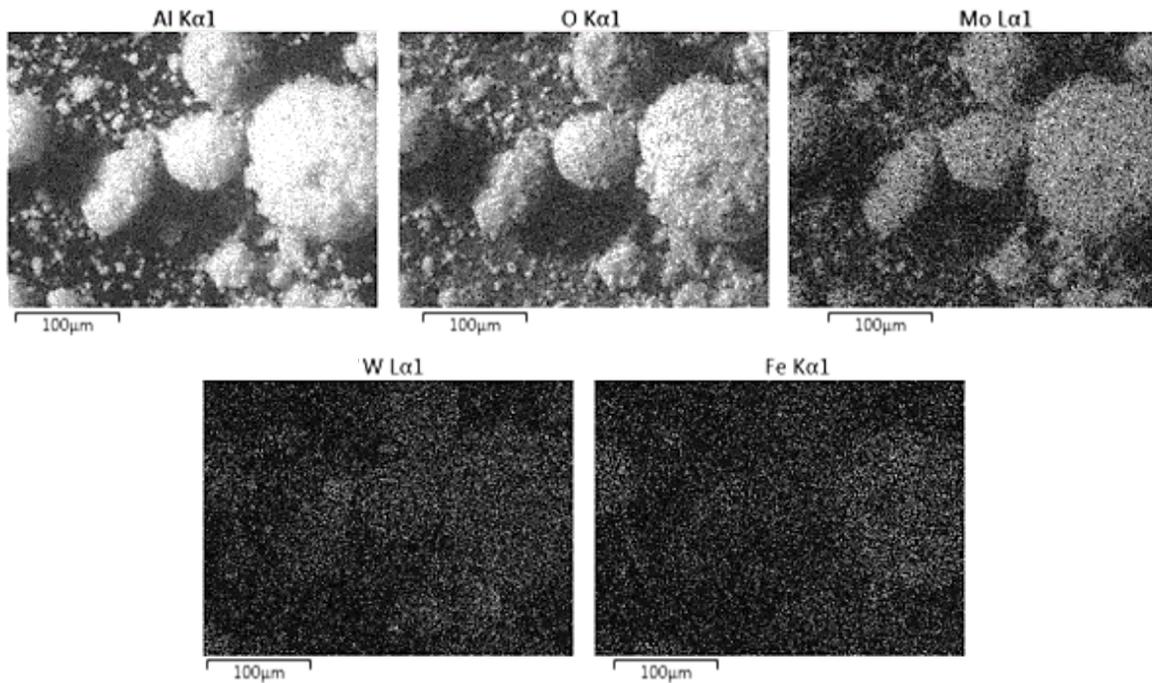


Figura 4.6 Micrografías obtenidas por el análisis elemental de WMo4/Fe1/Alb.

En el caso de los catalizadores con baja carga de W, Mo y Fe observamos que el molibdeno presenta una buena distribución en la superficie analizada, el hierro, debido a la poca cantidad presente es menos apreciable que en el caso de los catalizadores con alta carga. El tungsteno tampoco resulta tan visible como en los catalizadores de mayor carga, y es que, a diferencia del molibdeno, este se encuentra peor distribuido, como se puede apreciar en la tabla 4.3, donde se aprecia que hay zonas con muy grandes cantidades de tungsteno.

Tabla 4.3 Composición elemental de WMo4/Fe1/Albh.

	O	Al	Fe	Mo	W
Máximo (%)	52.08	49.25	2.94	8.68	39.63
Mínimo (%)	29.61	23.10	0.09	4.72	3.17
Promedio (%)	45.23	41.99	0.62	6.50	5.67

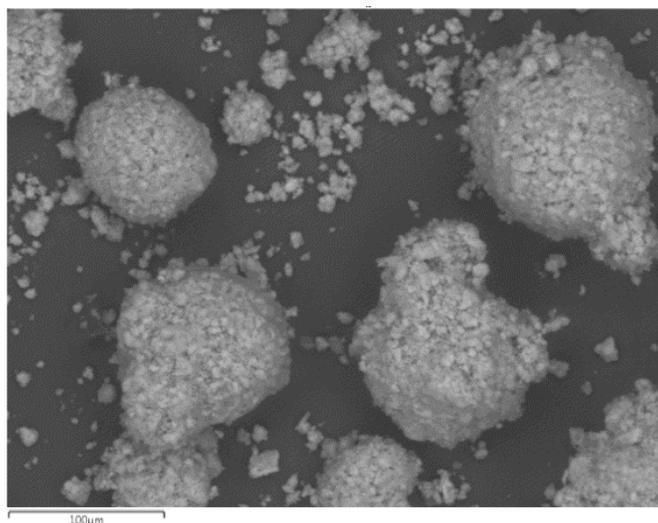


Figura 4.7 Micrografía de WMo4/Albh.

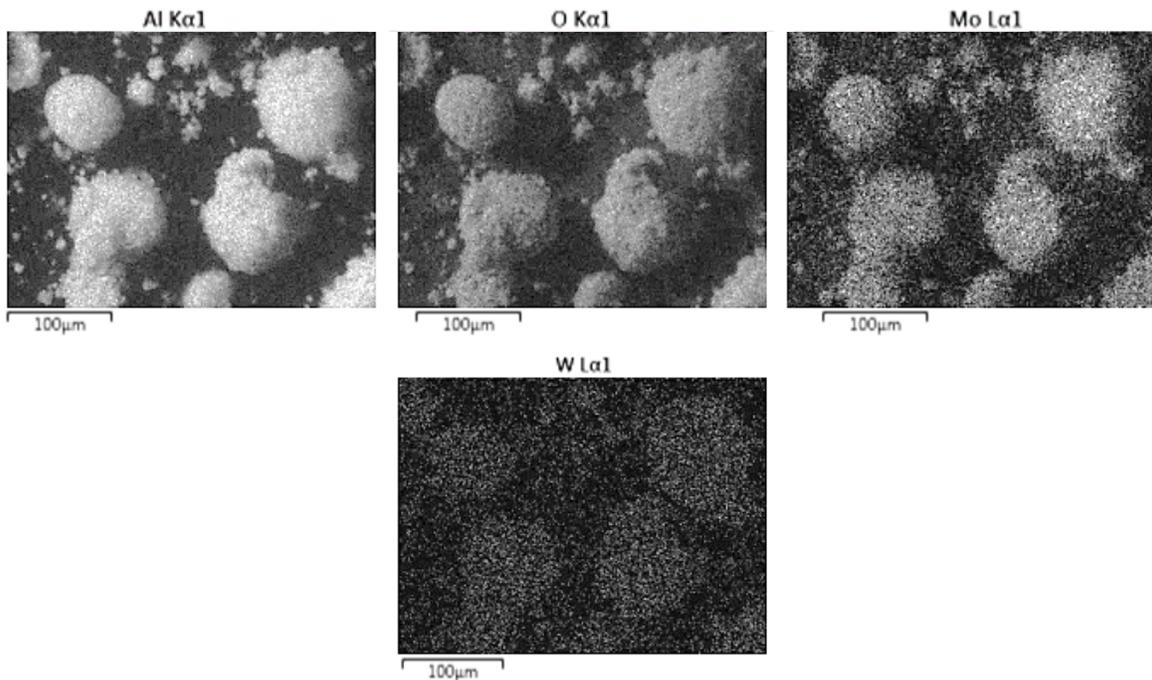


Figura 4.8 Micrografías obtenidas por el análisis elemental (SEM-EDX) de WMo₄/Albh.

En el caso de WMo₄/Albh (figura 4.8) el tungsteno es más apreciable que en el catalizador trimetálico de baja carga (figura 4.6), esto debido a que se encuentra distribuido de una forma más uniforme, sin embargo, sigue siendo el metal peor distribuido en la superficie, como se puede apreciar en la tabla 4.4 A su vez, la cantidad de molibdeno disminuyó con respecto al catalizador trimetálico, este comportamiento también ocurrió en los catalizadores de alta carga y sugiere que la presencia del hierro influye en la forma en la que el molibdeno se distribuye en la superficie del catalizador. Sin embargo, a diferencia de los catalizadores con alta carga, en este caso el efecto es menos apreciable, debido a que la cantidad impregnada de hierro también es menor.

Tabla 4.4 Composición elemental de WMo₄/Albh.

	O	Al	Mo	W
Máximo (%)	53.06	51.39	8.50	17.19
Mínimo (%)	35.42	37.23	2.60	3.46
Promedio (%)	43.81	44.99	5.41	5.80

4.2 Resultados de Reducción a Temperatura Programada (TPR).

En la siguiente sección se presentan los resultados de los termogramas realizados para los catalizadores bimetálicos y trimetálicos. Los TPR ofrecen importante información sobre las especies que conforman la fase activa y cómo los óxidos que la constituyen se reducen conforme aumenta la temperatura.

En las figuras 4.9 y 4.10 se muestran los termogramas obtenidos de los catalizadores. Como se puede apreciar en el caso de los catalizadores trimetálicos la respuesta obtenida en el TPR es mayor en todo momento a la de los bimetálicos.

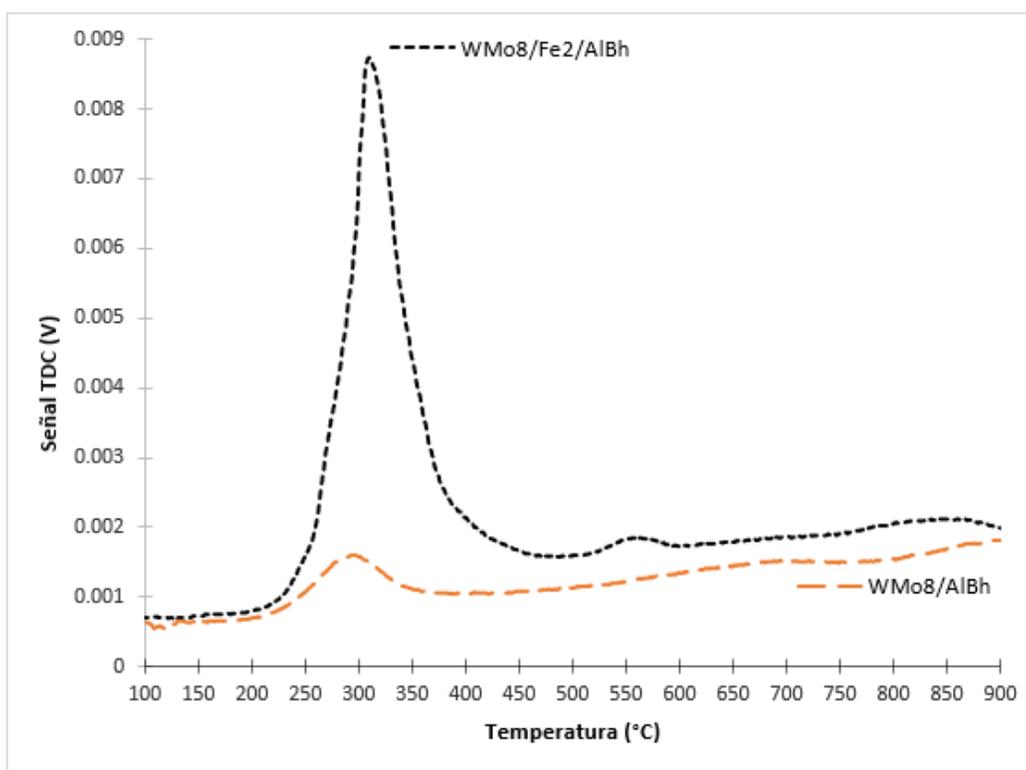


Figura 4.9 Termogramas de catalizadores con alta carga de W y Mo.

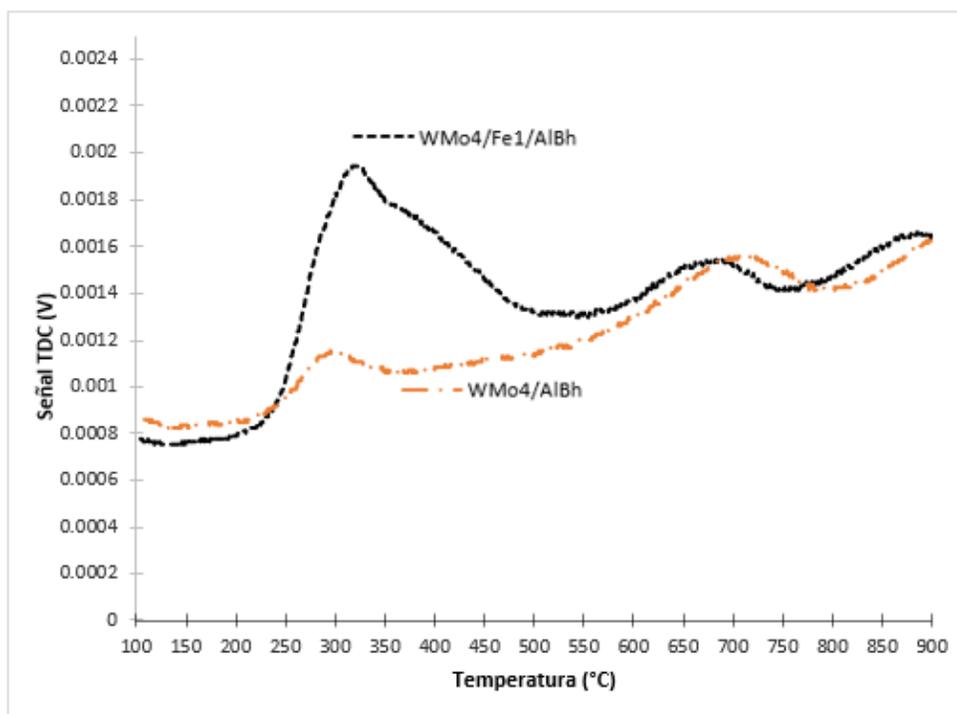


Figura 4.10 Termogramas de catalizadores con baja carga de W y Mo.

Cada termograma presenta picos, los cuales indican los intervalos de temperatura donde las especies se reducen. Los TPR fueron delimitados en tres diferentes regiones, con el fin de facilitar su análisis y comprensión.

Las reducciones que se llevan a cabo en la primera región (temperaturas menores a los 450 °C) son las del Mo^{6+} octaédrico a Mo^{4+} (Scheffer., 1990). La reducción de esta especie puede apreciarse claramente en los primeros picos de los catalizadores bimetalicos (figuras 4.9 y 4.10), con una temperatura máxima (T_{max}) cerca de los 300 °C.

En el caso de los catalizadores trimetalicos, se puede apreciar que sus primeros picos son considerablemente mayores a los de los bimetalicos, y estos presentan una T_{max} cercana a los 315 °C. La diferencia de tamaño existente entre estos y los trimetalicos puede atribuirse a las especies de hierro presentes en estos catalizadores, las cuales en su mayoría se reducen en rangos de temperatura entre los 250 y 450 °C (Zielinsky., 2010; Wimmers., 1986).

En la segunda región (450- 750 °C), se puede apreciar (figura 4.9) que en el caso del catalizador bimetalico de alta carga no se aprecian picos que representen la reducción de alguna especie, sin embargo en el trimetalico existe un pico con una T_{max} cerca de los 550 °C. Por otra parte, los catalizadores de baja carga si presentan picos en esta región (figura 4.10). En el caso del catalizador trimetalico se presenta uno con una T_{max} cercana a los 680 °C, mientras que el catalizador bimetalico tiene un pico con T_{max} próximo a los 700°C. Para esta región se consideró que ocurren reducciones de especies de molibdeno (Brito., 1986)., en este caso de Mo⁶⁺ tetraédrico a Mo⁴⁺, así como la reducción de Mo⁴⁺ octaédrico a molibdeno elemental.

En la tercera región (temperaturas mayores a los 750 °C) se reducen la mayoría de las especies de tungsteno (López., 2018), así como el molibdeno en coordinación tetraédrica (Regalbuto., 1994). En todos los termogramas (figuras 4.9 y 4.10) se puede apreciar que existen picos en esta sección que no están completos, pues no regresan a la línea base donde empezaron a aparecer, o no llegan a su T_{max}. Esto se debe a que las reducciones que se estaban llevando a cabo en estas temperaturas no terminaron de ocurrir dado que continúan en temperaturas superiores a los 900°C. La reducción no continuó debido a que a mayores temperaturas se compromete el funcionamiento del equipo, así como la estructura del reactor utilizado para estos análisis. Para esta región se consideró que en estos rangos de temperatura ocurren las reducciones de todas las especies de tungsteno (López., 2018).

A partir de las figuras 4.9 y 4.10, es posible determinar el hidrógeno que reaccionó en cada uno de los picos delimitados en los gráficos. Para determinar estas cantidades se realizó el TPR, de una cantidad conocida de óxido de plata. Conociendo esto se obtiene un factor de reducción con el cual, mediante el área bajo la curva respectiva de cada pico se puede obtener el hidrógeno consumido en cada uno. Este procedimiento se describe a profundidad en el Apéndice 2 del presente escrito.

En la tabla 4.5 se muestra la cantidad total de hidrógeno consumido en cada TPR de cada catalizador, se puede apreciar que el que consumió mayor cantidad de hidrógeno fue WMo8/Fe2/Alh. Esto es en parte debido a que los óxidos de hierro también se reducen en el proceso. Sin embargo, las diferencias entre los termogramas también sugieren que el hierro propicia la reducción de otras especies de tungsteno y molibdeno aun cuando las especies de hierro ya se redujeron.

Este comportamiento puede deberse a que las cantidades de tungsteno y molibdeno presentes en la superficie del catalizador aumentan en presencia de hierro en el soporte. Los resultados obtenidos en la microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) muestran que las cantidades de molibdeno y tungsteno en la superficie de los catalizadores trimetálicos (tablas 4.1 y 4.3) son mayores a las de los bimetálicos (tablas 4.2 y 4.4). También podría deberse a la posible formación de otras especies como ferrimolibdita (Del Río., 2007), la cual quizás sea más reactiva en este sistema que otras especies de molibdeno sin hierro.

Tabla 4.5 Hidrógeno consumido en cada TPR (mmol).

Catalizador	mmol H ₂
MoW8/Fe2/Al	1.235
MoW8/Al	0.515
MoW4/Fe1/Al	0.532
MoW4/Al	0.354

Una vez determinadas las cantidades de hidrógeno consumidas en cada TPR, debido a que se conocen las reacciones involucradas en el proceso y mediante las estequiometrías de reacción se puede determinar la cantidad presente de cada uno de los metales que conforman los catalizadores sintetizados (tabla 4.6).

Tanto las reducciones a temperatura programada como las microscopías electrónicas de barrido sirvieron para conocer las composiciones de los catalizadores, los resultados de ambas pruebas de caracterización son mostrados en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Composición elemental de catalizadores.

Catalizador	Composición Teórica (%)			Composición SEM (%)			Composición TPR (%)		
	Fe	Mo	W	Fe	Mo	W	Fe	Mo	W
MoW8/Fe2/Al	2.000	8.000	8.000	2.020	13.850	7.370	3.123	8.323	6.871
MoW8/Al	-	8.000	8.000	-	8.400	6.930	-	6.914	5.616
MoW4/Fe1/Al	1.000	4.000	4.000	0.620	6.500	5.670	0.846	4.682	3.633
MoW4/Al	-	4.000	4.000	-	5.410	5.800	-	4.219	3.871

Como se puede apreciar existen diferencias en las composiciones de los catalizadores reportadas por ambas pruebas, estas diferencias se explican mediante sus limitaciones. En el caso de la prueba SEM- EDX, el análisis solo se realiza a la superficie del catalizador mostrada en la micrografía tomada por el microscopio, por lo que no se analiza toda su superficie. Por otra parte, ya que el TPR se lleva a cabo en un reactor en forma de U con flujo continuo, prácticamente toda la superficie del catalizador se ve involucrada en esta reacción. Sin embargo, el TPR se ve limitado durante el análisis de los termogramas, pues, como se describe en esta sección, estos fueron simplificados para facilitar su análisis y comprensión.

4.3 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX).

Con el fin de tener una referencia de W y Mo sobre alúmina, se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX) al catalizador WMo8/Fe2/Albh (figura 4.11). Donde se reportan dos especies, la alúmina, que a su vez presenta dos estructuras diferentes (Al_2O_3 y $\gamma-Al_2O_3$) y el tungsteno soportado sobre la alúmina ($AlWO_3$). Ninguna especie de molibdeno o hierro aparece en el análisis de este catalizador, lo cual puede ser atribuido a la formación de pequeños cristales (invisibles a DRX) y/o a una alta dispersión de sus fases.

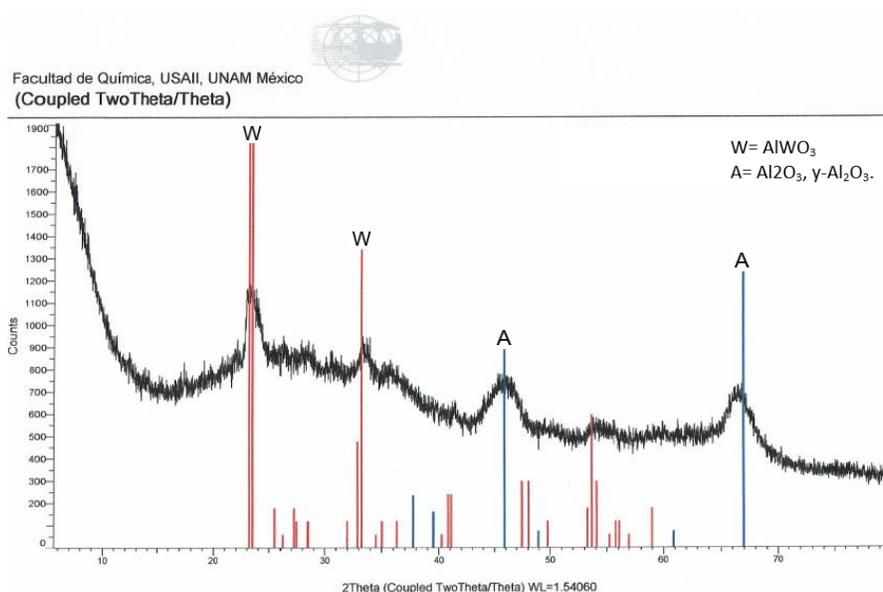


Figura 4.11 Análisis de rayos X (DRX) de WMo8/Fe2/Alb.

4.4 Resultados de pruebas de actividad catalítica (2 fases).

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de actividad a 2 fases realizadas a los catalizadores bimetálicos y trimetálicos. Los resultados de estas pruebas están divididos en dos secciones. En la primera sección (sección 4.4.1) se discuten los resultados de las yodometrías realizadas durante las pruebas de actividad, las cuales tienen como objetivo monitorear la concentración de peróxido de hidrógeno. En la segunda sección (sección 4.4.2) se muestran los resultados obtenidos por la cromatografía de gases que tienen como fin determinar el avance de la reacción y la actividad que presenta cada uno de los catalizadores.

4.4.1 Resultados de Yodometrías.

Tomando alícuotas del reactor a los diferentes tiempos de reacción y realizando una yodometría a cada muestra, fue posible construir las figuras 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15. Con la cual se obtiene la relación existente entre el oxígeno proveniente del peróxido de hidrógeno y el azufre remanente del DBT, MDBT y DMDBT a los diferentes

tiempos. Cada gráfico muestra cómo con el paso del tiempo la relación oxígeno/azufre va disminuyendo, esto verifica que el peróxido en el sistema reactante se está descomponiendo y/o reaccionando con los compuestos organoazufrados presentes. Para asegurarse que siempre hubiera peróxido en exceso para propiciar la reacción cada que la relación O/S se acercara a un valor de dos, eran agregados 0.5 ml de H₂O₂, con lo que la relación O/S se incrementaba drásticamente.

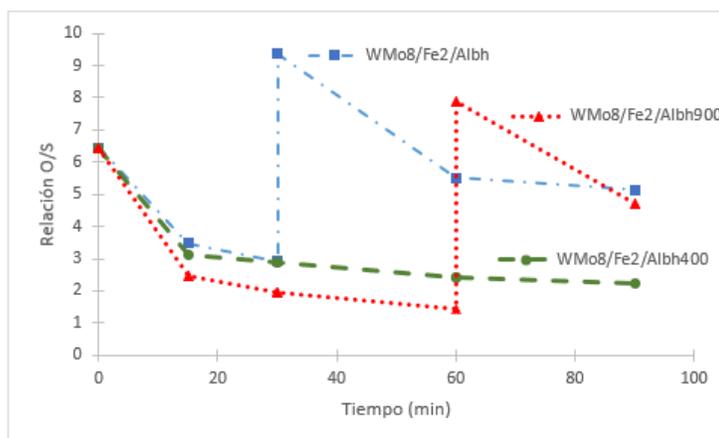


Figura 4.12 Relación de oxígeno/azufre presente utilizando WMo8/Fe2/Albh.

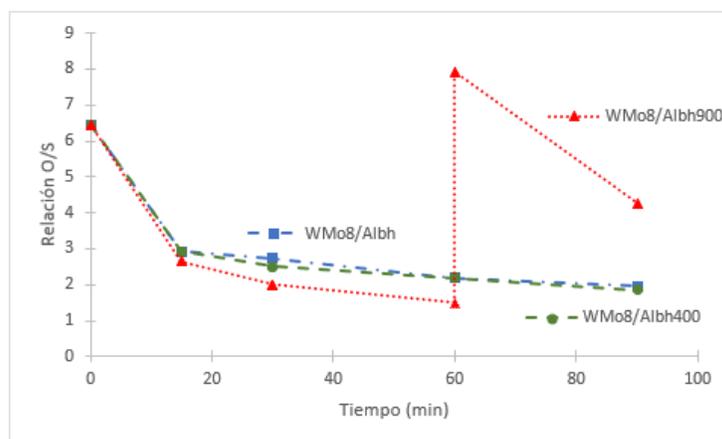


Figura 4.13 Relación de oxígeno/azufre presente utilizando WMo8/Albh.

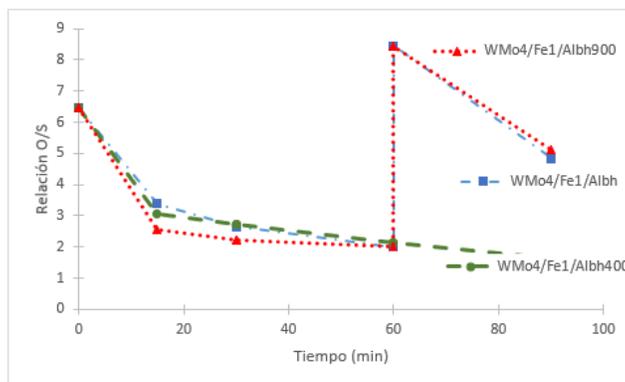


Figura 4.14 Relación de oxígeno/azufre presente utilizando WMo4/Fe1/Albh.

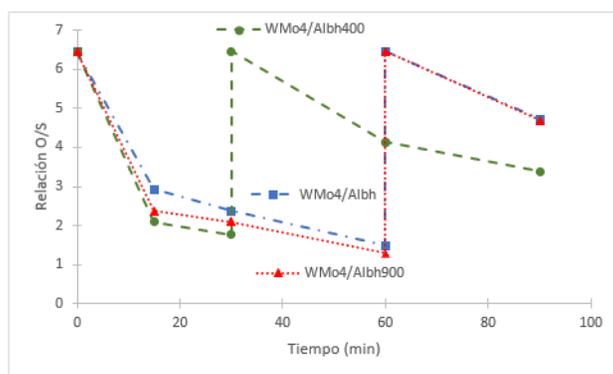


Figura 4.15 Relación de oxígeno/azufre presente utilizando WMo4/Albh.

Comparando las figuras 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15 podemos observar que los dos catalizadores que generan una mayor descomposición de peróxido de hidrógeno son WMo4/Albh400 y WMo4/Albh900, puesto que el primero llega a una relación O/S menor a 2 al minuto 30 de reacción. Mientras que el resto, en ese mismo tiempo presenta una relación mayor a la de estos dos catalizadores. Una mayor cantidad de consumo de peróxido sugiere que los catalizadores con menor relación O/S son los más activos. Sin embargo, esto no es necesariamente cierto, si bien los catalizadores más activos presentan un elevado consumo de peróxido, ni WMo4/Albh400 o WMo4/Albh900 forman parte de estos catalizadores. Además, los catalizadores con baja carga, que en general registraron un consumo mayor a los de alta, no presentaron mayores actividades (sección 4.4.2).

4.4.2 Resultados de análisis cromatográfico.

Como se mencionó en la sección 3.3.2 es importante realizar la cromatografía de gases a cada tiempo de reacción de cada corrida, con el fin de conocer como fue el avance de reacción. Dado que mediante esta técnica es posible determinar las constantes de actividad de los diferentes catalizadores sintetizados.

Debido a que todos los catalizadores mostraron comportamientos similares entre ellos, sólo se reportan los resultados más importantes de las pruebas de actividad en las figuras 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19. Es importante mencionar que los gráficos fueron construidos estimando el valor de las constantes cinéticas a partir de los datos de conversión de reactivos (k_a) y la producción de sulfonas (k_s). Estas constantes son buenas aproximaciones, puesto que representan a la mayoría de los puntos obtenidos experimentalmente.

En la gran mayoría de las corridas, al final de los 90 minutos de reacción la conversión para los tres reactivos, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT a sus respectivas sulfonas es de prácticamente el 100%. El catalizador con mayor actividad fue WMo8/Fe2/Albh900 (figura 4.16), con conversiones de los tres reactivos a sus productos de casi el 100% en los primeros 30 minutos de reacción, ningún otro de los catalizadores analizados logró dichos porcentajes tan rápidamente.

Otro catalizador que llama la atención es WMo8/Albh (figura 4.18), puesto que al repetir el análisis cromatográfico 12 horas después, y procesar los datos obtenidos, se obtienen unas gráficas muy diferentes a las originales (figura 4.17), pero similar a las obtenidas por WMo8/Fe2/Albh900 (figura 4.16), logrando prácticamente terminar la reacción a los 30 min de haber comenzado. Existe la posibilidad de que remanentes del catalizador se quedaran en la alícuota de esta muestra, y que continuaran la reacción, si este es el caso, las 12 horas transcurridas entre la primera medida y la repetición debieron ser suficientes, para que el equilibrio de reacción se desplazara, aumentando los niveles de DBTs convertidos en sulfonas. En el caso de los catalizadores de baja carga, en general resultaron menos activos que los catalizadores con alta carga, su catalizador más activo fue

WMo₄/Fe₁/Albh900, que presentó conversiones en los tres reactivos de prácticamente el 100% antes de los 60 minutos de reacción (figura 4.19).

Con respecto a los gráficos de producción generados para cada catalizador, se puede apreciar que, a diferencia de los de conversión, en ninguno de los gráficos se genera una producción del 100%, aun cuando las de conversión sugieren que al terminar el tiempo de reacción todos los DBTs se han transformado a sus respectivas sulfonas. Existe la posibilidad que una fracción considerable de las sulfonas producidas se hayan adsorbido en las superficies de los catalizadores, por lo que al momento de obtener los gráficos de producción estos no corresponden con los comportamientos mostrados en los de conversión. A su vez, el comportamiento mostrado en todos los gráficos de producción es opuesto al que se aprecia en los de conversión, en este caso el 4,6-DMDBT es el compuesto que presenta mayores niveles de producción que las otras dos sulfonas, mientras que el DBT presenta la menor. Si la adsorción de los productos en los catalizadores ocurre, esto significa que sus superficies tienen una mayor afinidad por retener el DBT y una menor por el 4,6-DMDBT.

Como en el caso de la conversión, la repetición del análisis cromatográfico para el catalizador WMo₈/Albh y sus respectivas gráficas, presenta resultados muy diferentes a los obtenidos por la cromatografía original del catalizador realizada 12 horas antes. En la repetición la producción aumentó (Figura 4.18) con respecto al análisis original (Figura 4.17).

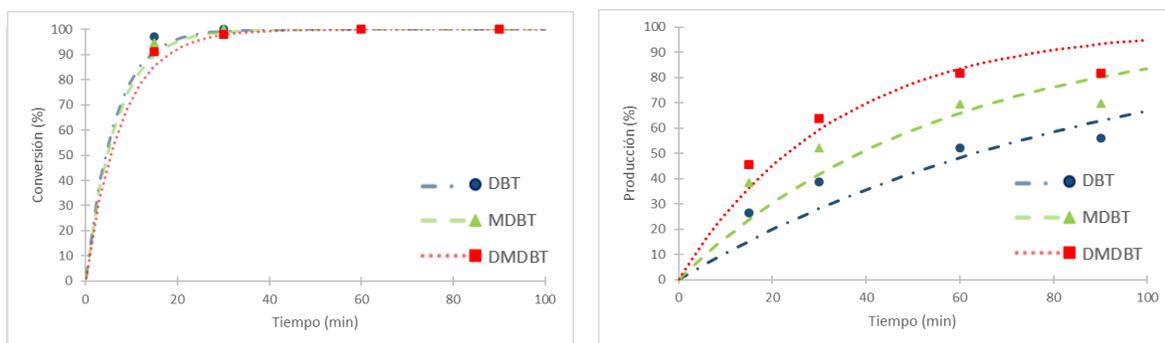


Figura 4.16 Conversión de DBTs (izquierda) y producción de sulfonas (derecha) con respecto al tiempo para WMo₈/Fe₂/Albh900.

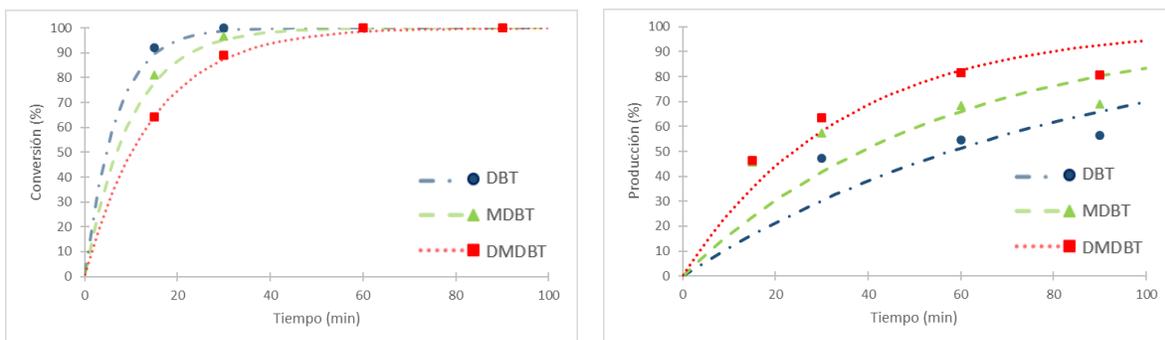


Figura 4.17 Conversión de DBTs (izquierda) y producción de sulfonas (derecha) con respecto al tiempo para WMo8/Albh.

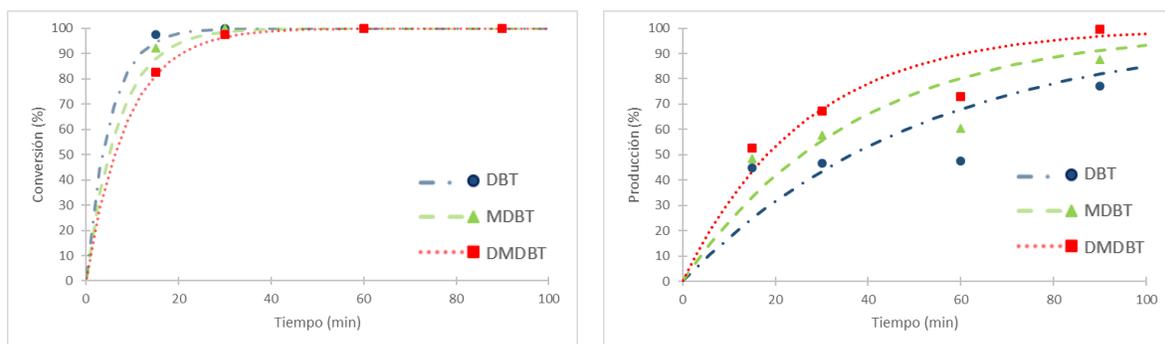


Figura 4.18 Conversión de DBTs (izquierda) y producción de sulfonas (derecha) con respecto al tiempo para WMo8/Albh (Repetición).

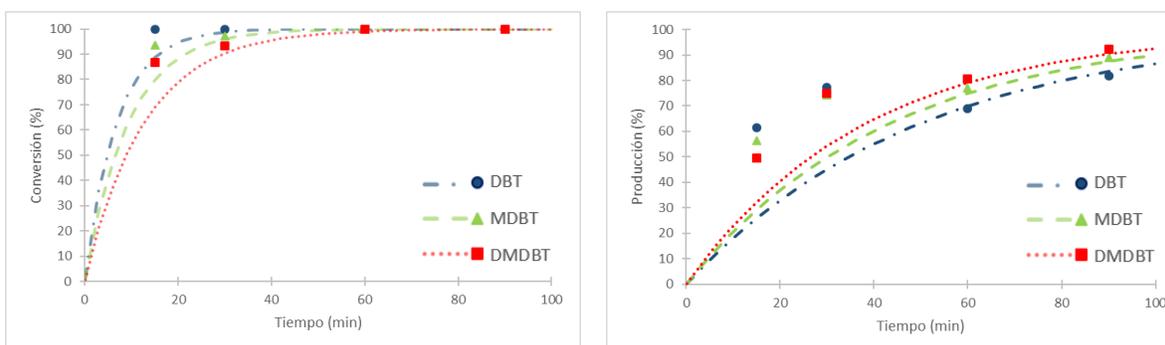


Figura 4.19 Conversión de DBTs (izquierda) y producción de sulfonas (derecha) con respecto al tiempo para WMo4/Fe1/Albh900.

De los resultados de conversión y producción de sulfonas en función del tiempo, se obtuvieron los coeficientes cinéticos de pseudo primer orden que mejor ajustan los gráficos previamente mostrados. Se compararon las k_a 's y las k_s 's de cada catalizador, para determinar cómo es que se comportan en cada una de las tres reacciones que se llevan a cabo. A continuación, se muestran las constantes cinéticas de los catalizadores trimetálicos (tabla 4.7 y 4.8) y bimetálicos (tabla 4.9 y 4.10) estudiados. Los catalizadores que presentan los mayores valores de las constantes cinéticas son WMo8/Fe2/Albh900 y WMo4/Fe1/Albh900 de los catalizadores trimetálicos, y en los bimetálicos WMo8/Albh900 y WMo8/Albh (Repetición).

Tabla 4.7 Constantes cinéticas de conversión (k_a) y producción (k_s) de WMo8/Fe2/Albh.

Catalizador	Compuesto	k_a (min^{-1})	k_s (min^{-1})
WMo8/Fe2/Albh	DBT	0.086	0.017
	4-MDBT	0.059	0.018
	4,6-DMDBT	0.054	0.019
WMo8/Fe2/Albh400	DBT	0.051	0.014
	4-MDBT	0.049	0.018
	4,6-DMDBT	0.046	0.023
WMo8/Fe2/Albh900	DBT	0.162	0.011
	4-MDBT	0.151	0.018
	4,6-DMDBT	0.128	0.030

Tabla 4.8 Constantes cinéticas de conversión (k_a) y producción (k_s) de WMo4/Fe1/Albh.

Catalizador	Compuesto	K_a (min^{-1})	K_s (min^{-1})
WMo4/Fe1/Albh	DBT	0.090	0.020
	4-MDBT	0.053	0.017
	4,6-DMDBT	0.038	0.013
WMo4/Fe1/Albh (Repetición)	DBT	0.090	0.019
	4-MDBT	0.055	0.020
	4,6-DMDBT	0.038	0.021
WMo4/Fe1/Albh400	DBT	0.059	0.018
	4-MDBT	0.045	0.014
	4,6-DMDBT	0.032	0.011
WMo4/Fe1/Albh900	DBT	0.146	0.020
	4-MDBT	0.107	0.023
	4,6-DMDBT	0.078	0.026

Tabla 4.9 Constantes cinéticas de conversión (k_a) y producción (k_s) de WMo8/Albh.

Catalizador	Compuesto	K_a (min^{-1})	K_s (min^{-1})
WMo8/Albh	DBT	0.150	0.012
	4-MDBT	0.101	0.018
	4,6-DMDBT	0.069	0.029
WMo8/Albh (Repetición)	DBT	0.196	0.019
	4-MDBT	0.141	0.027
	4,6-DMDBT	0.112	0.038
WMo8/Albh400	DBT	0.093	0.008
	4-MDBT	0.064	0.012
	4,6-DMDBT	0.051	0.018
WMo8/Albh400 (Repetición)	DBT	0.111	0.020
	4-MDBT	0.074	0.024
	4,6-DMDBT	0.057	0.027
WMo8/Albh900	DBT	0.145	0.009
	4-MDBT	0.107	0.013
	4,6-DMDBT	0.075	0.020

Tabla 4.10 Constantes cinéticas de conversión (k_a) y producción (k_s) de WMo4/Albh.

Catalizador	Compuesto	k_a (min^{-1})	k_s (min^{-1})
WMo4/Albh	DBT	0.067	0.025
	4-MDBT	0.041	0.021
	4,6-DMDBT	0.024	0.017
WMo4/Albh400	DBT	0.058	0.020
	4-MDBT	0.033	0.017
	4,6-DMDBT	0.019	0.013
WMo4/Albh900	DBT	0.090	0.027
	4-MDBT	0.076	0.030
	4,6-DMDBT	0.042	0.031

Los resultados mostrados en las tablas 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 de nuevo confirman que los niveles de conversión mostrados en todas las pruebas de actividad son mayores que los de producción, y que es muy probable que ocurra un fenómeno de adsorción en todos los catalizadores. Será necesario realizar pruebas de adsorción en los catalizadores para verificar esta hipótesis. Los catalizadores más activos (mayor conversión) fueron: WMo8/Fe2/Albh900, WMo4/Fe1/Albh900 y WMo8/Albh900. Este resultado indica que es conveniente reducir a 900 °C los catalizadores para que muestren mejores rendimientos y actividad, y que además el hierro funciona como una especie de promotor para aumentar la actividad del catalizador.

Por otra parte, los que mostraron una mayor producción fueron: WMo4/Albh900 y WMo4/Fe1/Albh900. Esto sugiere que los catalizadores con baja carga son menos propensos a adsorber compuestos involucrados en la reacción, siendo este un fenómeno que se presentó en todos los catalizadores.

4.5 Resultados de pruebas de actividad catalítica (3 fases).

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de actividad a 3 fases. A diferencia de las pruebas a 2 fases estas fueron realizadas solamente en cuatro catalizadores, los cuales fueron los más activos en las pruebas anteriores.

Estas pruebas utilizaban una mezcla reactiva con los DBTs disueltos en decano y el acetonitrilo funcionaba como un disolvente, el cual se encarga de retirar los DBTs del decano. Una vez que estos eran removidos la reacción procedía igual que en las pruebas de actividad a 2 fases. De igual manera, también se realizaron las técnicas de análisis de yodometría (sección 4.5.1) y cromatografía de gases (sección 4.5.2) durante la prueba de actividad y posteriormente mediante los resultados obtenidos se determinaron las actividades de cada uno de los catalizadores.

4.5.1 Resultados de Yodometrías.

Las Yodometrías realizadas durante las pruebas de actividad a tres fases se muestran en la figura 4.20. Como se puede observar, el consumo de peróxido en WMo8/Fe2/Albh900 es considerablemente mayor al de los otros catalizadores, llegando a una relación O/S menor a 2 en los primeros 30 minutos de reacción. Debido a este elevado consumo de peróxido fue necesario agregar peróxido para mantener el exceso de agente oxidante en el minuto 30 de reacción, el consumo de peróxido continuó siendo elevado hasta el minuto 60, momento donde el cambio en esta relación empezó a ser menos radical. Por otro lado, en los otros tres catalizadores la cantidad de peróxido en el sistema se redujo drásticamente sólo en los primeros 15 minutos de reacción, posteriormente el cambio en esta relación fue menos radical. El catalizador WMo8/Fe2/Albh900 fue el que presentó mejor desempeño en esta prueba de actividad (sección 4.5.2), por lo que en este caso coincide que el catalizador que registró un mayor consumo de peróxido fue el más activo. Este comportamiento es contrario al observado en las pruebas de actividad a 2 fases (sección 4.4.1), donde los catalizadores que presentaron mayor consumo de peróxido no fueron los más activos, sin embargo, de nuevo los catalizadores más activos presentan un alto consumo de peróxido. Las variaciones en el consumo de H₂O₂ de nuevo se pueden atribuir a factores como alteraciones en el sistema durante la prueba o a la posible descomposición térmica del peróxido, la cual podría ocurrir dadas las condiciones de temperatura a la que opera el reactor.

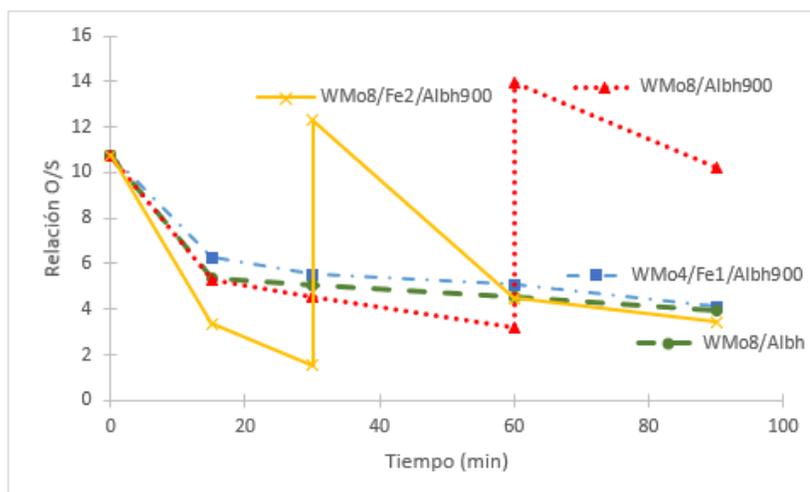


Figura 4.20 Relación de oxígeno/azufre presente en pruebas de actividad a 3 fases.

4.5.2 Resultados de análisis cromatográfico.

A diferencia de las pruebas de actividad a 2 fases, en este caso se utilizan tres gráficos para monitorear el avance de reacción. El primero es la remoción de los DBTs de la fase decano al acetonitrilo, el segundo es la extracción, que consiste en los DBTs sin reaccionar presentes en el acetonitrilo en cierto tiempo de reacción, y por último la producción de sulfonas.

En las figuras 4.21, 4.22 y 4.23 se muestran los análisis cromatográficos de WMo8/Fe2/Albh900, el catalizador más activo (figura 4.21), de WMo4/Fe1/Albh900 (figura 4.22) y de WMo8/Albh900, el menos activo (Figura 4.23). En todas las pruebas se consiguió remover la gran mayoría de los DBTs de la fase decano al final de los 90 minutos de reacción. Sin embargo, los catalizadores WMo4/Fe1/Albh900 y WMo8/Albh900 mostraron problemas para remover el 4,6-DMDBT de la fase decano, en ambos casos la remoción de este compuesto al final del tiempo de reacción se encuentra por debajo del 90% (figuras 4.22 y 4.23), mientras que WMo8/Fe2/Albh900 en el mismo tiempo de reacción consigue remociones de prácticamente el 100% en los tres compuestos azufrados (figura 4.21). En el caso de estas pruebas de actividad la producción de sulfonas en los tres catalizadores presenta una mejoría comparada con lo obtenido en las pruebas

a 2 fases, un ejemplo de esto es lo obtenido en la prueba de actividad de WMo₄/Fe₁/Alb_h900 (figura 4.22), donde al final del tiempo de reacción la producción de las tres sulfonas es de prácticamente el 100% para los tres compuestos. Algo que llama la atención respecto a la producción es que el comportamiento de los gráficos es inverso a lo observado en las pruebas a 2 fases, pues en este caso el DBT presenta los mayores niveles de producción, mientras que 4,6-DMDBT presenta los menores. Considerando estos dos aspectos previamente mencionados es posible que la presencia del decano o menor presencia de acetonitrilo pueda tener efecto en la adsorción de los DBT's por parte de los catalizadores. Por último, los gráficos de extracción de los tres catalizadores presentan una conducta similar entre ellos, presentando cierta cantidad de DBTs sin reaccionar en la fase acetonitrilo en los primeros tiempos de la prueba de actividad, y posteriormente en los últimos tiempos de reacción mostrando valores del 0% de DBTs en el acetonitrilo. Esta conducta coincide con comportamientos reportados en trabajos donde también se trabaja ODS en 3 fases (Gómez., 2006; Navarro-Amador., 2006).

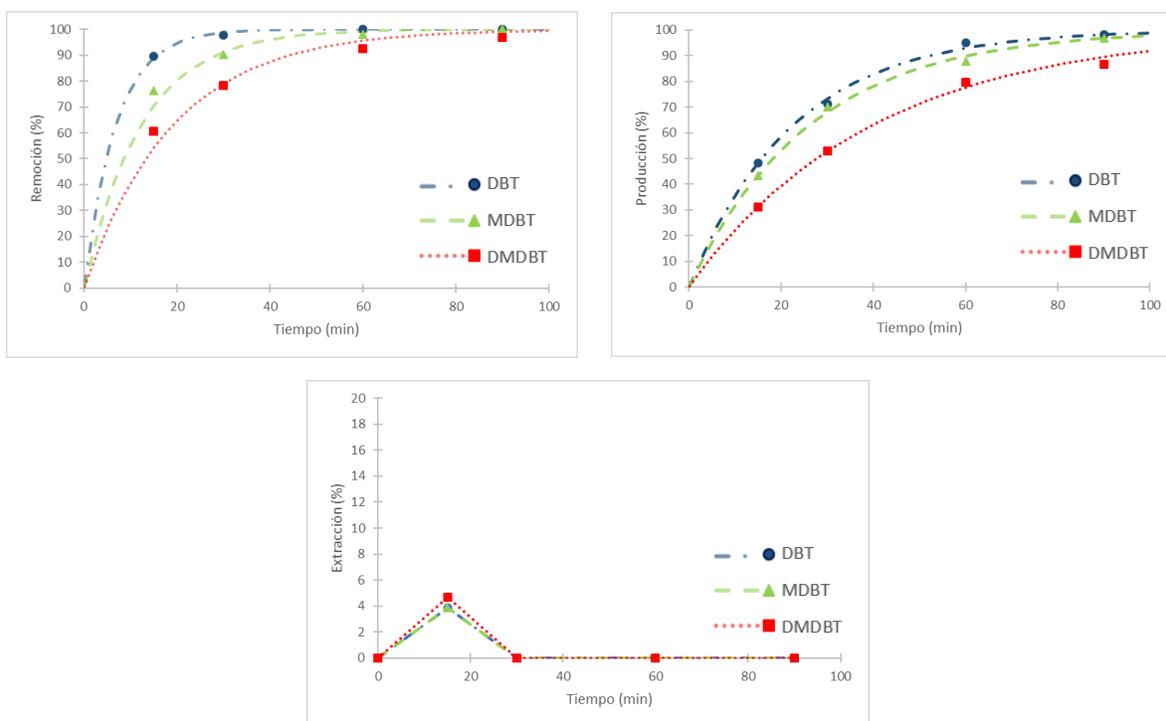


Figura 4.21 Remoción de DBTs (izquierda), producción de sulfonas (derecha) y extracción de DBTs (abajo) con respecto al tiempo para WMo₈/Fe₂/Alb_h900.

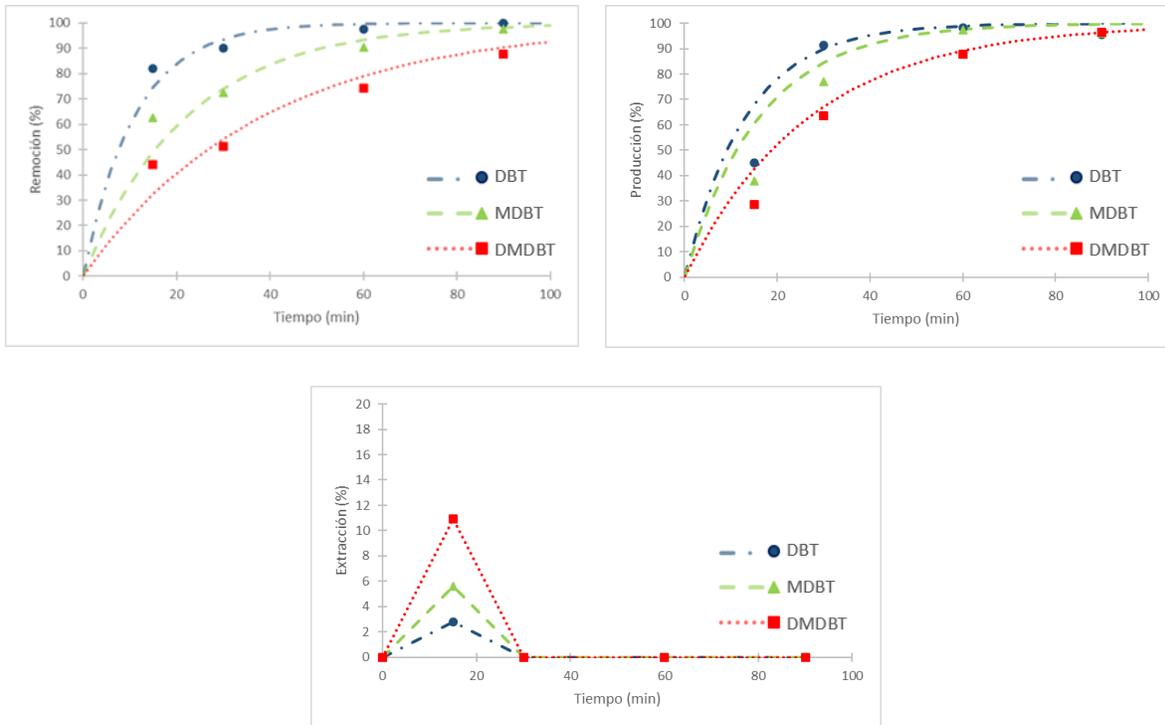


Figura 4.22 Remoción de DBTs (izquierda), producción de sulfonas (derecha) y extracción de DBTs (abajo) con respecto al tiempo para WMo4/Fe1/Albh900.

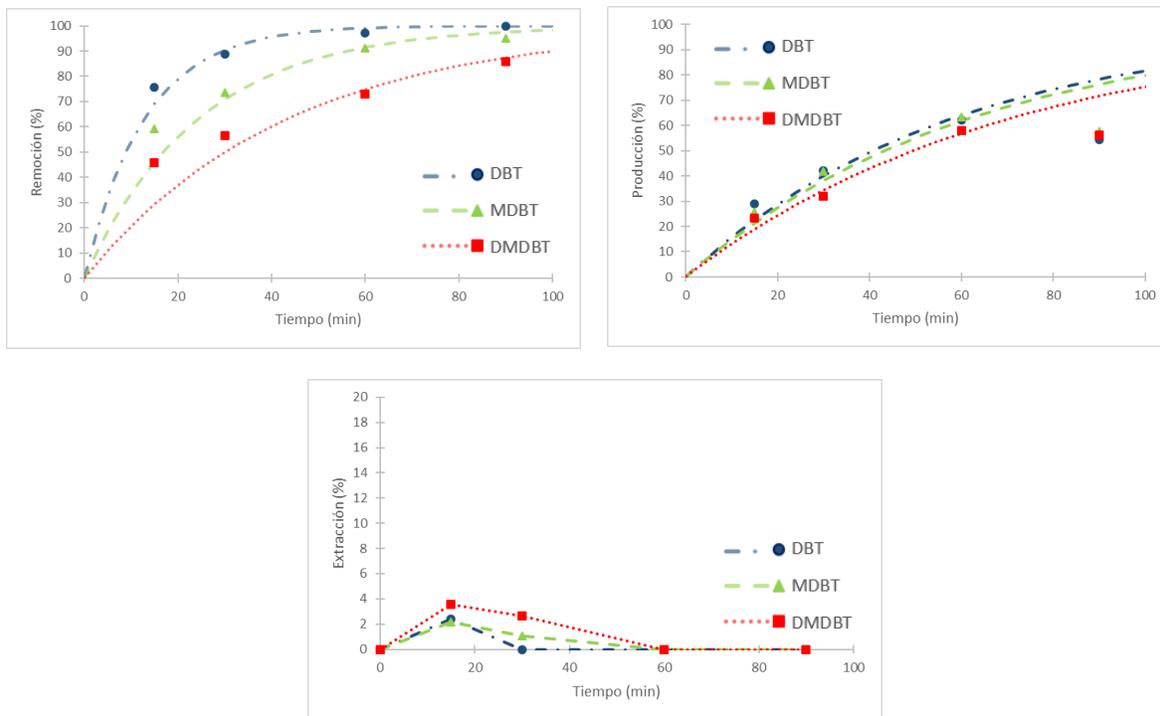


Figura 4.23 Remoción de DBTs (izquierda), producción de sulfonas (derecha) y extracción de DBTs (abajo) con respecto al tiempo para WMo8/Albh900.

De los resultados de remoción y producción de sulfonas en función del tiempo, se obtuvieron los coeficientes cinéticos de remoción (k_a) y producción (k_s) que mejor se ajustan los gráficos obtenidos en el análisis cromatográfico. A continuación, se muestran las constantes cinéticas de los catalizadores utilizados en esta prueba de actividad (tabla 4.11). A partir de los datos obtenidos, se puede observar un decremento en la actividad de los tres catalizadores respecto a las pruebas a 2 fases (tabla 4.7, 4.8 y 4.9), pero en general un incremento en la producción de cada catalizador (k_s). Los resultados sugieren que al tener una tercera fase en el sistema la actividad de los catalizadores disminuye, pero la adsorción que presenta el catalizador también se reduce (excepto en WMo8/Albh900, que mostró valores de k_s relativamente similares en ambas pruebas de actividad). El catalizador que mostró una mayor actividad en las pruebas a tres fases fue WMo8/Fe2/Albh900, mientras que el que obtuvo mejores valores de producción fue WMo4/Fe1/Albh900.

Tabla 4.11 Constantes cinéticas de remoción (k_a) y producción (k_s) de catalizadores en pruebas de actividad a 3 fases.

		k_a	k_s
WMo8/Fe2/Albh900 (3 fases)	DBT	0.147	0.044
	4-MDBT	0.081	0.038
	4,6-DMDBT	0.052	0.025
WMo4/Fe1/Albh900 (3 fases)	DBT	0.091	0.076
	4-MDBT	0.045	0.062
	4,6-DMDBT	0.026	0.037
WMo8/Albh (3 fases)	DBT	0.100	0.043
	4-MDBT	0.064	0.031
	4,6-DMDBT	0.036	0.025
WMo8/Albh900 (3 fases)	DBT	0.078	0.017
	4-MDBT	0.041	0.016
	4,6-DMDBT	0.023	0.014

4.6 Resultados de pruebas de adsorción.

Debido a las diferencias apreciadas entre las conversiones y producciones en todos los catalizadores, se llevaron a cabo pruebas de adsorción con WMo8/Fe2/Albh, ya que este presenta una de las mayores diferencias entre la conversión y producción de sulfonas. Es importante mencionar que la nomenclatura seleccionada para clasificar las muestras indica: el día en el que fueron tomadas (5d o 7d), la temperatura a la que se encontraba la muestra (20 o 60 °C) y si la mezcla contenía los DBTs o la sulfona (D o S respectivamente). A su vez, los resultados de las pruebas son reportados en las proporciones que ocupa cada compuesto en la mezcla analizada, debido a que en todos los casos el disolvente (acetonitrilo) ocupa más del 99% del total de la composición de la mezcla, los resultados son mostrados en forma de porcentajes para facilitar el tratamiento de datos. Para la obtención de los valores de proporciones se utilizaron las áreas obtenidas mediante el análisis cromatográfico de la muestra, aplicando la siguiente fórmula:

$$y_i = \text{Proporción (\%)} = \frac{\text{Área del compuesto } i}{\text{Área total de la mezcla}} * 100$$

Los resultados se muestran en las figuras 4.24 y 4.25 e indican que la superficie del catalizador presenta cierta afinidad a adsorber en su superficie los DBTs (DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT), esto se puede apreciar debido a las diferencias entre las proporciones existentes de cada compuesto con el blanco de la mezcla (MD) y las que se tienen en las muestras tomadas a los 5 y 7 días (figura 4.24). Por otra parte, las diferencias apreciadas entre las muestras se pueden atribuir a variaciones propias del método, excepto en el caso de la muestra tomada en el séptimo día, que se encontraba a una temperatura de 60 °C. En este caso, existe la posibilidad de que se haya evaporado parte del acetonitrilo debido a su bajo punto de ebullición, esto podría explicar el por qué esta muestra presenta un incremento considerable, a comparación del resto, en el valor de proporción reportado para cada uno de los compuestos. Fuera de ese caso, el resto de las muestras presentan valores

relativamente similares entre sí, lo que indica que la adsorción de estos compuestos en el catalizador no es dependiente de la temperatura a la que se encuentre el sistema.

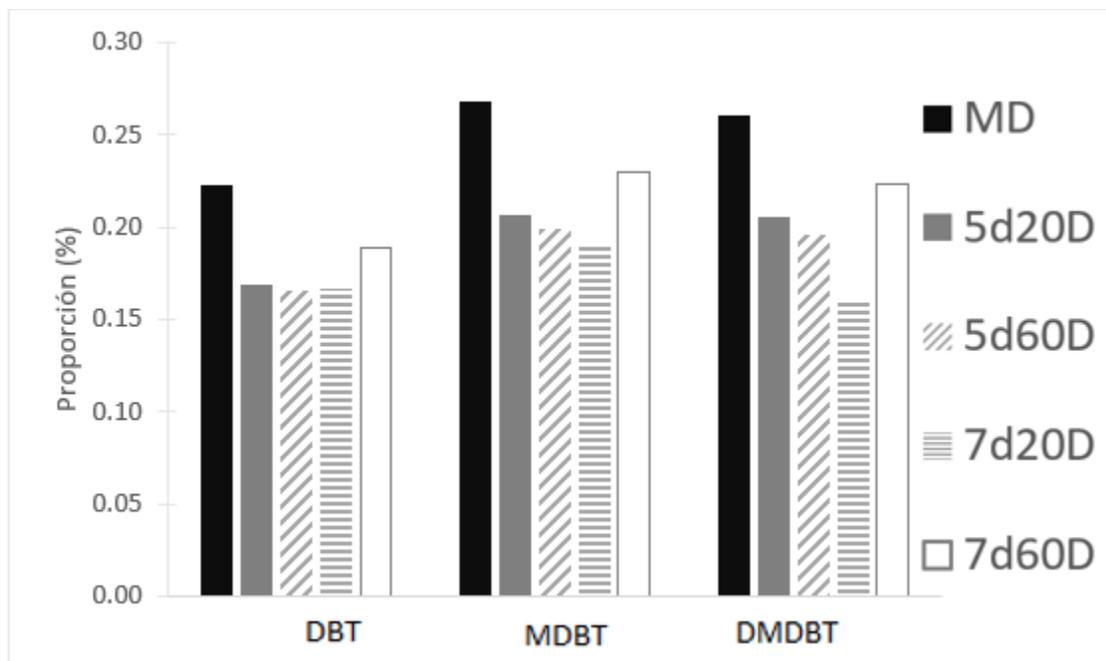


Figura 4.24 Pruebas de adsorción en muestras con DBTs y catalizador.

De forma contraria, se aprecia que en el caso de las muestras que contenían la sulfona (DBTO₂) no existe una diferencia significativa entre las proporciones reportadas por el blanco (MS) y las muestras que contienen catalizador, por lo que se puede decir que la sulfona no se adsorbe en su superficie (figura 4.25). A su vez, ocurre un fenómeno similar con la muestra tomada el séptimo día que se encontraba a 60 °C, en el que el valor reportado es mayor al del resto de las muestras, en este caso incluso al del blanco. Como se explicó anteriormente, existe la posibilidad de que parte del acetonitrilo se haya evaporado, lo que haría que la concentración de la sulfona en la mezcla aumentara, y con esto el valor de la proporción en la que se encuentra en la mezcla.

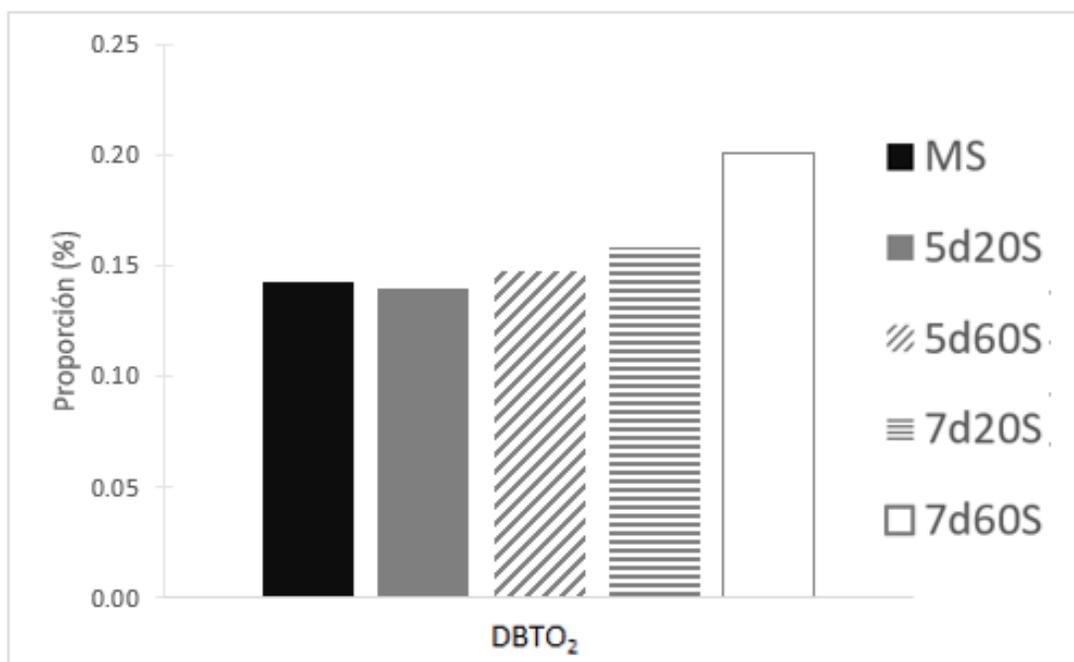


Figura 4.25 Pruebas de adsorción en muestras con DBTO_2 y catalizador.

4.7 Resultados de pruebas de desactivación de catalizadores.

Para la realización de las curvas de calibración de las sulfonas correspondientes a los compuestos MDBT y DMDBT fue necesario realizar una prueba de actividad catalítica adicional con el fin de obtener los mencionados productos. Esta prueba a su vez sirvió para comparar los resultados obtenidos con las pruebas llevadas a cabo anteriormente con WMo8/Fe2/Albh , y determinar cómo es el añejamiento de dicho catalizador. Posteriormente, con el mismo objetivo, también se realizaron pruebas adicionales con WMo8/Albh y con WMo8/Fe2/Albh400 . Los resultados se muestran a continuación en la tabla 4.12, donde se comparan los valores de las constantes cinéticas de conversión y producción de los catalizadores obtenidos durante las pruebas de actividad a 2 fases (agosto 2018). Con los valores obtenidos en pruebas de actividad adicionales realizadas 4 meses después (WMo8/Fe2/Albh) y 8 meses después (WMo8/Albh y WMo8/Fe2/Albh400).

Tabla 4.12 Constantes cinéticas de conversión (k_a) y producción (k_s) de catalizadores para pruebas de desactivación.

		k_a	k_s
WMo8/Fe2/Albh (Agosto 2018)	DBT	0.086	0.017
	4-MDBT	0.059	0.018
	4,6-DMDBT	0.054	0.019
WMo8/Fe2/Albh (Diciembre 2018)	DBT	0.088	0.017
	4-MDBT	0.083	0.015
	4,6-DMDBT	0.073	0.018
WMo8/Albh (Agosto 2018)	DBT	0.150	0.012
	4-MDBT	0.101	0.018
	4,6-DMDBT	0.069	0.029
WMo8/Albh (Abril 2019)	DBT	0.121	0.016
	4-MDBT	0.093	0.018
	4,6-DMDBT	0.079	0.025
WMo8/Fe2/Albh400 (Agosto 2018)	DBT	0.051	0.014
	4-MDBT	0.049	0.018
	4,6-DMDBT	0.046	0.023
WMo8/Fe2/Albh400 (Abril 2019)	DBT	0.089	0.011
	4-MDBT	0.071	0.012
	4,6-DMDBT	0.055	0.016

A partir de los resultados de la tabla 4.12 es posible observar como en el caso de los catalizadores con hierro el fenómeno de desactivación ha tenido poco impacto en las actividades de los catalizadores. Los valores de las constantes de conversión y producción para WMo8/Fe2/Albh se mantuvieron relativamente similares entre las pruebas de actividad realizadas en agosto del 2018 y diciembre de ese año, incluso las constantes de conversión para 4-MDBT y para 4,6-DMDBT aumentaron en las pruebas realizadas en diciembre. En el caso de WMo8/Fe2/Albh400, su actividad incluso aumentó en las pruebas realizadas ocho meses después de las originales, aunque por otro lado los valores de sus constantes de producción mostraron una leve disminución en cuanto a sus valores. De forma contraria, el único catalizador que demostró desactivación fue WMo8/Albh, pues las constantes de actividad obtenidas durante el mes de abril de 2019 presentaron una disminución con respecto a las realizadas en agosto del 2018. Hasta la fecha se desconoce con exactitud los factores que causan que ocurra la desactivación de catalizadores, con

base a los experimentos realizados aquí es posible que el hierro sirva para prevenir que ocurra este fenómeno.

4.8 Resultados de experimentos en catalizadores a base de hierro.

Los resultados de las pruebas de caracterización realizadas a los catalizadores monometálicos a base de hierro se muestran a continuación. Primero se muestran los TPR realizados a catalizadores de sulfato ferroso sobre alúmina y boehmita (sección 4.8.1) que sirvieron para determinar qué especies de hierro se forman durante un TPR. También se discuten los resultados de los espectros UV realizados durante estos TPR (sección 4.8.2). En la sección 4.8.3 se presentan los resultados de las pruebas de actividad catalítica realizadas a los catalizadores de hierro soportados en alúmina comercial, que sirvieron para determinar la actividad que presentaba un catalizador que utiliza hierro como fase activa.

Los resultados de las pruebas de caracterización realizadas a la goethita se muestran en las secciones 4.8.4 (DRX) y 4.8.5 (SEM-EDX). Finalmente, en la sección 4.8.6 se explican los resultados de los espectros UV realizados a disoluciones de especies de hierro en agua, acetonitrilo, y en mezclas obtenidas al final de las pruebas de actividad de los catalizadores de baja carga.

4.8.1 Resultados de reducción a temperatura programada (TPR).

En los TPR realizados a $\text{FeSO}_4/\text{Albh}$ (figura 4.26), se puede apreciar que cuando no ha sido calcinado (s/ Calcinar) solo se aprecia un pico a una temperatura máxima (T_{max}) de 370 °C, el cual debe corresponder a la reducción del Fe^{2+} a hierro elemental, esto debido a que es la única especie de hierro presente en este catalizador. Una vez que se le realizó un TPO se puede observar un segundo pico cerca de los 425 °C, el cual puede atribuirse a la reducción del óxido férrico generado durante el TPO (Wimmers., 1986). Por otra parte, al realizarle una calcinación dinámica a la muestra y posteriormente un TPR (Calc. Din.), se puede apreciar que de nuevo existe un pico que también se encuentra a la temperatura de

370 °C, el cual también se le podría atribuir a la reducción del Fe^{2+} a hierro elemental.

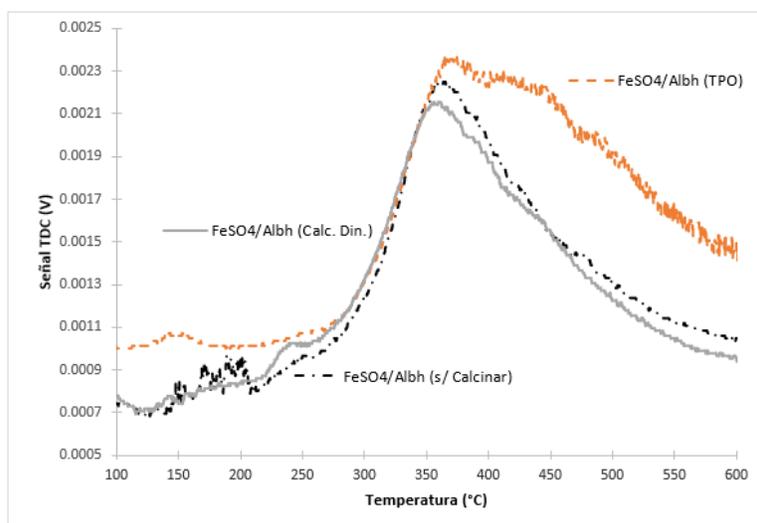


Figura 4.26 TPR de $\text{FeSO}_4/\text{Albh}$ sin calcinar, después de realizar TPO y después de calcinación dinámica.

En el caso del catalizador con soporte de boehmita (figura 4.27) el comportamiento mostrado en los tres TPR realizados resultó ser muy similar a los obtenidos en el catalizador con soporte de alúmina. La muestra sin calcinar (s/ Calcinar) presenta un pico con una T_{max} de 427 °C que de nuevo se atribuye a la reducción de Fe^{2+} a hierro elemental, la muestra del TPO también muestra adicionalmente un segundo pico que corresponde a la reducción de óxido férrico, a una T_{max} de 480 °C. Y la muestra con calcinación dinámica (Calc. Din.) muestra de nuevo un pico que coincide con la T_{max} obtenida en el pico del catalizador sin calcinar. La diferencia que tienen estos TPR con los de los catalizadores con soporte de alúmina es que las temperaturas máximas de los picos se desplazaron a un mayor valor. En el caso de la reducción de Fe^{2+} su T_{max} se encuentra en los 427 °C, a diferencia de los 370 °C obtenidos en el catalizador con soporte de alúmina, el mismo efecto se puede apreciar en el segundo pico del catalizador con TPO, donde la T_{max} se desplaza de los 425 °C a los 480 °C. Este desplazamiento sugiere que la forma en la que se vaya a distribuir el hierro en la superficie depende del soporte del catalizador.

La interacción que tiene el hierro con la alúmina parece ser menor que con la boehmita, dado que sus temperaturas de reducción son menores, lo que sugiere que está mejor disperso en la superficie del soporte y por tanto resulta más sencillo reducirlo. Los desplazamientos previamente descritos y las diferencias entre las Tmax de cada uno pueden observarse en las figuras 4.28, 4.29 y 4.30.

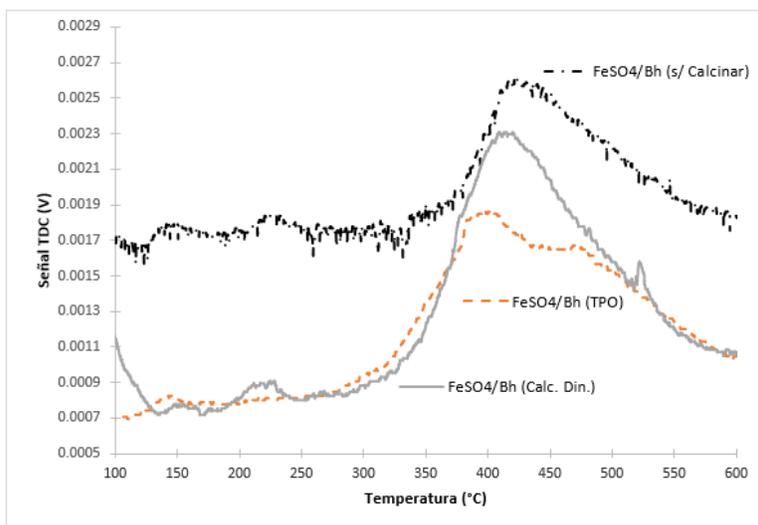


Figura 4.27 TPR de FeSO₄/Bh sin calcinar, después de realizar TPO y después de calcinación dinámica.

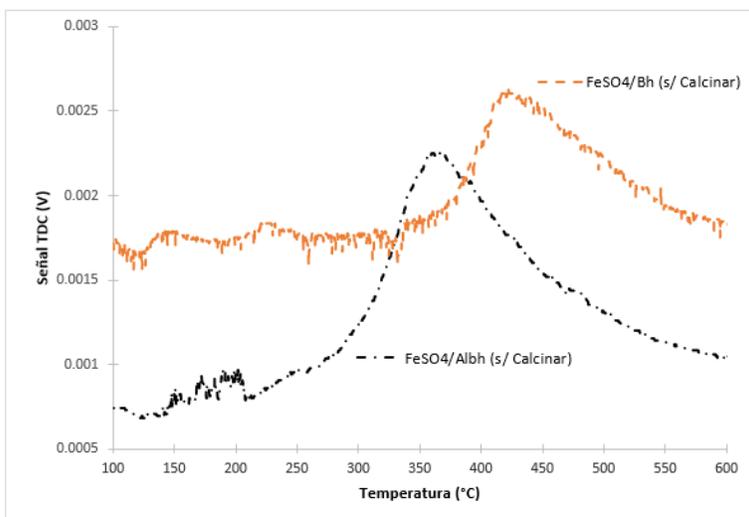


Figura 4.28 TPR de FeSO₄/Alb y FeSO₄/Bh sin calcinar.

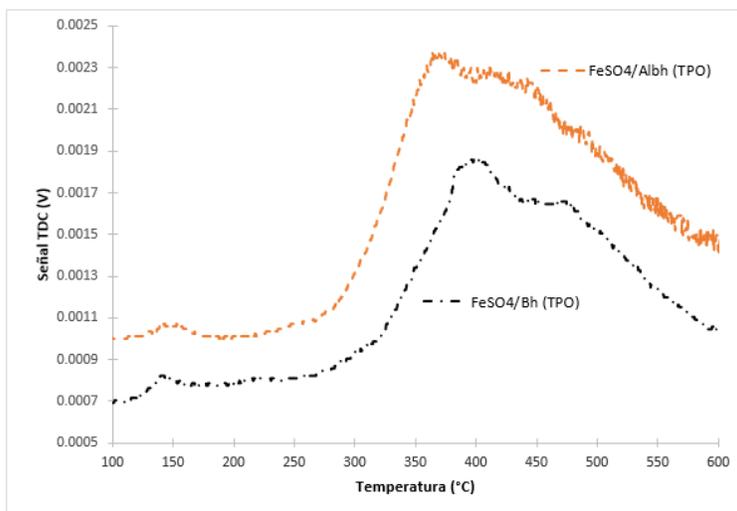


Figura 4.29 TPR de FeSO₄/Albh y FeSO₄/Bh después de realizar TPO.

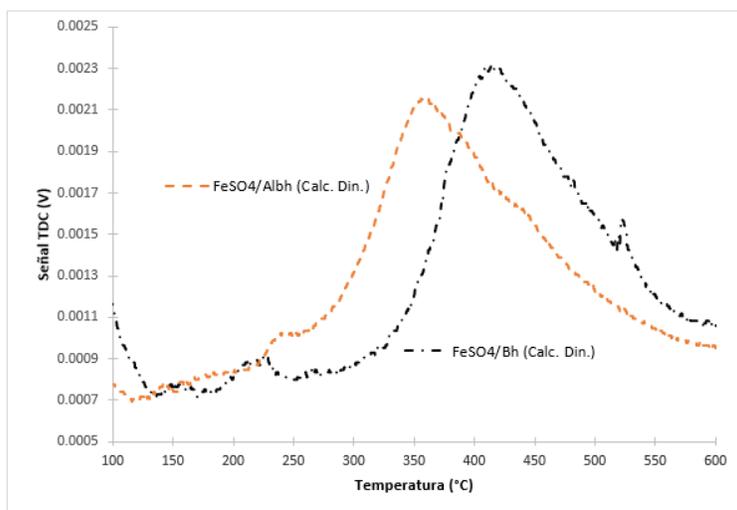


Figura 4.30 TPR de FeSO₄/Albh y FeSO₄/Bh después de calcinación dinámica.

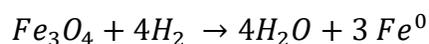
Una vez concluidos todos los análisis TPR programados para estos catalizadores, se procedió a determinar la cantidad de hidrógeno consumido en cada uno de los picos obtenidos. El proceso mediante el cual se llevó a cabo este análisis fue similar al utilizado en los catalizadores bimetálicos y trimetálicos (Apéndice 2). En la tabla 4.13 se muestra la cantidad de hidrógeno que consumió cada catalizador en el transcurso de estas pruebas. En estos resultados se observa que el hidrógeno

consumido en los catalizadores soportados en alúmina es en todos los casos mayor al consumo en los catalizadores soportados en boehmita, lo que indica que este soporte (Al_2O_3) hace que las especies de hierro sean más propensas a reducirse. A su vez, la diferencia en la cantidad de hidrógeno consumido en los catalizadores sin calcinar respecto a los otros sugiere que durante la calcinación dinámica y el TPO sí se producen otras especies de hierro como Fe^{3+} o la magnetita ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$). Las cuales para su reducción requieren mayores cantidades de hidrógeno que la del Fe^{2+} , lo que explica el aumento del consumo de hidrógeno en las muestras a las que se les realizaron TPO y calcinaciones dinámicas.

Tabla 4.13 Hidrógeno consumido en cada TPR (mmol).

Catalizador	S. Cal.	TPO	Cal. Din.
FeSO4/Albh	0.2009	0.2435	0.2272
FeSO4/bh	0.1660	0.1910	0.2034

Conociendo el consumo de hidrógeno de cada catalizador también fue posible mediante estequiometría de reacción, conocer la cantidad de hierro presente en cada uno de los catalizadores. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.14 que muestra el contenido de hierro en cada catalizador, y la tabla 4.15 indica la composición elemental de hierro presente en cada uno de los catalizadores. Es importante mencionar que la reacción considerada para la obtención de estas cantidades fue la que mejor se adaptó a todos los resultados de los TPR llevados a cabo, considerando la cantidad supuesta de hierro que debían de contener los catalizadores. La reacción seleccionada fue la reducción de la magnetita a hierro elemental la cual se muestra en la ecuación 4.1.



Ecuación 4.1 Reducción de magnetita a hierro elemental en presencia de hidrógeno.

Tabla 4.14 Contenido de Fe (mmol) en 0.25 g de catalizadores.

Catalizador	S. Cal.	TPO	Cal. Din.
FeSO ₄ /Albh	0.0502	0.0609	0.0568
FeSO ₄ /bh	0.0415	0.0477	0.0509

Tabla 4.15 Composición elemental de hierro en catalizadores (%).

Catalizador	S. Cal.	TPO	Cal. Din.
FeSO ₄ /Albh	1.1219	1.3597	1.2689
FeSO ₄ /bh	0.9273	1.0665	1.1361

4.8.2 Resultados de espectros UV realizados durante TPR.

Las mediciones de espectros UV realizadas durante los TPR, tienen como fin determinar si ocurren reacciones adicionales a las de la reducción de los óxidos de hierro presentes en el catalizador. Esto se consigue midiendo la absorbancia de la mezcla gaseosa obtenida a la salida del reactor. Los resultados obtenidos presentaron comportamientos similares a los TPR de estos catalizadores (figuras 4.26 y 4.27). En el caso de los UV realizados a las muestras de FeSO₄/Bh (figura 4.31) también se observa un pico en el catalizador sin calcinar y al que se le realizó una calcinación dinámica. El pico obtenido en la muestra con calcinación dinámica resulta menor al del catalizador sin calcinar, y en el caso del catalizador con TPO también aparece un segundo pico adicional posterior al primero. Estos picos, y su similitud a los obtenidos durante los TPR, se deben a que los sulfatos presentes en el catalizador reaccionan con el hidrógeno del sistema. Estas reacciones ocurren al mismo tiempo que las reducciones de Fe²⁺ a hierro elemental, y las reducciones del óxido férrico. A su vez, en estas pruebas de nuevo se aprecia que el intervalo de tiempo en el que el pico llega a un punto máximo depende del soporte en el que se

encuentre la especie (figura 4.32), de nuevo la muestra soportada sobre boehmita tarda más tiempo en llegar a este punto (31.3 min) a diferencia del soportado sobre alúmina (37.7 min), reforzando la idea de que el hierro se encuentra mejor disperso en el catalizador $\text{FeSO}_4/\text{Albh}$, lo que hace que la reducción de las especies que contiene sea más fácil de efectuarse que en el catalizador FeSO_4/Bh .

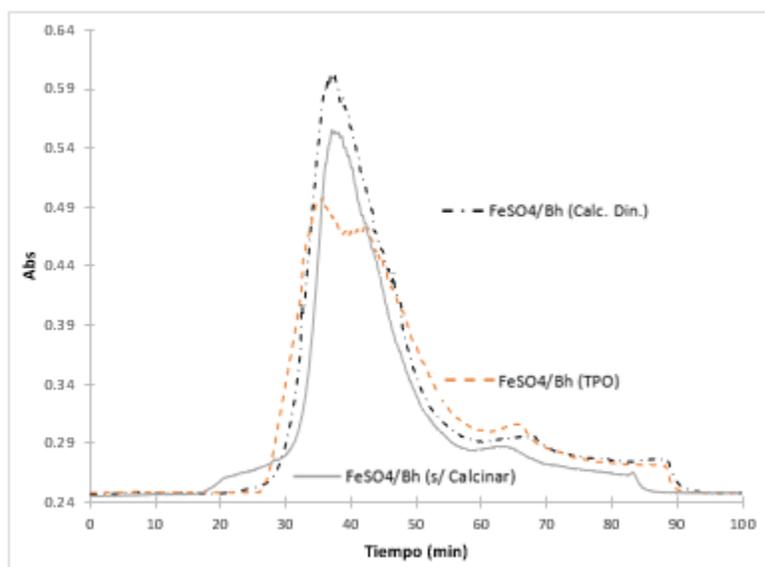


Figura 4.31 Señales UV de FeSO_4/Bh sin calcinar, después de realizar TPO y después de calcinación dinámica.

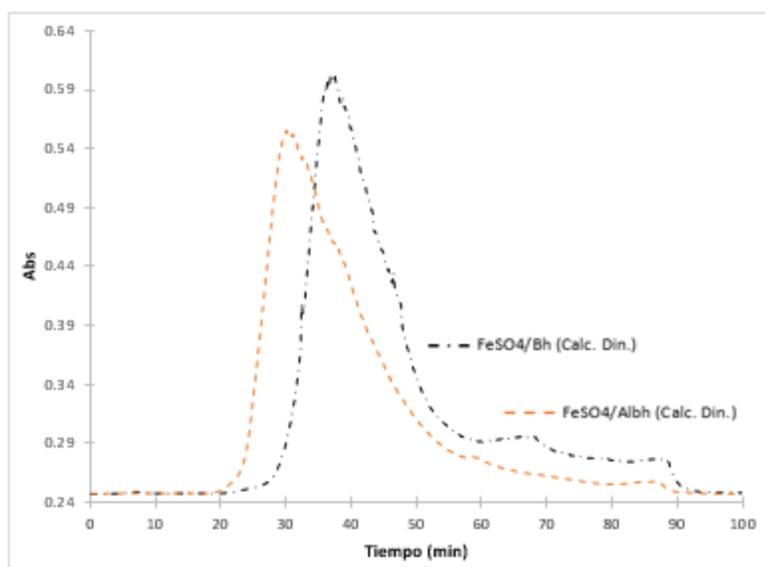


Figura 4.32 Señales UV de $\text{FeSO}_4/\text{Albh}$ y FeSO_4/Bh después de calcinación dinámica.

4.8.3 Resultados de pruebas de actividad.

Como en el caso de las pruebas de actividad de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos (secciones 4.4 y 4.5), para las pruebas de actividad de los catalizadores monometálicos con hierro se llevaron a cabo dos pruebas, las cuales fueron realizadas mientras ocurría cada prueba de actividad. Estas tenían como fin verificar que la reacción se estuviera efectuado correctamente (yodometría), y para determinar el avance de reacción y cómo es que cambian las concentraciones de reactivos y productos con respecto al tiempo (cromatografía). Los resultados de estas pruebas, así como su análisis se presentan en las secciones 4.8.3.1 y 4.8.3.2.

4.8.3.1 Resultados de Yodometrías.

Las Yodometrías llevadas a cabo durante estas pruebas de reacción se muestran en la figura 4.33. Como se puede observar los valores de la relación O/S de Fe7/Al y Fe2/Al casi no mostraron cambios significativos durante la reacción. Mientras que en el caso de Fe4/Al sí se registró un cambio más notorio en esta relación, además de presentar una disminución de peróxido considerable en los últimos 30 minutos de reacción. Esto llama la atención pues de los tres catalizadores Fe4/Al resultó el más activo (tabla 4.16), y también fue el catalizador con menor adsorción en estas pruebas (tabla 4.17).

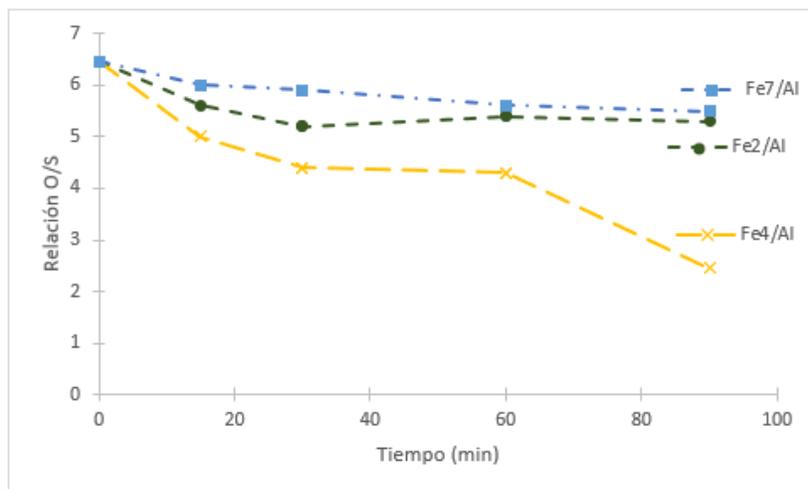


Figura 4.33 Relación de oxígeno/azufre presente durante pruebas de actividad.

4.8.3.2 Resultados de análisis cromatográfico.

Los resultados del análisis cromatográfico de Fe7/Al y Fe4/Al se muestran a continuación en las figuras 4.34 y 4.35. En general, ninguno de los catalizadores utilizados en estas pruebas presentó buena actividad, el catalizador con mejor actividad fue Fe4/Al, con conversiones y producciones al término de la reacción por debajo del 60% para los tres DBTs (figura 4.35). En el caso de los catalizadores Fe7/Al (figura 4.34) y Fe2/Al, las conversiones y producciones obtenidas al final de la reacción fueron extremadamente bajas, en ninguno de los catalizadores se obtuvieron valores mayores al 20%. Las constantes cinéticas de conversión y producción obtenidas se muestran en la tabla 4.16, como se puede apreciar, los valores de estas constantes son considerablemente menores a las obtenidas en las pruebas de actividad de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos tablas (4.7, 4.8, 4.9 y 4.10). Estos comportamientos sugieren que el hierro por sí mismo, utilizado como fase activa no funciona para la ODS, y que forzosamente debe de ser combinado con otros metales más activos para que su utilización sea viable.

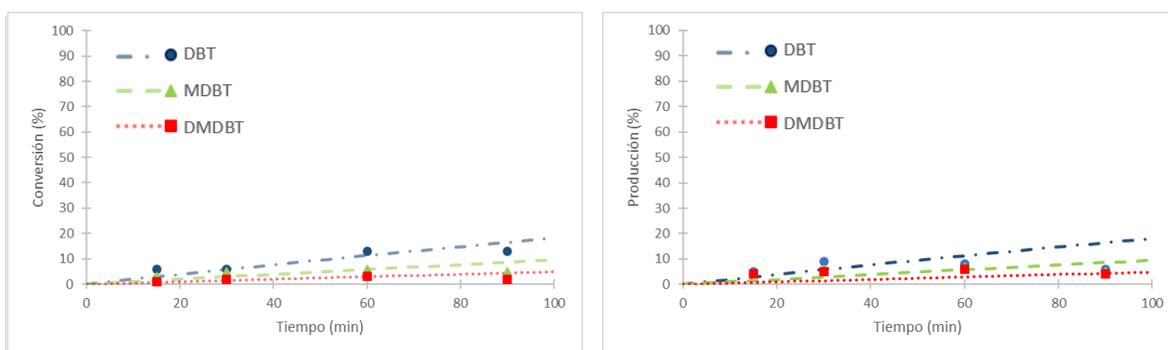


Figura 4.34 Conversión de DBTs (izquierda) y producción de sulfonas (derecha) con respecto al tiempo para Fe7/Al.

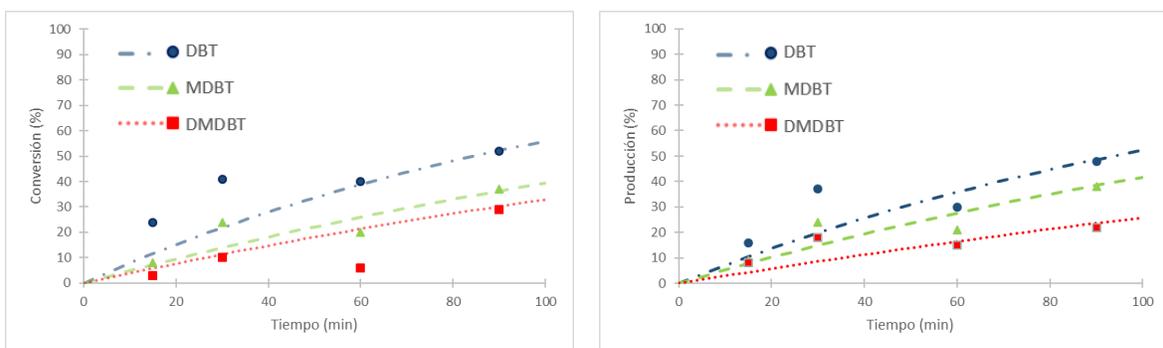


Figura 4.35 Conversión de DBTs (izquierda) y producción de sulfonas (derecha) con respecto al tiempo para Fe4/Al.

Tabla 4.16 Constantes cinéticas de conversión (k_a) y producción (k_s) de catalizadores.

		k_a	k_s
Fe2/Al	DBT	0.004	0.003
	4-MDBT	0.002	0.002
	4,6-DMDBT	0.001	0.001
Fe4/Al	DBT	0.008	0.007
	4-MDBT	0.005	0.005
	4,6-DMDBT	0.004	0.003
Fe7/Al	DBT	0.002	0.002
	4-MDBT	0.001	0.001
	4,6-DMDBT	0.001	0.001

Respecto a la adsorción presentada en estos catalizadores, se debe mencionar que se adsorbe una cantidad importante de reactivos en estos. Todos los catalizadores presentan valores de hasta el 50% de adsorción de los DBTs que se encuentran en las mezclas. Los resultados de estas adsorciones se muestran en la tabla 4.17, en la cual se presenta el porcentaje adsorbido calculado mediante los datos obtenidos por el cromatógrafo.

Tabla 4.17 Porcentajes teóricos y experimentales de DBTs adsorbidos durante pruebas de actividad.

Catalizador	S-DBT	S-MDBT	S-DMDBT
Fe2/Al	43.18	11.72	6.67
Fe4/Al	18.95	4.63	47.77
Fe7/Al	50.09	13.99	58.75

4.8.4 Análisis de rayos X (DRX).

Con el fin de caracterizar la mezcla de goethita con FeSO₄/Albh se realizó un análisis de difracción de rayos X, los resultados se muestran en la figura 4.36. Como se puede apreciar los compuestos encontrados por el análisis fueron la goethita sintetizada, sulfato de sodio el cual se formó durante la preparación de la goethita y sulfato férrico, que puede provenir tanto de la goethita o del catalizador como una subespecie de cualquiera de los dos. Es importante añadir que si bien la alúmina no es mencionada en los resultados de la prueba los picos característicos de este compuesto si aparecen en el análisis. Estos picos se encuentran en 2 Θ = 46 y 67° y aparecen en el análisis DRX del catalizador WMo8/Fe2/Albh (figura 4.11), el cuál fue realizado a la par para servir como prueba de caracterización adicional al catalizador, y en este caso como referencia para la interpretación del análisis de la mezcla con goethita.

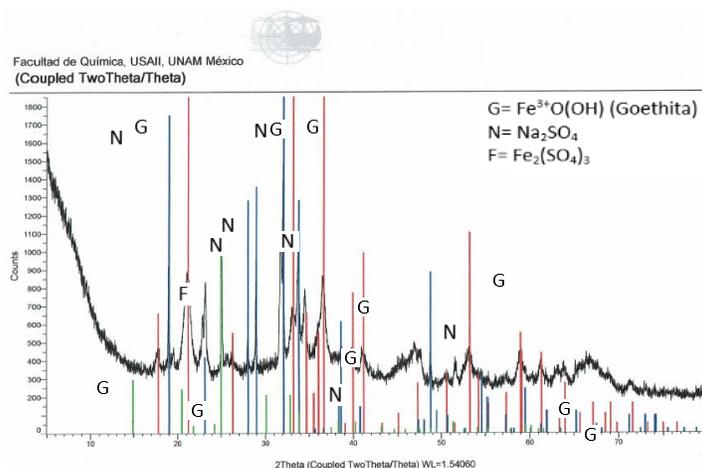


Figura 4.36 Análisis de rayos X (DRX) de FeSO₄/Albh + goethita.

4.8.5 Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM- EDX).

Con el fin de conocer los componentes presentes en la goethita sintetizada, se realizó una microscopía electrónica de barrido a una muestra de dicha sustancia, la cual estaba mezclada con una porción del catalizador $\text{FeSO}_4/\text{Albh}$. Los resultados obtenidos son mostrados en forma de micrografías en las figuras 4.37 y 4.38, así como en la tabla 4.18.

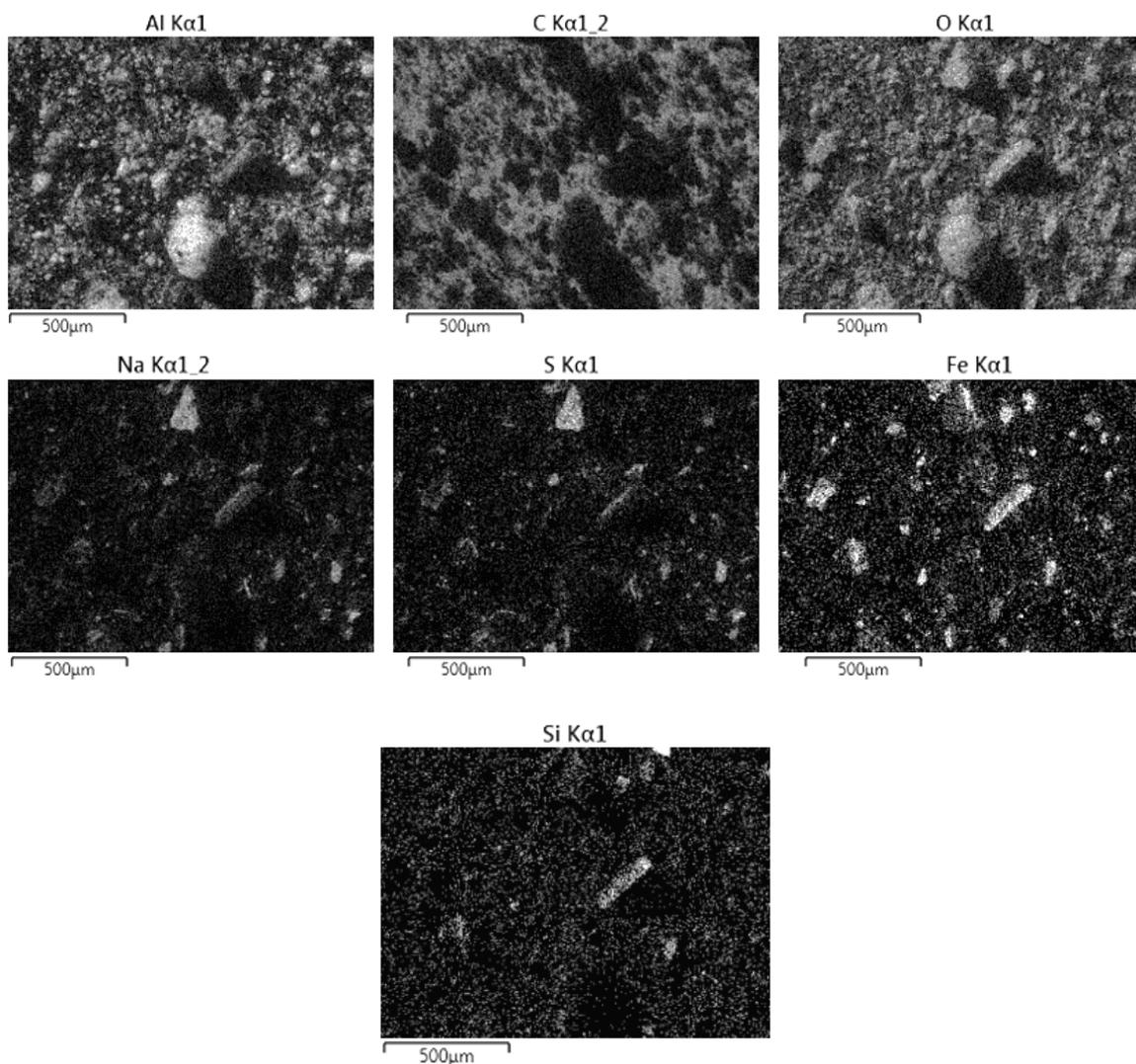


Figura 4.37 Micrografías obtenidas por el análisis elemental (SEM-EDX) de $\text{FeSO}_4/\text{Albh}$ + goethita.

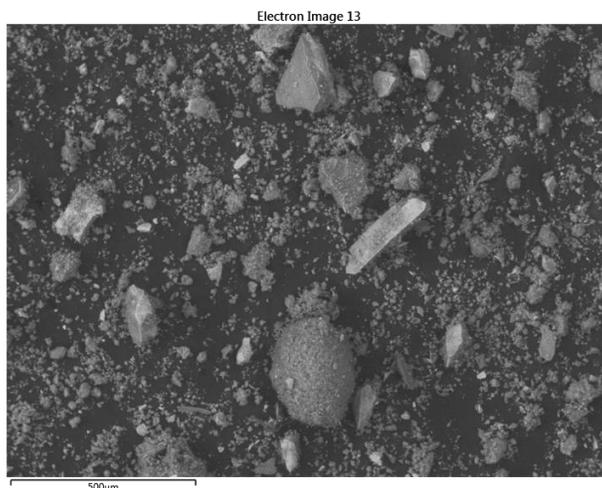


Figura 4.38 Microscopía de FeSO₄/Alb + goethita.

Como se observa en las figuras 4.37 y 4.38 la mezcla contiene dos estructuras, una en forma de cristales (goethita) y otra sin una forma específica (FeSO₄/Alb). Ambas estructuras contienen una cantidad considerable de elementos diferentes, a diferencia de los catalizadores trimetálicos y bimetálicos a los que también se les realizaron SEM- EDX. Estos elementos adicionales vienen de las sustancias precursoras utilizadas para preparar estos compuestos y su presencia se debe a que estos precursores no fueron removidos durante los lavados, calcinaciones y secados, los cuales si fueron realizados para la preparación de los catalizadores trimetálicos y bimetálicos. Esta gran cantidad de elementos representa un problema para el análisis, debido a que algunos, como es el caso del carbono o del silicio se desconoce de dónde provienen exactamente, además de que es difícil ver cuáles de estos elementos son provenientes de la goethita y cuáles del catalizador. La tabla 4.18 muestra la proporción en la que se encontraron los elementos en la superficie de la muestra analizada.

Tabla 4.18 Composición elemental de FeSO₄/Alb + goethita.

	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Fe	Zn	Ag
Máximo (%)	29.48	47.46	17.03	0.39	32.79	6.04	0.20	7.59	33.8	0.23	0.44
Mínimo (%)	15.66	26.09	0.77	0.39	5.74	0.10	0.10	0.20	0.69	0.23	0.22
Promedio (%)	21.42	42.45	4.91	0.39	19.01	0.90	0.15	1.80	9.29	0.23	0.33

Si bien estos resultados no fueron lo esperado, debido a la gran cantidad de elementos encontrados en la muestra. Los resultados sirven para destacar la importancia de remover los remanentes de las sustancias precursoras mediante tratamientos como calcinaciones o secados, con el fin de tener un análisis claro y preciso de la composición de las sustancias sintetizadas.

4.8.6 Resultados de espectros UV.

Se evaluó la intensidad luminosa absorbida de dos soluciones de FeSO_4 , una disuelta en agua y otra en acetonitrilo, y dos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ con los mismos disolventes (figura 4.39). La disolución acuosa de sulfato ferroso presentó un pico cerca de los 250 nm, por otra parte, en la solución de acetonitrilo se obtuvo uno aproximadamente en los 230 nm. Estos dos picos corresponden a la respuesta que genera el ion Fe^{2+} en estos dos medios. En el caso del nitrato férrico, la disolución en agua presentó un pico cerca de los 295 nm, mientras que en acetonitrilo aparece uno cerca de los 240 nm, ambos picos corresponden al Fe^{3+} disuelto. A partir de estos resultados se puede determinar que el medio en el que se encuentran disueltas estas sales afecta el rango de longitud de onda en el que estas presentarán una respuesta. Adicionalmente, se aprecia que las especies disueltas en acetonitrilo mostraron respuestas en valores de longitud de onda menores a las disueltas en agua.

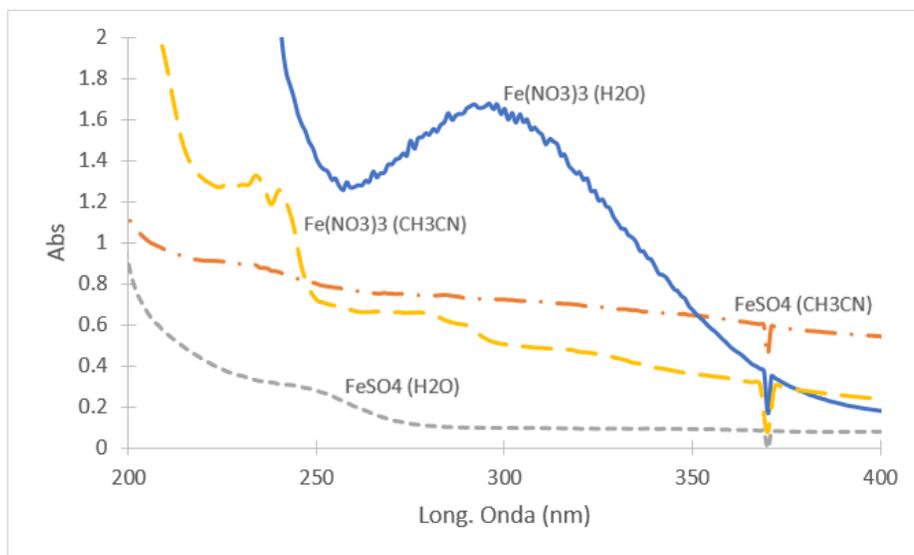


Figura 4.39 Espectros UV de FeSO_4 y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ disueltos en agua o en acetonitrilo.

También se realizó esta determinación a varias de las mezclas obtenidas al final de las pruebas de actividad realizadas a los catalizadores de baja carga. Con el fin de buscar qué especies se encuentran lixiviadas en estas soluciones y son capaces de generar una respuesta al medir su espectro UV. Para llevar a cabo estas pruebas se tomaron las mezclas producidas en las pruebas de actividad de $\text{WMo}_4/\text{Fe}_1/\text{Albh}400$, $\text{WMo}_4/\text{Fe}_1/\text{Albh}900$ y WMo_4/Albh . Los resultados se muestran en la figura 4.40, como se puede apreciar en todos los espectros obtenidos se muestran comportamientos muy similares, presentando respuestas en las mismas longitudes de onda. Las tres muestras presentan picos en 235, 285, 312 y 322 nm, esto implica que en las tres pruebas se lixiviaron las mismas especies y que presentan composiciones semejantes. A su vez los resultados obtenidos coinciden con comportamientos reportados en mezclas con compuestos similares (Amparán., Cedeño, 2014), los cuales indican que los picos obtenidos en 235 y 285 nm corresponden a especies de molibdeno lixiviadas en la mezcla. El pico en 235 nm coincide con el reportado para la especie molibdato, mientras que el presente en 285 nm corresponde al del ion paramolibdato. También cabe destacar que en ninguno de los espectros obtenidos se distingue la presencia de especies de hierro, las cuales de acuerdo con los resultados obtenidos en la figura 4.39 presentan picos

en 230 y 240 nm (FeSO_4 y $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ respectivamente disueltos en acetonitrilo). Existe la posibilidad de que las especies de Fe no se lixivian en el medio de reacción y que más bien persiste la lixiviación de especies de Mo, lo que explicaría el por qué no aparecen sus picos representativos. Sin embargo, lo más probable es que el hierro sí se haya lixiviado en la disolución, y que las señales producidas por estas especies se traslapen con las de molibdeno, pero ya que existe una cantidad mucho mayor de molibdeno en la superficie del catalizador estas tengan una mayor presencia en la mezcla reactiva, por lo que su respuesta es la que predomina en los espectros obtenidos.

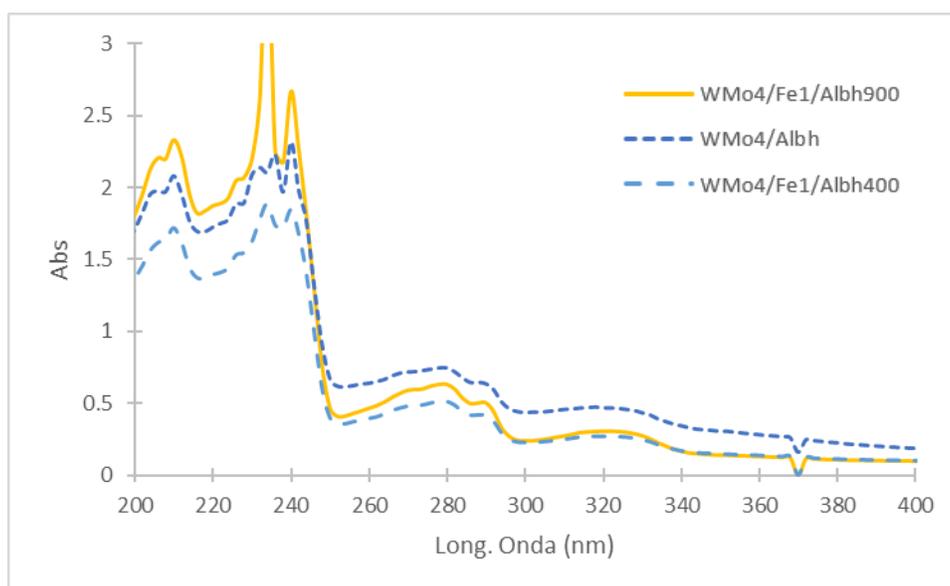


Figura 4.40 Espectros UV de mezclas producidas durante pruebas de actividad de $\text{WMo}_4/\text{Fe}_1/\text{Albh}400$, $\text{WMo}_4/\text{Fe}_1/\text{Albh}900$ y WMo_4/Albh .

Una vez concluidos todos los experimentos a base de hierro (sección 4.8), se conoce con mayor exactitud cuál es el rol de este metal en los catalizadores para ODS. El resultado obtenido más importante indica que si bien no funciona como fase activa, sí lo hace como un promotor en el catalizador.

Conclusiones.

En este proyecto, se estudió el efecto del hierro en catalizadores para la ODS. Para esto se sintetizaron catalizadores bimetálicos y trimetálicos hechos a base de W, Mo y Fe soportados en alúmina. Estos fueron caracterizados mediante diferentes procedimientos, con los cuales se conocieron sus composiciones, las especies presentes en estos y además sirvieron para observar las diferencias entre los catalizadores con hierro en su estructura y los que sólo tenían tungsteno y molibdeno.

Los resultados de las pruebas de caracterización mostraron que la presencia del hierro en los catalizadores trimetálicos era favorable, pues en estos las especies de W y Mo se reducían más durante los TPR (sección 4.2). Este incremento de especies reducidas puede deberse a que en la superficie del catalizador el W y Mo se encuentran mejor distribuidos. Los resultados de las microscopías electrónicas de barrido (sección 4.1) aseveran lo anterior, pues sugieren que la presencia de hierro aumenta la cantidad de tungsteno y molibdeno que se encuentra en la superficie del catalizador. A partir de estos resultados es posible afirmar que el hierro funciona como un promotor en los catalizadores trimetálicos, pues ayuda a que las fases activas utilizadas tengan mayor presencia en la superficie del catalizador.

También se realizaron pruebas de actividad a todos los catalizadores sintetizados (sección 4.4), en la gran mayoría de estos fue posible remover prácticamente por completo los mismos compuestos azufrados que los combustibles poseen (DBT, MDBT, DMDBT). Gracias a estas pruebas, se confirma que el uso de W y Mo en conjunto como fases activas es altamente eficaz en el proceso de desulfuración oxidativa. Los catalizadores que presentaron mayores niveles de conversión de DBTs fueron: WMo₈/Fe₂/Albh900 y WMo₄/Fe₁/Albh900. Este resultado indica que es conveniente reducir a 900 °C los catalizadores para que muestren mejores actividades. Además, dado que ambos catalizadores son trimetálicos, estos resultados sugieren que el hierro en bajas cantidades mejora el nivel de actividad de los catalizadores.

Por otra parte, aun cuando la gran mayoría de los catalizadores mostraron conversiones de prácticamente el 100% al final de los noventa minutos de reacción, los niveles de producción de sulfonas fueron en todos los casos menores que los de conversión. Debido a esto se realizaron varias pruebas de adsorción a WMo₈/Fe₂/Albh (sección 4.6), los resultados mostraron que es muy probable que tanto los catalizadores bimetálicos como los trimetálicos adsorban parte de los DBTs presentes en la mezcla reactiva. Este fenómeno de adsorción no solo se presentó en los catalizadores bimetálicos y trimetálicos, también se presentó en los catalizadores de hierro sobre alúmina utilizados en pruebas de actividad adicionales (sección 4.8.3), por lo que no se le puede atribuir al W o al Mo de los catalizadores. Sin embargo, es posible que el acetonitrilo esté involucrado en este fenómeno, ya que en los experimentos realizados a tres fases (sección 4.5), donde hay una menor cantidad de acetonitrilo en el sistema, los catalizadores adsorbieron menos DBTs que en las pruebas de actividad a 2 fases. Los catalizadores que mostraron una mayor producción, y por lo tanto una menor adsorción en las pruebas a 2 fases fueron: WMo₄/Albh₉₀₀ y WMo₄/Fe₁/Albh₉₀₀. Lo que sugiere que los catalizadores con baja carga y reducidos a 900 °C son menos propensos a adsorber compuestos involucrados en la reacción.

La desactivación en catalizadores bimetálicos y trimetálicos es un fenómeno que ha sido reportado anteriormente en trabajos que utilizaron catalizadores bimetálicos a base de tungsteno y molibdeno (Vázquez, 2016), y trimetálicos a base de hierro, tungsteno y molibdeno (Toski, 2018). Con el fin de estudiar más a fondo este fenómeno, se realizaron pruebas de desactivación a catalizadores bimetálicos y trimetálicos con alta carga de W y Mo (sección 4.7). Los resultados muestran que la desactivación sólo ocurrió en el catalizador bimetálico, mientras que los dos catalizadores trimetálicos mostraron actividades muy similares a las obtenidas en sus primeras pruebas de actividad. Hasta la fecha se desconoce con exactitud los factores que causan que ocurra la desactivación de catalizadores, sin embargo, estos resultados sugieren que el hierro podría servir para retardar su desactivación.

Finalmente, las caracterizaciones realizadas con los catalizadores a base de hierro (principalmente TPR y pruebas de actividad catalítica) sirvieron para comprender mejor el comportamiento de este metal cuando es soportado en alúmina.

Con los TPR realizados en la sección 4.8.1, se puede determinar que es muy probable que en los catalizadores trimetálicos no exista una sola especie de hierro, sino que además del óxido férrico y ferroso también se encuentren otras especies como la magnetita y goethita entre otras.

Los resultados de las pruebas realizadas con los espectros UV (sección 4.8.6) confirman que especies de molibdeno se lixivian en la mezcla de reacción (Cedeño, 2014). Sugiriendo que el hierro también lo hace una vez que el catalizador se encuentra en la mezcla reactiva (constituida en un 99% de acetonitrilo).

Finalmente, los resultados de las pruebas de actividad realizadas a catalizadores de hierro soportados en alúmina (sección 4.8.3) sirvieron para determinar que el hierro no funciona como fase activa, si no como un promotor. Por lo tanto, su contribución es propiciar que el tungsteno y el molibdeno se distribuyan de mejor manera en la superficie, aumentando así la actividad del catalizador.

Referencias.

- Aguiar A., Ribeiro S., Silva A., Cunha-Silva L., de Castro B., Silva A., Balula S. (2014). *Applied catalysis A: General*, (478), 267- 274.
- Ahedo J., (2015). *Estudio del efecto del soporte en catalizadores para la desulfuración oxidativa (tesis de licenciatura en ingeniería química)*. Facultad de Química, UNAM, México.
- Amparán M., Cedeño L., (2014). *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, (113), 115- 131.
- Amparán M. (2016). *Catalizadores a base de Mo y V para la desulfuración de dibenzotiofenos con peróxido de hidrógeno o terbutil hidroperóxido (tesis de doctorado en ingeniería química)*. Facultad de Química, UNAM, México.
- Arcibar-Orozco J., Rangel-Méndez J., Bandosz T. (2013). *Energy Fuels*, (27), 5380- 5387.
- Babich I.V., Moujin, J.A (2003). *Fuel*, (82), 607- 621.
- Bardania H., Raheb J., Mohammad-Beigi H., Rasekh B., Arpanaei A. (2013). *Biotechnology and applied biochemistry*, (60), 323-329.
- Brito J., Laine J. (1986). *Polyhedron*, (5), 179-182.
- Cedeño L., Navarro, A.J., Gutiérrez-Alejandre, A. (2006). *Catalysis Today*, (116), 562- 568.
- Del Río J., Durán G., Orjuela A., Sánchez F., Guerrero C. (2007). *Revista de ingeniería e investigación*, (27), 19-24.
- García-Gutiérrez J., Hernández-Terán M., Jiménez-Cruz F. (2008). *Revista mexicana de ingeniería química Vol. 11*, (3), 366-373.
- Gómez H., Cedeño L. (2006). *Revista mexicana de ingeniería química*, (5), 269- 277.
- Gómez H. (2006). *Estudio del efecto del disolvente en la desulfuración oxidativa de compuestos tiofénicos presentes en un Diesel sintético (tesis de licenciatura en ingeniería química)*. Facultad de Química, UNAM, México.

- Gómez H., Cedeño L. (2005). *International journal of chemical reactor engineering*, (3), A28.
- Ibáñez M. (2017) *Desulfuración oxidativa en un proceso continuo con catalizadores bimetálicos parcialmente reducidos (tesis de licenciatura en ingeniería química)*. Facultad de Química, UNAM, México.
- Liang S., Shaaban S., Liu N., Hofman K., Manolikakes G. (2018). *Advances in Organometallic Chemistry*, (69), 135- 207.
- Liu X., Korotkikh O., Farrauto R. (2002). *Applied Catalysis A: General*, (226), 293–303.
- López M. (2017). *Catalizadores anfifílicos para desulfuración oxidativa (tesis de maestría en ingeniería química)*. Facultad de Química, UNAM, México.
- López M., Cedeño L. (2018). *Journal of Applied Research and Technology*, (16), 455- 465.
- Martínez R. (2016). *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, México.
- Muhammad Y., Shoukat A., Rahman A., Rashid H., Ahmad W. (2018). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (26), 593- 600.
- Navarro-Amador J., Gómez H., Cedeño L. (2006). *Revista mexicana de ingeniería química*, (5), 293- 300.
- Regalbuto J., Ha J. (1994). *Catalysis Letters*, (29), 189- 207.
- Rivoira L., Juárez J., Martínez M, Beltramone A. (2018). *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.030>
- Roberts G., Chin P., Sun X., Spivey J. (2003). *Applied Catalysis B: Environmental*, (46), 601–611.
- Salvati L., Makovsky L., Stencil L., Brown F., Hercules D. (1981). *Journal of Physical Chemistry*, (85), 3700-3707.
- Scheffer B., Dekker J., Mangnus P., Moulijn J. (1990). *Journal of Catalysis*, (121), 31- 46.
- Toski E. (2018). *Catalizadores trimetálicos de W, Fe y Mo para la desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos presentes en el*

diésel (tesis de licenciatura en ingeniería química). Facultad de Química, UNAM, México.

- Vázquez J. (2016). *Estudio de desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos con catalizadores bimetálicos de W y Mo (tesis de licenciatura en ingeniería química)*. Facultad de Química, UNAM, México.
- Velázquez A. (2017). *Catalizadores bimetálicos de óxidos de Fe y Mo en la desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos (tesis de licenciatura en ingeniería química)*. Facultad de Química, UNAM, México.
- Vermaire D., Van Berge P. (1989). *Journal of catalysis*, (116), 309- 317.
- Wan Nur Aini Wan Mokhtar (2016). *Arabian Journal of Chemistry*, (11), 1201-1208.
- Wimmers O., Arnoldy P., Moulijn J. (1986). *The Journal of Physical Chemistry*, (90), 1331- 1337.
- Xiaoliang M., Sakanishi K., Mochida I. (1994). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (33), 218-222.
- Zielinsky J., Zglinicka I., Znak L., Kaszkur Z. (2010). *Applied catalysis*, (381), 191-196.

Apéndices.

Apéndice 1. Preparación de catalizadores.

Como ejemplo de los cálculos realizados para preparar los catalizadores con la composición deseada, se muestran las ecuaciones empleadas en la preparación del catalizador WMo4/Fe1/Albh.

Las sales precursoras utilizadas fueron: Sulfato ferroso (S.F), heptamolibdato de amonio (81.83%) (HMA), metatungstato de amonio (89.11%) (MWA) y pseudoboehmita versal 300 (bh). Las cantidades de alúmina, hierro, tungsteno y molibdeno requeridas para preparar 2 gramos de catalizador se muestran en la tabla A1.1.

Tabla A1.1 Composición de 2g de WMo4/Fe1/Albh.

	WMo4/Fe1/Albh
Al ₂ O ₃	1.82 g
Fe	0.02 g
Mo	0.08 g
W	0.08 g

Para preparar el soporte de alúmina es necesario considerar la diferencia en los pesos moleculares existente entre la pseudoboehmita (su precursor) y la alúmina.

$$1.82 \text{ g } Al_2O_3 * \left(\frac{\frac{120 \text{ g } bh}{\text{mol}}}{\frac{102 \text{ g } Al_2O_3}{\text{mol}}} \right) = 2.141 \text{ g } bh$$

Esto quiere decir que para preparar 1.82 g de alúmina, se requiere calcinar (a 500 °C) 2.141 g de pseudoboehmita versal 300.

Para calcular las cantidades de sales precursoras necesarias para obtener las composiciones de Fe, W y Mo deseadas, se realizaron los siguientes cálculos:

$$0.02 \text{ g } Fe * \left(\frac{1 \text{ mol } Fe}{55.84 \text{ g } Fe} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol } S.F}{1 \text{ mol } Fe} \right) * \left(\frac{392.14 \text{ g } S.F}{1 \text{ mol } S.F} \right) = 0.141 \text{ g } S.F$$

$$0.08 \text{ g Mo} * \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 \text{ g Mo}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) * \left(\frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) * \left(\frac{100 \text{ g HMAcom}}{81.83 \text{ g HMA}} \right)$$

$$= 0.179 \text{ g HMA comercial}$$

$$0.08 \text{ g W} * \left(\frac{1 \text{ mol W}}{183.85 \text{ g W}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol MWA}}{12 \text{ mol W}} \right) * \left(\frac{2956.3 \text{ g MWA}}{1 \text{ mol MWA}} \right) * \left(\frac{100 \text{ g MWacom}}{89.11 \text{ g HMA}} \right)$$

$$= 0.120 \text{ g MWA comercial}$$

En el caso de los catalizadores trimetálicos el hierro se debe impregnar a la pseudoboehmita antes de que se realice la calcinación para sintetizar la alúmina, para esto, se disuelven los 0.141 g de sulfato ferroso en 2 ml de agua destilada y se procede a impregnar con una jeringa de 1 ml.

Por otro lado, para la impregnación del molibdeno y del tungsteno se realiza una impregnación simultánea, por lo que ambos serán impregnados al mismo tiempo, para esto, se disuelven los 0.12 g de MWA y los 0.179 g de HMA en 6.8 ml de agua destilada. De nuevo, se recomienda impregnar mediante una jeringa de 1 ml.

Apéndice 2. Reducción a temperatura programada (TPR).

Con el fin de determinar la cantidad que reaccionó de cada una de las sustancias involucradas en la reducción a temperatura programada de los catalizadores (hidrógeno, hierro, tungsteno y molibdeno) es necesario llevar a cabo un tratamiento de datos, el cual es explicado en el presente apéndice.

Antes de comenzar con el tratamiento de datos, es necesario tener en cuenta que el área bajo la curva de cada una de las secciones delimitadas en los termogramas es proporcional a la cantidad de compuestos que reaccionaron en esa región. Por lo tanto, el primer paso para determinar estas cantidades es conocer el área bajo la curva que presentan cada una de las secciones que conforman los termogramas.

Una vez determinadas, es necesario asociar cualquiera de estas áreas bajo la curva con la cantidad de hidrógeno consumida en ese intervalo. Para esto, se realizó una reducción a temperatura programada a una cantidad conocida de Ag_2O (41 mg), que se reduce a Ag elemental en su totalidad antes de los 150 °C como se muestra en la figura A2.1.

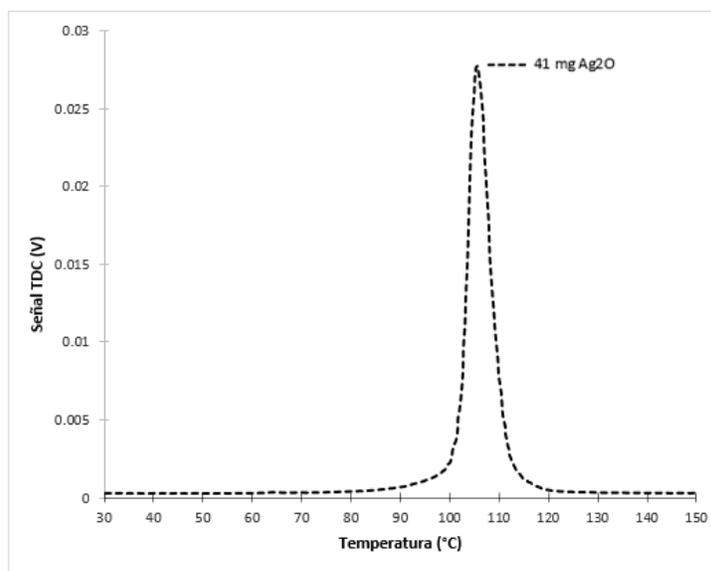
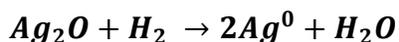


Figura A2.1 TPR de 41 mg de Ag_2O .

La reacción de reducción del óxido de plata que ocurre es la siguiente:



Con la estequiometría de reacción se conoce la cantidad de hidrógeno que reaccionó durante el TPR, y una vez conocida el área bajo la curva es posible obtener un factor de reducción, dividiendo la cantidad (mmol) de hidrógeno consumida entre el área bajo la curva obtenida en el mismo TPR como es mostrado en la siguiente ecuación.

$$Fred = \frac{mmol H_2}{Área Ag_2O (mV * °C)} = 0.00105 \left(\frac{mmol H_2}{mV * °C} \right)$$

Una vez obtenido el factor de reducción es posible conocer la cantidad de hidrógeno consumida en cualquier región de los TPR llevados a cabo en este trabajo, esto se logra multiplicando el área bajo la curva por el factor de reducción.

Ya que se conocen las cantidades de hidrógeno consumidas en cada región de cada TPR, ahora se debe de calcular por medio de la estequiometria de reacción la cantidad de hierro, tungsteno y/o molibdeno que se redujo en estas, para esto se consideraron las reacciones mostradas a continuación.

Primera región (0- 450 °C):

- $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe^0 + 4H_2O$
- $MoO_3(Oh) + H_2 \rightarrow MoO_2(Oh) + H_2O$

Segunda región (450- 750 °C):

- $MoO_3(Td) + H_2 \rightarrow MoO_2(Td) + H_2O$
- $MoO_2(Oh) + 2H_2 \rightarrow Mo^0 + 2H_2O$

Tercera región (750- 900 °C):

- $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W^0 + 3H_2O$

Con el fin de ejemplificar el procedimiento previamente descrito, a continuación se obtienen la cantidad de tungsteno reducida en la tercera región del TPR de WMo4/Al que presentó un área bajo la curva de 150.411 mV °C.

$$150.411 (mV °C) * 0.00105 \left(\frac{mmol H_2}{mV °C} \right) = 0.1579 mmol H_2$$

$$0.1579 \text{ mmol } H_2 * \frac{1 \text{ mmol } WO_3}{3 \text{ mmol } H_2} = 0.0526 \text{ mmol } WO_3$$

Adicionalmente, también se puede conocer la cantidad de tungsteno soportada en el catalizador (0.25g), en términos de porcentaje, esto se consigue a partir del siguiente procedimiento.

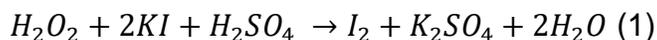
$$0.0526 \text{ mmol } WO_3 * \frac{1 \text{ mmol } W}{1 \text{ mmol } WO_3} * \frac{183.84 \text{ mg } W}{1 \text{ mmol } W} * \frac{1 \text{ g } W}{1000 \text{ mg } W} = 0.00967 \text{ g } W$$

$$W_{soportado} = \frac{0.00967 \text{ g } W}{0.25 \text{ g catalizador}} * 100 = 3.87\%$$

Apéndice 3. Yodometría.

La yodometría sirve como una herramienta de análisis durante las pruebas de actividad para monitorear la concentración del agente oxidante presente en la mezcla de reacción. Esta técnica consiste en una titulación de yodo con tiosulfato de sodio, el cual tiene una concentración conocida. El yodo que se utiliza en la titulación es producido a partir de una reacción entre una sal precursora y el agente oxidante presente en la mezcla de reacción.

Para llevarla a cabo, se hace reaccionar una alícuota de la mezcla de reacción (0.5 ml), la cual contiene al agente oxidante con yoduro de potasio en un medio ácido (en este caso H_2SO_4). Esta reacción (1) ocurre a condiciones normales de temperatura y presión y en presencia de un catalizador (solución de heptamolibdato de amonio al 20%).



Posteriormente, el yodo producido durante la reacción (1) es valorado con tiosulfato de sodio mediante una titulación redox, en la cual se utiliza almidón como indicador como se muestra en la reacción (2). Una vez concluida la titulación se conoce el volumen de tiosulfato gastado durante esta, y al conocer la concentración de esta solución se pueden calcular los moles de tiosulfato de sodio involucrados en la reacción. Utilizando las reacciones (1) y (2) y mediante la estequiometría es posible determinar la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el sistema.



El procedimiento se realizó durante todas las pruebas de actividad, las cuales tenían una duración de 90 minutos, para cada una se realizaron cuatro yodometrías a los 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción.

Los pasos para realizar las yodometrías se muestran a continuación.

1. En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se mezclan 20 ml de ácido sulfúrico con 2.5 ml de yoduro de potasio y 3 gotas de heptamolibdato de amonio.
2. Se añade a la mezcla una alícuota de 0.5 ml de la mezcla de reacción, una vez hecho esto se puede observar un cambio de coloración a color café.
3. La solución resultante es titulada con tiosulfato de sodio, se observa que conforme el tiosulfato es agregado la solución se empieza a tornar de café a amarilla, una vez que ocurre este cambio de coloración se agregan 2 gotas de almidón, lo que hace que la solución cambie de color a verde.
4. Se continúa titulado la solución hasta que el color verde se torne azul y posteriormente desaparezca y la solución sea incolora, una vez que esto ocurre se ha llegado al punto de equivalencia.

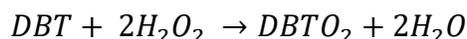
Reactivos utilizados durante yodometría.

- Ácido sulfúrico al 20%: Para su preparación se disuelven 50 ml de ácido sulfúrico concentrado en un litro de agua destilada.
- Yoduro de potasio 0.24 M: Esta solución se prepara disolviendo 4 g de la sal yoduro de potasio en 100 ml de agua destilada.
- Heptamolibdato de amonio al 20%: Se disuelven 20 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 100 ml de agua destilada.
- Tiosulfato de sodio 0.013 M: Para su preparación se disuelven 1.61 g de tiosulfato de sodio en 500 ml de agua destilada.
- Almidón: Para su preparación se requiere agregar 1 g de almidón en 10 ml de agua destilada y agitar vigorosamente, mientras se calientan otros 100 ml de agua destilada hasta su punto de ebullición. Una vez que hierve se agregan los 10 ml de la solución de almidón y se mantiene en ebullición durante 1 minuto. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente, y en caso de que exista un precipitado este se debe de decantar.

Apéndice 4. Cinética de reacción.

Con el fin de obtener las constantes cinéticas de conversión y producción de cada uno de los catalizadores, se planteó la ecuación de rapidez que definía al sistema donde se llevaron a cabo las pruebas de actividad. Se utilizaron los datos proporcionados por la cromatografía de gases de cada prueba, el procedimiento utilizado se describe a continuación.

La reacción que ocurre durante las pruebas de actividad es la siguiente:



Debido a que el peróxido se encuentra en exceso, la cinética de la reacción no depende de la concentración de esta sustancia, lo que hace que la reacción se pueda considerar de pseudo primer orden y que la rapidez de reacción esté dada por la siguiente ecuación:

$$r_{DBT} = \frac{-d[DBT]}{dt} = k[DBT]$$

Reacomodando la ecuación e integrando ambos lados se obtiene la ecuación de rapidez de reacción con respecto al tiempo:

$$-\int_{[DBT]_0}^{[DBT]} \frac{d[DBT]}{[DBT]} = k \int_0^t dt = -\ln \frac{[DBT]}{[DBT]_0} = kt$$

Linealizando la ecuación, de forma que la pendiente esté dada por la constante cinética, se obtiene lo siguiente:

$$\ln[DBT] = -kt + \ln[DBT]_0$$

Una vez obtenida la ecuación de rapidez correspondiente al sistema que se utiliza en este proyecto, solo queda determinar la constante cinética de cada catalizador, con la cual se podrá cuantificar el nivel de actividad de cada catalizador. Para esto se obtuvieron las conversiones de DBTs y producciones de sulfonas en cada uno de los tiempos medidos durante las pruebas de actividad mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conversión (\%)} = \left(\frac{[\text{DBT}]_0 - [\text{DBT}]_t}{[\text{DBT}]_0} \right) * 100$$

$$\text{Producción (\%)} = \left(\frac{[\text{Sulf.}]_t}{[\text{DBT}]_0} \right) * 100$$

Donde $[\text{DBT}]_t$ corresponde a la concentración del DBT a cierto tiempo de reacción, $[\text{DBT}]_0$ corresponde a la concentración inicial del DBT en la mezcla de reacción y $[\text{Sulf.}]_t$ corresponde a la concentración de la sulfona a cierto tiempo de reacción.

A partir de los valores de conversión y producción obtenidos es posible generar los gráficos mostrados en los resultados de las pruebas de actividad (secciones 4.4.2, 4.5.2 y 4.8.3.2), los cuales muestran el avance de reacción durante los 90 minutos que dura la prueba. En la figura A4.1 se muestran como ejemplo los gráficos obtenidos en la prueba de actividad a dos fases del catalizador WMo8/Albh400.

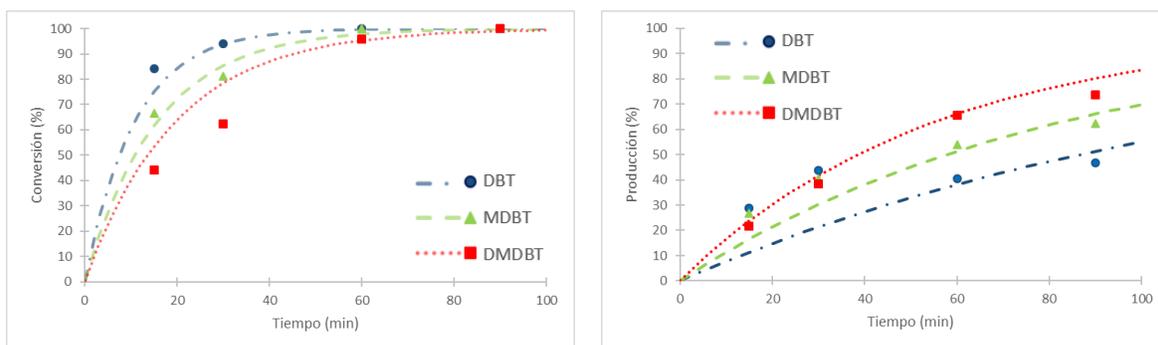


Figura A4.1 Conversión de DBTs (izquierda) y producción de sulfonas (derecha) con respecto al tiempo para WMo8/Albh400.

Finalmente, para determinar el valor de las constantes cinéticas de conversión y producción se generó una línea de tendencia en cada gráfico que mejor se adaptara a los puntos obtenidos, ajustando el valor de la constante (k) mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Conversión o Producción (\%)} = (1 - e^{-kt}) * 100$$

Apéndice 5. Curvas de calibración.

Las curvas de calibración construidas, para cada uno de los compuestos involucrados en la reacción de desulfuración llevada a cabo en este trabajo se muestran en las figuras A5.1- A5.7. Es importante aclarar que la curva de calibración de DBTO₂ corresponde a la sulfona de DBT comercial, mientras que la curva de DBT-S corresponde a la sulfona de DBT obtenida mediante una prueba de actividad realizada con WMo₈/Fe₂/Alb_h. Las diferencias entre las curvas de la sulfona del DBT se deben a que las concentraciones usadas para su elaboración no fueron iguales, ya que la concentración de la curva obtenida mediante la prueba de actividad no pudo determinarse con exactitud debido a la adsorción que presentaba el catalizador.

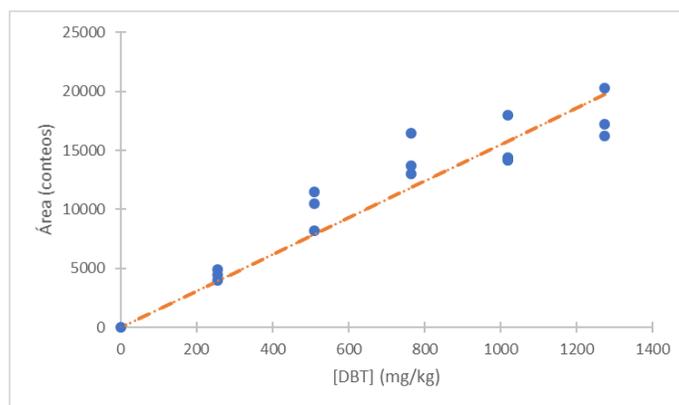


Figura A5.1 Curva de calibración obtenida para el DBT.

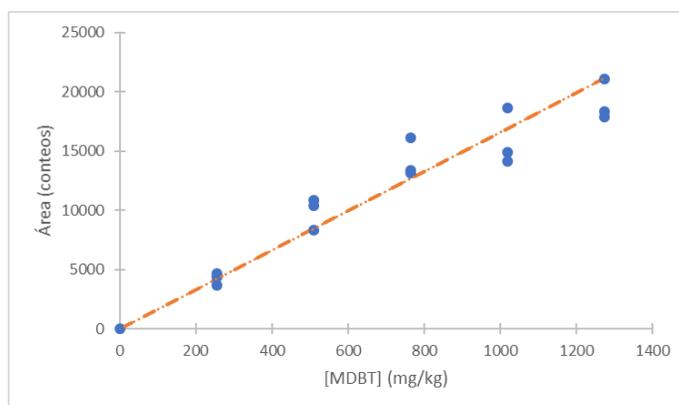


Figura A5.2 Curva de calibración obtenida para el MDBT.

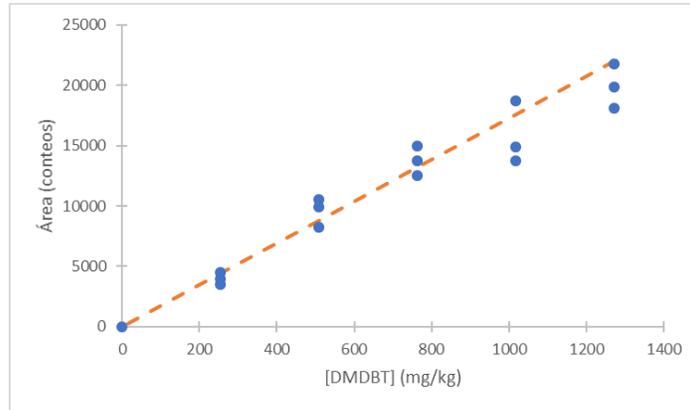


Figura A5.3 Curva de calibración obtenida para el DMBDT.

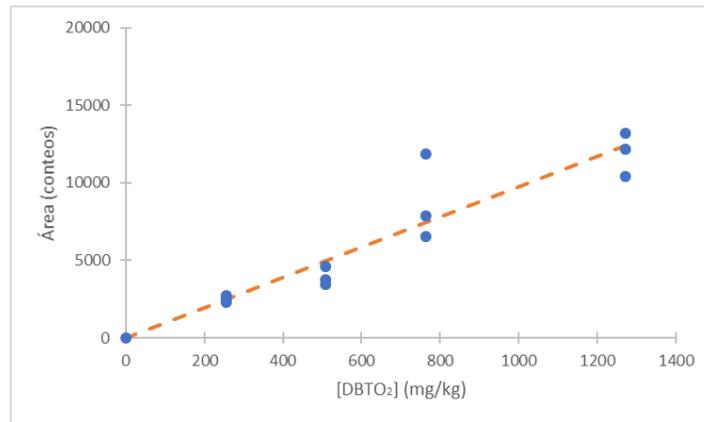


Figura A5.4 Curva de calibración obtenida para el DBTO₂.

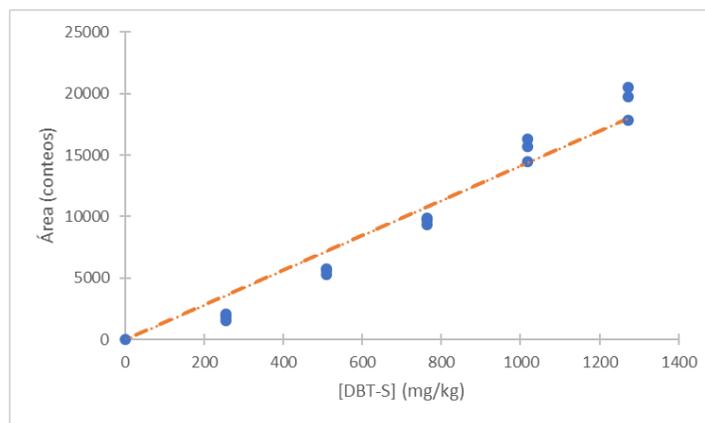


Figura A5.5 Curva de calibración obtenida para el DBT-S.

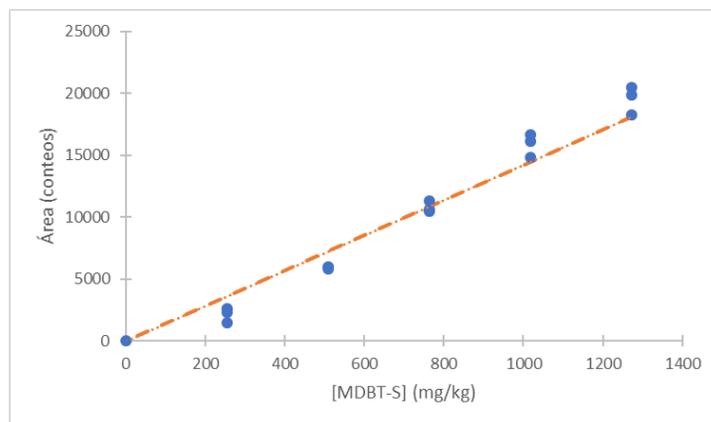


Figura A5.6 Curva de calibración obtenida para el MDBT-S.

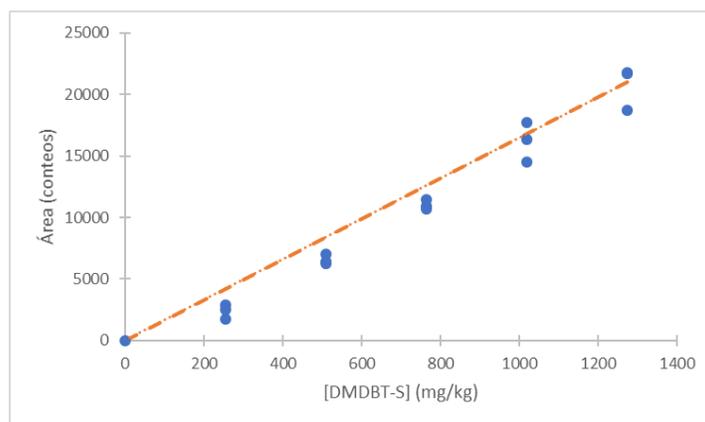


Figura A5.7 Curva de calibración obtenida para el DMDBT-S.

Tabla A5.1 Ecuaciones obtenidas mediante curvas de calibración.

Compuesto	Ecuación
DBT	$A = 15.510 * [DBT]$
MDBT	$A = 16.628 * [MDBT]$
DMDBT	$A = 17.288 * [DMDBT]$
DBTO ₂	$A = 9.741 * [DBTO_2]$
DBT-S	$A = 14.119 * [DBT-S]$
MDBT-S	$A = 14.216 * [MDBT-S]$
DMDBT-S	$A = 16.482 * [DMDBT-S]$