



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Efecto de compuestos nitrogenados sobre ODS en catalizadores
de W, Mo y V”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

DAVID ANTÓN ESPARZA ORTÍZ



Ciudad Universitaria, CDMX, 2022



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: Profesora: Aida Gutiérrez Alejandre

SECRETARIO: Profesor: Rodolfo Zanella Specia

1er. SUPLENTE: Profesor: Oscar Hernández Meléndez

2° SUPLENTE: Profesor: Héctor Javier Martínez Grimaldo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT,
LABORATORIO 255, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

SUSTENTANTE

DAVID ANTÓN ESPARZA ORTÍZ

Agradecimientos

A mi abuelito, Jesús Ángel Esparza y Lara, por su inagotable amor, por su incondicional apoyo en la carrera y en la vida. Este trabajo está dedicado a ti, como retribución y muestra de gratitud, ya que todos mis logros te los debo a ti. Gracias por ser mi inspiración y ejemplo. Tenerte en mi vida me llena el alma de dicha.

A mi mamá, Tania Ilda Esparza Ortíz, por su ternura y su inmenso cariño, por creer en mí y alentarme siempre, por su apoyo inamovible, por hacer todo lo que esta a su alcance para hacerme feliz y por hacerme sentir que no importa lo que pase, siempre estará para mí.

A mi compañera de vida, Noemí Alyxandría Romero Dubon, por esclarecerme en los momentos de mayor oscuridad, por ser mi motor y mi luz, mi fuente infinita de alegría, por compartir la vida juntos, por ser mi amiga y por brindarme su amor, sus suspiros y sus sonrisas.

Al Dr. Luis Cedeño Caero, por creer en mi y alentarme, incluso cuando yo mismo no tenía la fuerza para hacerlo, por toda la ayuda brindada, por las interminables platicas que siempre acababan en temas de comida, por ofrecerme una parte de su vida y por concederme el honor de poderlo llamar amigo.

A los sinodales, Aida Gutiérrez Alejandre, Rodolfo Zanella Specia, Oscar Hernández Meléndez y Héctor Javier Martínez Grimaldo por su ayuda, sus consejos y correcciones.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por brindarme esta carrera y por ofrecerme una casa entre sus aulas, jardines y pasillos.

A mis amigos de la facultad Kenia, Aldo, Maru y Vega por brindarme su cariño, apoyo y compañía y a los del árbol que siempre tendrán un lugar especial en mis recuerdos.

Al proyecto DGAPA IN104520 y al subprograma 127 “Formación básica en investigación” por el apoyo económico proporcionado durante este proyecto.

Contenido

Introducción.....	7
2. Antecedentes	10
2.1 Tecnologías para desulfuración	10
2.1.1 Proceso de hidrodesulfuración (HDS).....	11
2.1.2 Precipitación de compuestos benzotiofénicos	13
2.1.3 Extracción con solventes	14
2.1.4 Alquilación de compuestos organosulfurados.....	14
2.1.5 Destilación catalítica	15
2.1.6 Adsorción selectiva	15
2.1.7 Proceso de biodesulfuración.....	15
2.2 Desulfuración oxidativa (ODS)	16
2.3 Catalizadores heterogéneos para ODS	18
2.3.1 Soportes catalíticos.....	19
2.3.2 Envenenamiento catalítico.....	20
2.4 Compuestos nitrogenados	21
2.4.1 Quinolina.....	21

2.4.2 Indol	22
3. Objetivos	24
3.1 Objetivo general	24
3.2 Objetivos particulares.....	24
4. Metodología.....	25
4.1 Síntesis de los catalizadores.....	26
4.2 Caracterización de los catalizadores.....	29
4.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR).....	30
4.2.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	33
4.3 Pruebas de actividad catalítica	34
4.3.1 Cromatografía de gases	35
4.3.2 Yodometría	36
5. Resultados y su discusión	37
5.1 Caracterización de los catalizadores.....	37
5.1.1 Reducción a temperatura programada (TPR).....	37
5.1.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	42
5.2 Pruebas de actividad catalítica	47

5.2.1 Cromatografía de gases	48
5.2.2 Pruebas de actividad sin la presencia de compuestos nitrogenados.....	48
5.2.3 Pruebas de actividad en presencia de compuestos nitrogenados.	53
5.3 Pruebas de adsorción de indol sobre catalizadores soportados en alúmina y titania.	57
5.4 Espectrometría de masas	61
Conclusiones.....	63
Referencias	66
Anexos	69
Anexo A. Cálculos utilizados para preparar las soluciones para impregnación.	69
Anexo B. Yodometría	72
Anexo C. Obtención de coeficientes cinéticos.	73

Introducción

Este proyecto tiene como objetivo principal, estudiar el efecto que genera la presencia de compuestos nitrogenados, sobre la actividad de catalizadores trimetálicos de W, Mo y V, en el proceso de desulfuración oxidativa (ODS).

Para cumplir este objetivo se deberán sintetizar una serie de catalizadores que presenten actividad catalítica en el proceso de ODS, para posteriormente añadir a la mezcla de reacción compuestos nitrogenados, que son conocidos por su efecto de envenenamiento catalítico, para comparar los resultados de actividad entre reacciones efectuadas en presencia de compuestos con nitrógeno y sin ellos.

La importancia de realizar este estudio radica en la vehemente necesidad de disminuir las cantidades de compuestos azufrados presentes en los combustibles fósiles, con la finalidad de reducir los efectos ambientales perjudiciales que dichos compuestos generan. Así mismo, es necesaria la remoción de estos compuestos organosulfurados debido a la corrosión que generan en las partes metálicas con las que entran en contacto, tanto de plantas industriales, como al interior de los motores de vehículos de combustión interna. Además de que la implementación de nuevos catalizadores para el proceso ODS, disminuye considerablemente el gasto energético y económico, comparado con los procesos de desulfuración tradicionales, especialmente el hidrot ratamiento, que es el proceso mayormente utilizado en la actualidad.

El interés en analizar el efecto que tienen los compuestos nitrogenados sobre la actividad de los catalizadores se debe, a que, en el petróleo, utilizado para la fabricación de combustibles, las moléculas de nitrógeno, tan nocivas para los procesos catalíticos están presentes.

El nitrógeno es ampliamente conocido por actuar como un veneno catalítico ya que se adsorbe fuertemente en los sitios activos de los catalizadores, impidiendo de esta

manera que las moléculas de azufre que se desean eliminar ocupen estos sitios para reaccionar. Por este motivo existe la necesidad de implementar procesos de desnitrificación, por lo cual el desarrollo de catalizadores resistentes al envenenamiento causado por nitrógeno eliminaría la necesidad de la implementación de este último proceso, reduciendo aún más los costos de producción de combustibles, por la simplificación de las plantas productoras, y por la reducción de la frecuencia de sustitución los catalizadores gastados o envenenados.

Este proyecto se plantea en cuatro etapas fundamentales:

La etapa inicial consiste en la síntesis de los catalizadores, utilizando tres sales precursoras, que contienen las especies metálicas de W, Mo y V, las cuales se depositarán en óxido de titanio (TiO_2) y alúmina (Al_2O_3) para fines comparativos.

La siguiente etapa consiste en la caracterización de los catalizadores previamente sintetizados, mediante reducción a temperatura programada (TPR) y análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), con el objetivo de conocer la estructura superficial, la distribución de cada metal en la superficie y la composición elemental de cada catalizador, así como el estado de oxidación de las especies metálicas. Como referencia se sintetizarán catalizadores equivalentes utilizando alúmina como soporte respetando la carga de las especies metálicas presentes en los catalizadores soportados en titania, para poder realizar una comparación y determinar el efecto que tienen los distintos soportes en la actividad catalítica.

Una vez realizada la caracterización de los catalizadores, se procederá a realizar las pruebas de actividad catalítica, en donde se llevarán a cabo reacciones de oxidación de compuestos dibenzotiofénicos (DBT's) y se determinará la concentración de reactivos y productos con un cromatógrafo de gases, monitoreando el comportamiento de la reacción en el tiempo. Mediante estos

estudios cinéticos se desea encontrar la composición y los estados de oxidación de las especies metálicas que presenten mayor actividad en ODS.

La parte central de este proyecto de investigación consiste en la adición de compuestos nitrogenados a la mezcla de reacción, para valorar el efecto de estos compuestos en el desarrollo de la reacción y así determinar la influencia que tienen sobre la actividad catalítica y conocer el motivo de estas variaciones.

2. Antecedentes

Se han desarrollado diversas técnicas para la remoción de compuestos de azufre, este apartado es un compendio de algunas de las técnicas existentes, recalcando el proceso de desulfuración oxidativa (ODS), ejemplificando los catalizadores empleados para este proceso y finalmente desarrollando las características de los compuestos nitrogenados empleados en este proyecto.

2.1 Tecnologías para desulfuración

Se han desarrollado diversos métodos y tecnologías para realizar la desulfuración de los combustibles, estos métodos se pueden clasificar basándose en el proceso principal que utilizan para la remoción de azufre. Existen dos grandes categorías de clasificación de estos procesos: los que consumen hidrógeno (HDS convencional y avanzada) y los que no consumen hidrógeno. También se pueden clasificar por su naturaleza como procesos físicos o químicos añadiendo una tercera categoría en donde la identificación de la naturaleza física o química no es claramente distinguible. (Song y col. 2003). Los procesos de desulfuración más comunes se categorizan y ejemplifican en la **figura 2.1**.

De los procesos mencionados, la HDS es el método más comúnmente utilizado para la eliminación de azufre en las diferentes fracciones de petróleo, sin embargo, es importante conocer la utilidad de los demás procesos ya que pueden ser empleados cuando el hidrot ratamiento no resulte viable. Además, el HDS requiere de condiciones de operación difíciles de alcanzar para obtener combustibles con ultra bajo contenido de azufre, por lo que la utilización de un proceso complementario a la HDS es necesario para cumplir los requerimientos actuales. A continuación, se describen brevemente los procesos mencionados.

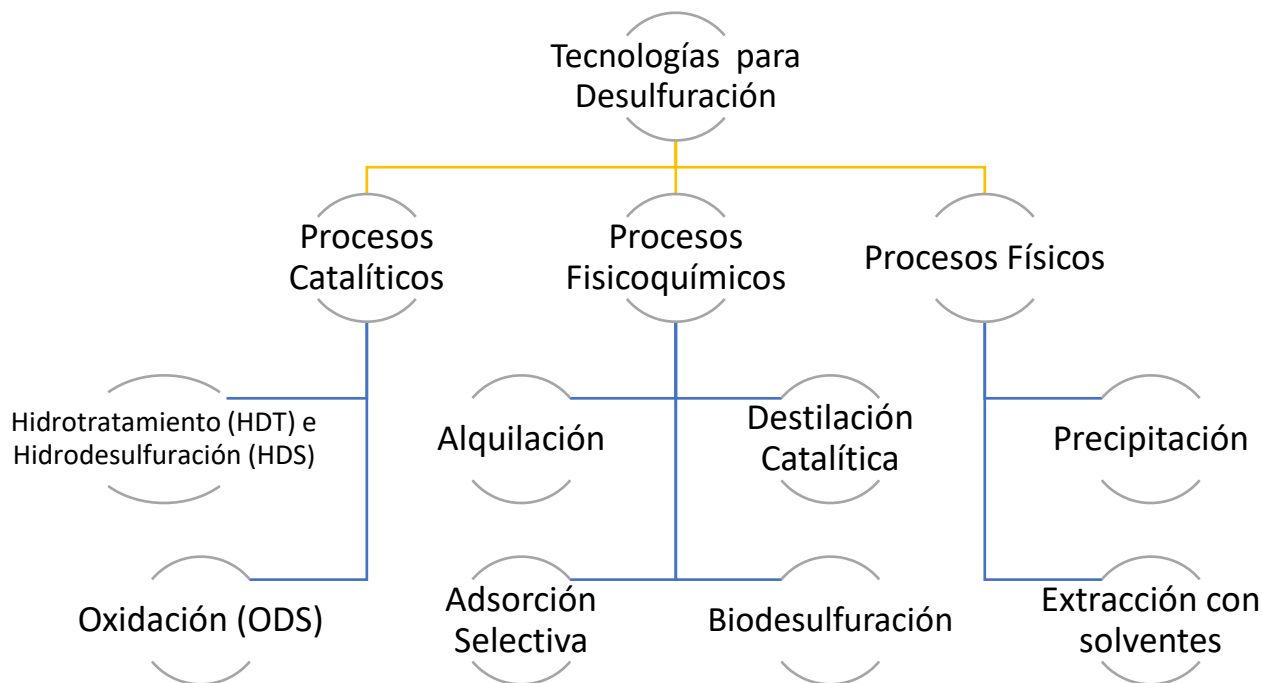


Figura 2.1 Tecnologías para la desulfuración de combustibles.

2.1.1 Proceso de hidrodesulfuración (HDS)

El método convencional para la reducción de azufre es la Hidrodesulfuración (HDS). En el proceso HDS, el hidrógeno y los compuestos orgánicos de azufre reaccionan entre sí, a altas temperaturas (hasta 400°C) y presiones (hasta 100 atm), dando como productos sulfuro de hidrógeno (H₂S) y los hidrocarburos desulfurados (Zhao y col. 2009; Cedeño y col. 2006).

Los compuestos organosulfurados están presentes en la mayoría de las fracciones del crudo y su reactividad varía dependiendo de su estructura, aunque generalmente las fracciones de destilación con un punto de ebullición más elevado o fracciones pesadas contienen mayor cantidad de compuestos organosulfurados y de mayor peso molecular y alta estabilidad.

El orden de eficiencia de HDS para la eliminación de diferentes compuestos organosulfurados, se muestran en la **figura 2.2** en donde se puede notar que las

moléculas con estructuras de anillos aromáticos resonantes presentan la mayor estabilidad y son mayormente refractarios.

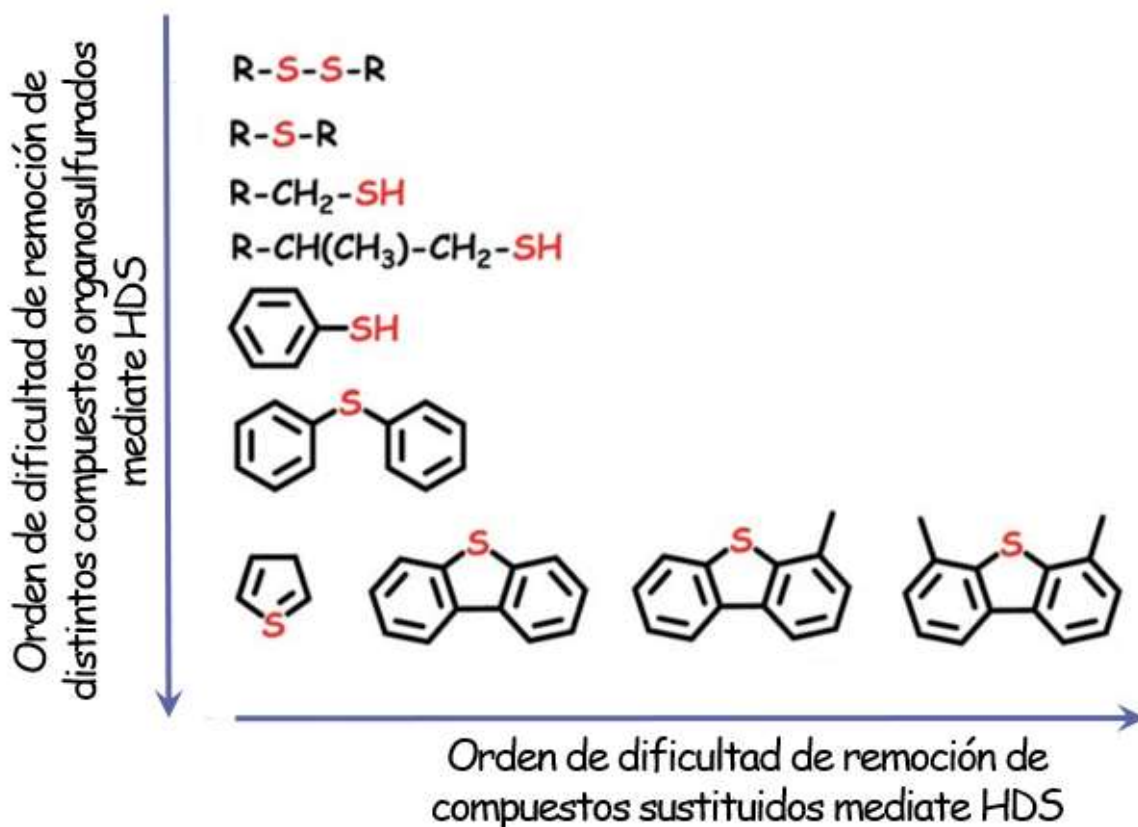


Figura 2.2 Compuestos organosulfurados presentes en combustibles ordenados por la dificultad de remoción mediante HDS.

De todos los compuestos azufrados, los que permanecen en el diésel con niveles de azufre menores a 500 ppm son los dibenzotiofenos (DBT's) sustituidos en las posiciones 4 y/o 6 lo que impide una desulfuración menor a 15 ppm mediante la (HDS). Para solucionar este problema se han desarrollado otras tecnologías de desulfuración, entre ellas destaca el proceso de desulfuración oxidativa (ODS). Este proceso generalmente se realiza como una etapa posterior al hidrotreatment debido a que los compuestos considerados refractarios en HDS son altamente reactivos en ODS.

En el eje vertical de la **figura 2.3** se presenta la reactividad relativa de los compuestos azufrados típicos en HDS, en el eje horizontal se muestra la temperatura de las fracciones de destilación primarias y la concentración de azufre presente, hay que destacar que a medida que se disminuye el contenido de S persisten las moléculas más recalcitrantes en HDS (Pichardo y col. 2013).

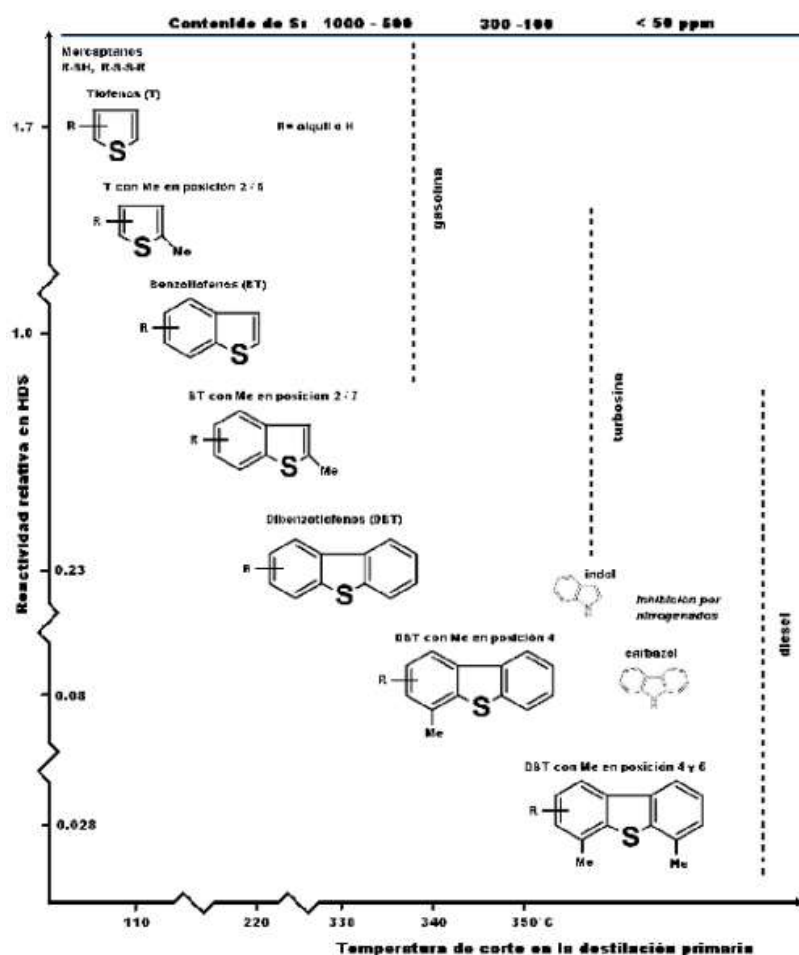


Figura 2.3 Compuestos organosulfurados presentes en las diferentes fracciones destiladas y su reactividad relativa en el proceso HDS.

2.1.2 Precipitación de compuestos benzotiofénicos

Esta técnica se basa en la formación y subsecuente remoción de un complejo insoluble de transferencia de carga, aprovechando la alta densidad electrónica de los compuestos benzotiofénicos y los alquilbenzotiofenos. Estos compuestos al tener una alta densidad electrónica tienen la capacidad de donar electrones, de esta manera al añadir compuestos aceptores de electrones se pueden generar fácilmente complejos de transferencia de carga con los DBT's.

Este proceso tiene una eficiencia muy baja ya que este tratamiento remueve solo el 20% del azufre presente, además existe una competencia entre la formación de complejos de los DBT's y otros aromáticos no azufrados, lo cual indica una baja selectividad hacia los DBT's. Además, hay que considerar el efecto que tengan los compuestos nitrogenados, sobre la formación del complejo.

2.1.3 Extracción con solventes

Los compuestos organosulfurados son solubles en solventes con alta polaridad, para llevar a cabo la desulfuración por extracción, se realiza una selección de disolventes y se optimizan las condiciones para obtener una alta selectividad.

Los disolventes más utilizados son el alcohol etílico, acetona, polietilen-glicol y algunos que contienen nitrógeno como el acetonitrilo. Este último ha demostrado ser uno de los mejores para lograr una desulfuración profunda.

Otra alternativa que se ha empleado en lugar de los disolventes orgánicos tradicionales son los líquidos iónicos, estos líquidos no son volátiles y tienen presiones de vapor muy bajas. Modificando los cationes o aniones se puede manipular a voluntad la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica de estos líquidos. Líquidos iónicos como el cloroaluminato, hexafluorofosfato y tetrafluoroborato han mostrado buena selectividad para la extracción de los compuestos organosulfurados de diésel, sin embargo, sus altos costos de producción los hacen inadecuados para este objetivo.

2.1.4 Alquilación de compuestos organosulfurados

Esta tecnología se basa en cambiar el punto de ebullición, al formar compuestos organosulfurados alquilados con un punto de ebullición mayor, lo que permite la separación de las fracciones ligeras por destilación.

2.1.5 Destilación catalítica

La destilación catalítica acopla una reacción química y la separación de los productos. Es útil en reacciones altamente exotérmicas ya que, al existir la destilación en el mismo equipo de reacción, se disipa el calor y se desplaza el equilibrio químico por la remoción de los productos. Las reacciones que se llevan a cabo son las reacciones típicas de HDS.

2.1.6 Adsorción selectiva

Este es un proceso que está basado en la capacidad de un adsorbente sólido para separar los compuestos sulfurados, basándose en el mecanismo de interacción que tienen estos compuestos con los adsorbentes. La adsorción se puede dividir en adsorción reactiva y física. La física consiste en la adsorción de los compuestos organosulfurados en un sólido para posteriormente regenerarlo lavando el adsorbente sólido con disolventes, eliminando así los compuestos de azufre. La adsorción reactiva consiste en la interacción química de la molécula de azufre, usualmente en forma de sulfuros, con el adsorbente.

Esta capacidad de adsorción se ven determinadas por las propiedades del material, así como su durabilidad y regenerabilidad, por lo que se necesita una gran cantidad de adsorbente para una desulfuración efectiva. Entre los materiales mayormente utilizados destacan el carbón activado, las zeolitas, catalizadores de NiMo/alúmina, entre otros.

2.1.7 Proceso de biodesulfuración

Una de las alternativas para eliminar el azufre de combustibles es por métodos biológicos, en los cuales se emplean microorganismos que consumen S para su crecimiento y funcionamiento. Algunos microorganismos pueden consumir los DBT's, pero solo ciertos microorganismos son selectivos hacia algún compuesto, lo que hace muy extenso la investigación necesaria.

2.2 Desulfuración oxidativa (ODS)

La desulfuración oxidativa consiste en la oxidación de los compuestos organosulfurados, principalmente los DBT'S a sus correspondientes sulfonas, mediante la reacción mostrada en la **figura 2.4** Dichas sulfonas son solubles en disolventes polares, lo que permite removerlos mediante una extracción con disolventes.

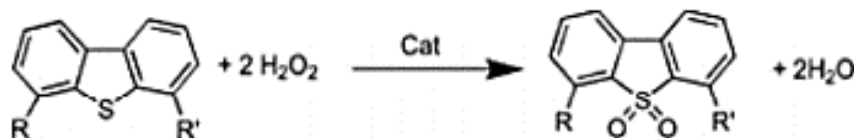


Figura 2.4 Reacción de (ODS) (Pichardo y col. 2013).

La ODS es un proceso que elimina los compuestos de azufre de las materias primas de los combustibles mediante la reacción de oxidación en presencia de un agente oxidante adecuado. En donde los compuestos de azufre de las materias primas de los combustibles se someten a oxidación secuencial para obtener las sulfonas, a través de un producto intermediario llamado sulfóxido (**figura 2.5**).

Durante la ODS, los oxidantes transfieren químicamente sus especies reactivas de oxígeno a los compuestos de azufre para la formación de las sulfonas. Este proceso consta de dos etapas: la oxidación de los compuestos de azufre a sulfonas y la eliminación de las sulfonas. Los cambios bruscos de polaridad y la reducción de las energías de los enlaces C-S de los compuestos de azufre después de la ODS hacen que las sulfonas sean fácilmente separables de los hidrocarburos y fácilmente procesables para su uso posterior. Las sulfonas pueden separarse de las materias primas de los combustibles mediante la extracción con disolventes, adsorción o la destilación térmica. En la extracción con disolventes, se utilizan disolventes polares para extraer las sulfonas de los aceites no polares que son ricos en compuestos de hidrocarburos. La destilación térmica es un proceso de separación de las sulfonas

de las materias primas de los combustibles sobre la base de sus temperaturas de ebullición con el hecho de que las sulfonas tienen un punto de ebullición más alto que sus compuestos de azufre de origen. Así, recogiendo sólo las fracciones de menor ebullición, se puede hacer que las sulfonas se asienten como residuos.

La extracción con disolventes se utiliza a menudo para la eliminación de las sulfonas porque es un proceso relativamente práctico. En la **figura 2.5** se muestra un esquema del proceso ODS combinado con la extracción por solventes. Los disolventes utilizados para la extracción de las sulfonas deben tener las siguientes características en comparación con el combustible (fase no polar): inmiscibilidad, capacidad de disolver los compuestos de azufre oxidados, punto de ebullición relativamente bajo para facilitar la separación de las sulfonas, incapacidad de formar fácilmente una emulsión con el combustible, diferencia de densidad sustancial para facilitar la separación, precio bajo y capacidad de mantener las propiedades del combustible (Rajendran y col. 2020).

Una ventaja de la ODS es la fuerte afinidad del azufre por el oxígeno y el menor potencial de oxidación de los compuestos de azufre en comparación con los potenciales de los hidrocarburos, esto promueve la oxidación selectiva sin dañar los enlaces C-C y C-S.

A lo largo de los años, se han estudiado una gran variedad de oxidantes como el H_2O_2 , el O_2 molecular, el TBHP, el ozono y el aire entre muchos otros. El sistema de ODS puede clasificarse en tres tipos: sistema líquido bifásico con oxidantes solubles en agua, sistema líquido monofásico con oxidantes solubles en la fase orgánica y sistema gas-líquido con oxidantes en fase gaseosa. A pesar de la larga

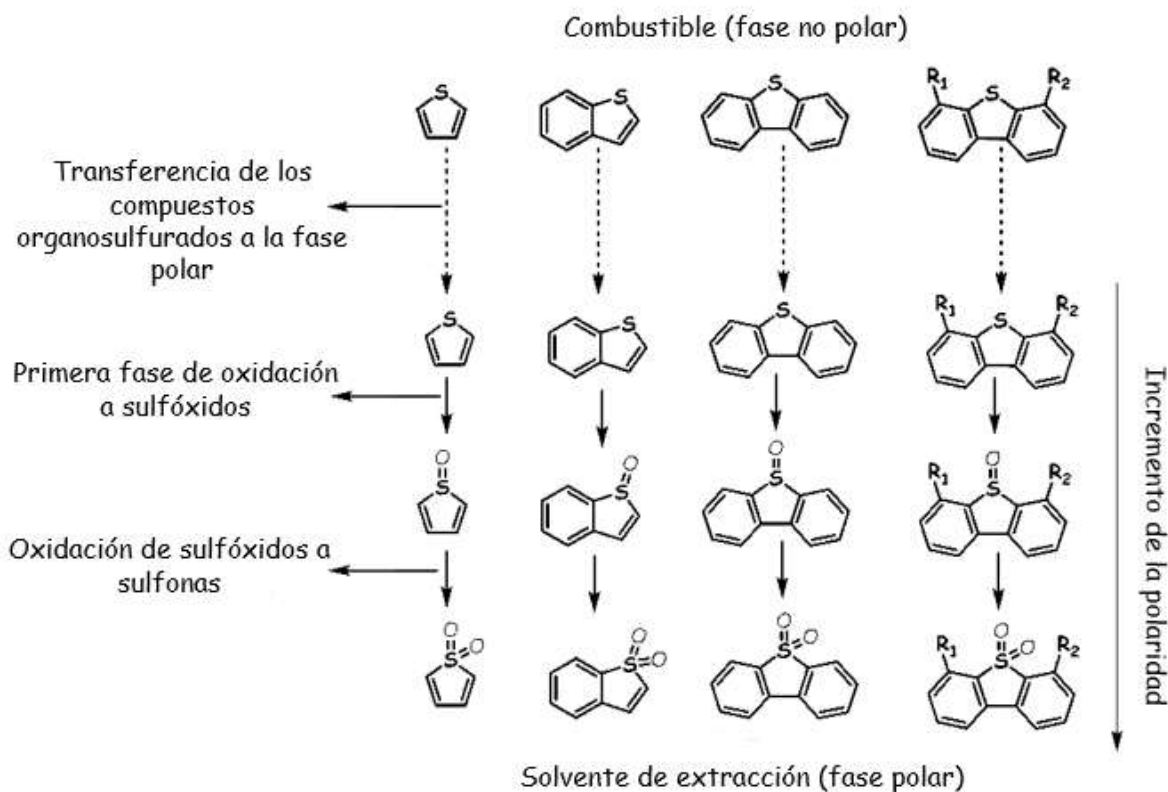


Figura 2.5 ODS de compuestos azufrados representativos, combinados con la extracción con disolvente mediante diferencia de polaridad.

lista de oxidantes, el H_2O_2 se destaca repetidamente como un mejor oxidante, ya que tiene más oxígeno activo y sólo deja agua como residuo. Debido a la eficacia en la oxidación de los compuestos azufrados a sulfonas, que son fácilmente separables de las materias primas de los combustibles, se presume que la ODS es una buena alternativa o complemento del HDS (Rajendran y col. 2020).

2.3 Catalizadores heterogéneos para ODS

El proceso ODS puede realizarse sin la necesidad de emplear catalizadores, aunque se deben emplear condiciones mucho más severas y los rendimientos que se obtienen son muy bajos, por lo tanto, es necesario utilizar un catalizador para aumentar la velocidad del proceso, obteniendo mayores rendimientos a condiciones mucho más suaves.

Se han estudiado diversos tipos de catalizadores para el proceso ODS entre ellos destacan los óxidos metálicos, los titanio-silicatos, polioxometalatos, complejos metálicos, estructuras metal-orgánicas y catalizadores no metálicos, entre algunos otros.

De entre todos los tipos de catalizadores, destacan por su amplia utilización los óxidos metálicos soportados, entre sus ventajas destacan por la facilidad para sintetizarlos, su alta estabilidad además de ser insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos.

Hasta ahora, para ODS, se han utilizado una gran variedad de metales de transición como catalizadores, en su forma metálica o soportados. La actividad de cada metal depende de su naturaleza, pero como los metales mayormente utilizados se pueden remarcar los óxidos de Mo, W, Ti, y V. Otros metales y especies químicas que destacan por su utilización son: Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru, Pd, Ir, Pt, Au, Mn, Al, Si, Sn, Pb, Bi por enlistar los más utilizados. (Martín y col. 2020; Rajendran y col. 2020).

2.3.1 Soportes catalíticos

Una misma especie de óxido metálico puede presentar distinta actividad en ODS al estar en diferentes soportes. Al soportar un óxido metálico, se debe encontrar la carga óptima necesaria. Una carga menor puede producir una menor cantidad de sitios activos y por otra parte una carga mayor, puede reducir la actividad por formación de multicapas o aglomeraciones.

La actividad catalítica de óxidos metálicos soportados puede ajustarse variando las propiedades texturales del catalizador. Los soportes que presentan una gran área superficial y mesoporosidad generalmente promueven altas dispersiones de los óxidos metálicos comparado con soportes con menor área, los cuales incrementan la actividad en ODS.

Los soportes deben cumplir ciertas características para su utilización, entre estas, se pide que tenga alta dureza y resistencia, que tenga alta área superficial y alta porosidad, que sea inerte y que tenga alta regenerabilidad y se desea que tenga un bajo costo.

Existen una infinidad de materiales que se han utilizado como soportes para catalizadores entre los principales tipos destacan los soportes poliméricos y los soportes inorgánicos como son las arcillas, el óxido de aluminio (Al_2O_3), alúmina, bauxita o laterita, el carbón activado, el óxido de titanio (TiO_2) y las zeolitas compuestas por óxido de aluminio y silicio.

2.3.2 Envenenamiento catalítico.

En varios procesos químicos más de un mecanismo de desactivación limita la vida útil del catalizador, generando periodos cortos de operación. Es por ello por lo que se tiene un gran interés en incrementar la vida útil del catalizador en aquellas fases donde el tiempo es corto o donde existe desactivación irreversible.

El envenenamiento es la quimisorción de reactivos, productos o impurezas sobre sitios activos del catalizador. Para que una especie química actúe como un veneno debe competir por los mismos sitios catalíticos que las especies químicas que deben llevar a cabo la reacción principal. Además, los contaminantes adsorbidos pueden inducir cambios en la estructura electrónica o geométrica de la superficie.

Dependiendo de la fuerza de adsorción, los catalizadores presentan dos tipos de desactivación: reversible e irreversible. La mayoría de los compuestos contaminantes son sustancias que se quimisorben irreversiblemente a la superficie de los sitios activos.

Uno de los contaminantes sobre metales catalíticos ampliamente estudiado es el azufre, el cual se encuentra en forma de compuestos orgánicos como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno o en forma de compuesto

inorgánico como sulfuro de hidrógeno. Generalmente, un átomo de azufre fuertemente adsorbido bloquea físicamente al menos cuatro sitios activos de reacción. Posteriormente, debido al enlace metal-azufre fuertemente formado, el azufre modifica electrónicamente los átomos metálicos más cercanos, modificando la capacidad de adsorción (Tellez y col. 2021).

2.4 Compuestos nitrogenados

Otro factor importante que considerar en las reacciones de HDS y ODS, es la presencia de compuestos nitrogenados como el Indol y la quinolina que representan venenos para los catalizadores. Estos compuestos compiten fuertemente por los sitios activos, debido a su alta afinidad por adsorberse irreversiblemente sobre los sitios activos de los catalizadores (Pichardo y col. 2013), además la descomposición de estas moléculas causa contaminación atmosférica mediante NO_x.

Recientemente, debido a reglas de protección ambiental más severas y al uso creciente de crudos pesados y extrapesados la hidrodesnitrogenación (HDN) se ha convertido en uno de los procesos de primordial importancia en la industria petrolera (Rodríguez y col. 2010).

Con el objetivo de entender la interacción que tienen estos compuestos en el proceso de ODS, se describirán dichos compuestos a continuación.

2.4.1 Quinolina

La quinolina es un compuesto nitrogenado heterocíclico formado por un anillo de benceno y uno de piridina como se muestra en la **figura 2.6** Tiene carácter básico, debido a que puede donar sus electrones, aunque las reacciones de sustitución electrofílica se llevan a cabo sobre el anillo bencenoide, debido a que la densidad electrónica del anillo pirinoide disminuye por la presencia del átomo de nitrógeno.

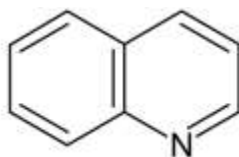


Figura 2.6 Estructura de la quinolina.

2.4.2 Indol

El indol es un compuesto nitrogenado heterocíclico formado por un anillo de benceno y uno de pirrol (**figura 2.7**) a diferencia de la quinolina, no tiene carácter básico y el anillo del heterociclo es más rico en densidad electrónica comparándolo con el anillo de benceno.

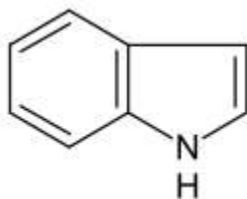


Figura 2.7 Estructura del indol.

Estos compuestos nitrogenados se eligieron de acuerdo con los resultados presentados por (Cedeño y col. 2006) en donde se observa que la reacción de oxidación de los compuestos benzotiofénicos condujo directamente a la sulfona correspondiente, y la oxidación de carbazol y la quinolina no ocurren. Lo que se observó fue que la extracción ocurre principalmente en la fase solvente.

Los resultados de remoción de azufre total y el rendimiento de la conversión a sulfona, obtenidos por (Cedeño y col. 2006) en presencia de 900 ppm de compuestos nitrogenados (quinolina, carbazol o indol), con el catalizador más activo (V/Al) y oxidante (H_2O_2), se observa que el carbazol e indol afectan la actividad ODS de los compuestos azufrados de manera que la eliminación total de azufre

disminuye ligeramente y el rendimiento en sulfonas disminuye considerablemente. En presencia de quinolina, este efecto es más significativo. Entonces, el efecto de los compuestos nitrogenados es mayormente apreciable en el rendimiento de sulfonas y la actividad de ODS se inhibe en el siguiente orden: quinolina > indol > carbazol.

3. Objetivos

En esta sección se plantean los objetivos que se desean cumplir a lo largo del desarrollo de este trabajo.

3.1 Objetivo general

- Evaluar el efecto de compuestos nitrogenados sobre el proceso ODS con catalizadores a base de óxidos de W, Mo y V, soportados en titania y alúmina.

3.2 Objetivos particulares

- Desarrollar la metodología para sintetizar catalizadores bimetálicos y trimetálicos requeridos para el proceso de ODS, a base de óxidos de W, Mo y V soportados en Al_2O_3 y TiO_2 .
- Determinar la influencia que tienen los distintos soportes en la actividad catalítica.
- Comparar las constantes cinéticas globales de cada catalizador para la reacción de oxidación de DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT y 4,6-DEDBT, con la finalidad de encontrar la combinación de especies metálicas que conformen el catalizador más activo.
- Determinar el efecto que tiene sobre la actividad, la adición de compuestos nitrogenados e interpretar la interacción que existe entre estos y los distintos catalizadores.

4. Metodología

En este apartado se describe el proceso a seguir para sintetizar y analizar los catalizadores que se emplearán para llevar a cabo las reacciones de oxidación de compuestos organosulfurados, estudiando el avance de estas reacciones para determinar la actividad catalítica de cada catalizador y de esta manera cumplir los objetivos planteados.

Este proceso tiene múltiples pasos que pueden ser divididos en tres etapas fundamentales de la experimentación.

La primera etapa es la síntesis de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos soportados en alúmina y titania, que contengan la misma carga de cada especie metálica por área de soporte, para poder tener resultados comparables entre catalizadores con distintos soportes.

La segunda consiste en la caracterización de los catalizadores sintetizados mediante las técnicas de SEM-EDX y TPR. Para conocer los detalles estructurales, la distribución de los metales en el catalizador y para determinar las especies de óxidos metálicos presentes.

Finalmente, la tercera consiste en la realización de pruebas de actividad de los catalizadores, mediante el estudio de la cinética de la oxidación de los compuestos organosulfurados (DBT's) con y sin la presencia de compuestos nitrogenados.

En la **figura 4.1** se muestra de manera general los pasos que se siguieron para el desarrollo experimental realizado.

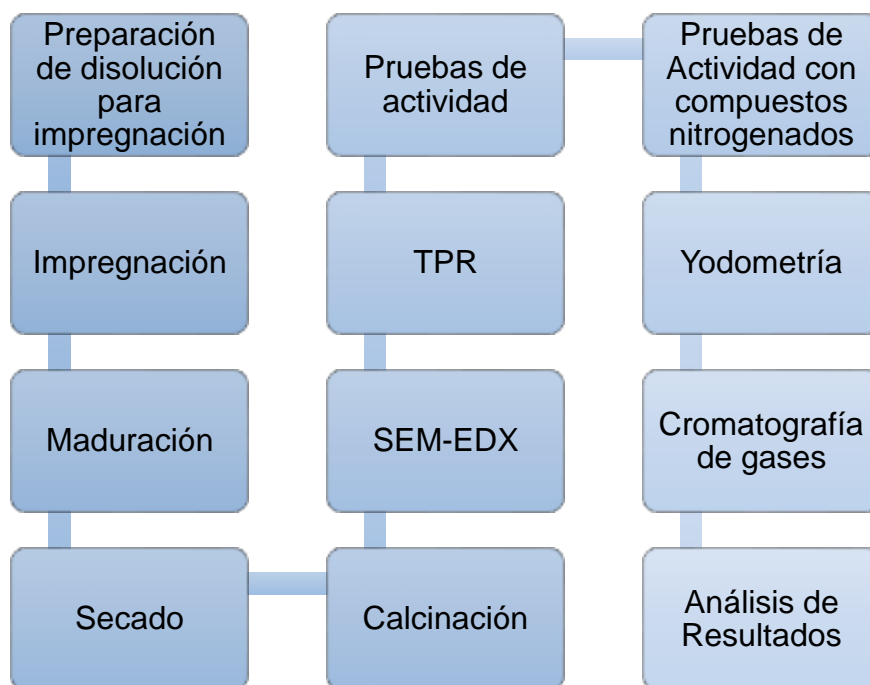


Figura 4.1 Diagrama de flujo de la metodología utilizada.

4.1 Síntesis de los catalizadores

Para realizar la síntesis de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos, inicialmente se desea conocer el volumen de poro de la titania y de la alúmina, por lo que se realiza la técnica de impregnación por volumen de poro con la finalidad de conocer el volumen necesario de disolución con la que se impregnaran los soportes, para añadir las sales precursoras a los soportes. El volumen obtenido, las características y las propiedades de los soportes se muestran en la **tabla 4.2**.

Tabla 4.2 Propiedades de los soportes.

Soporte	Alúmina	Titania
Marca	Gilder	Hombitek
Fórmula química	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Área (m ² /g)	213	120
Volumen de impregnación (ml/g)	2.44	0.84

Conociendo el volumen de poro de cada soporte se debe establecer la masa de las sales precursoras a utilizar, que será disuelta en una cantidad de agua igual al volumen de poro, para realizar la impregnación incipiente de los soportes.

La cantidad de cada especie metálica, en porciento en peso, es de vanadio al 2%, de tungsteno al 8% y de molibdeno al 8.35% buscando una relación 1:2 de átomos de molibdeno soportado con respecto al tungsteno, por unidad de área.

Esta composición presentó mayor actividad catalítica de acuerdo con lo establecido por (Peña, 2021) para catalizadores soportados en alúmina.

Las sales precursoras utilizadas para preparar los catalizadores fueron: metavanadato de amonio (NH₄VO₃), metatungstato de amonio (NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀) •H₂O y heptamolibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄.

Se prepararon un total de ocho catalizadores, de estos, cuatro utilizando alúmina como soporte, dos fueron parcialmente reducidos (después de calcinados) y los otros dos fueron sólo calcinados a 900°C (en su estado de oxidación más alto).

Los cuatro restantes se prepararon conservando la misma carga por área de átomos de metal/nm² de área de soporte, pero utilizando titanía.

Las sales precursoras de vanadio y tungsteno se disolvieron simultáneamente en disolución acuosa, primero se disolvió la sal de vanadio añadiendo a la disolución ácido oxálico para aumentar la solubilidad y posteriormente se disolvió la sal de tungsteno. Para conseguir disolver las sales con mayor facilidad se prepararon las disoluciones sumergidas en una tina de ultrasonido, con este procedimiento se prepararon dos disoluciones, con distintas concentraciones para realizar la impregnación de los soportes de alúmina y titanía.

Una vez realizada la impregnación y dejándolos madurar por 12 horas, se secaron a 100°C por 24 horas en una estufa, con la finalidad de eliminar el disolvente. Posteriormente, las muestras pasaron por una etapa de calcinación a 500°C, durante 5 horas, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y con un flujo continuo de aire de 20 mL/min. Esto con el fin de oxidar las sales precursoras y aumentar las interacciones metal-soporte fijando las especies oxidados al soporte. Finalmente, los catalizadores, de W y V se impregnaron con disoluciones que aportaran la carga de molibdeno requerida, nuevamente se dejaron madurar por un periodo de 60 horas, se secaron y se calcinaron, siguiendo el mismo procedimiento anterior. De los catalizadores calcinados se separaron muestras de 0.25 gramos, para realizar la reducción a temperatura programada (TPR) y así obtener los catalizadores reducidos correspondientes.

La **tabla 4.3** muestra los valores de por ciento en peso añadido mediante la impregnación de los catalizadores, estos valores se obtuvieron manteniendo en todos los catalizadores una carga de vanadio de 1.14 átomos/nm², a su vez una carga de tungsteno de 1.5 átomos/nm² y finalmente para los cuatro catalizadores que incluyen molibdeno de 3.3 átomos/nm².

Tabla 4.3. Nomenclatura y Composición teórica de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	V	W	Mo	Temperatura de Reducción
	(%peso)	(%peso)	(%peso)	(°C)
WV/Al₂O₃	2	8	-	Sin Reducir
WV/Al₂O₃ R	2	8	-	900
MoWV/Al₂O₃	2	8	8.35	Sin Reducir
MoWV/Al₂O₃ R	2	8	8.35	900
WV/TiO₂	1.15	5.21	-	Sin Reducir
WV/TiO₂ R	1.15	5.21	-	900
MoWV/TiO₂	1.15	5.21	5.89	Sin Reducir
MoWV/TiO₂ R	1.15	5.21	5.89	900

4.2 Caracterización de los catalizadores

Con la finalidad de conocer las propiedades fisicoquímicas de los soportes y de los catalizadores, se han desarrollado distintas técnicas analíticas que buscan conocer entre otras características, la morfología, las propiedades mecánicas y texturales, la distribución, el volumen y tamaño de poro, las especies presentes, la composición química, la selectividad, la estabilidad, entre algunas otras. La caracterización es necesaria para el desarrollo de catalizadores más resistentes a la desactivación y para estudiar su activación, reactivación y regeneración.

Para estudiar la composición de los óxidos reducibles presentes en los catalizadores, además de las interacciones metal-soporte, así como su morfología

y análisis elemental, se analizaron los catalizadores sintetizados mediante las técnicas de TPR y SEM-EDX.

4.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno u otro agente reductor. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de hidrógeno sobre la muestra en las condiciones de temperatura programada. Se utiliza un detector de conductividad térmica (como el utilizado para cromatografía de gases), un espectrómetro de masas y/o un espectrofotómetro UV-visible que permiten evaluar el cambio de concentración del analito, por lo que el termograma muestra la concentración del analito en función de la temperatura.

A partir del termograma se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la reducción y se puede determinar el grado de reducción.

Este tipo de análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de estas, obtención de cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte.

En la **figura 4.5** se representa la reacción o reducción a temperatura programada sobre la superficie de un sólido con un gas reductor. En esta se pueden observar las diferentes etapas que ocurren durante él, las cuales se enlistan a continuación:

Una superficie limpia obtenida por un pretratamiento adecuado se pone en contacto con un flujo constante del gas reductor o reactivo hasta alcanzar el equilibrio y cuando la composición del efluente es invariable (línea base).

Se inicia el programa de calentamiento con una rampa constante; cuando se alcanza la temperatura a la que la reacción es apreciable se observará un consumo del gas reactivo y la evolución de los productos de reacción.

Posterior o simultáneamente, se presenta la desorción de moléculas adsorbidas en la superficie.

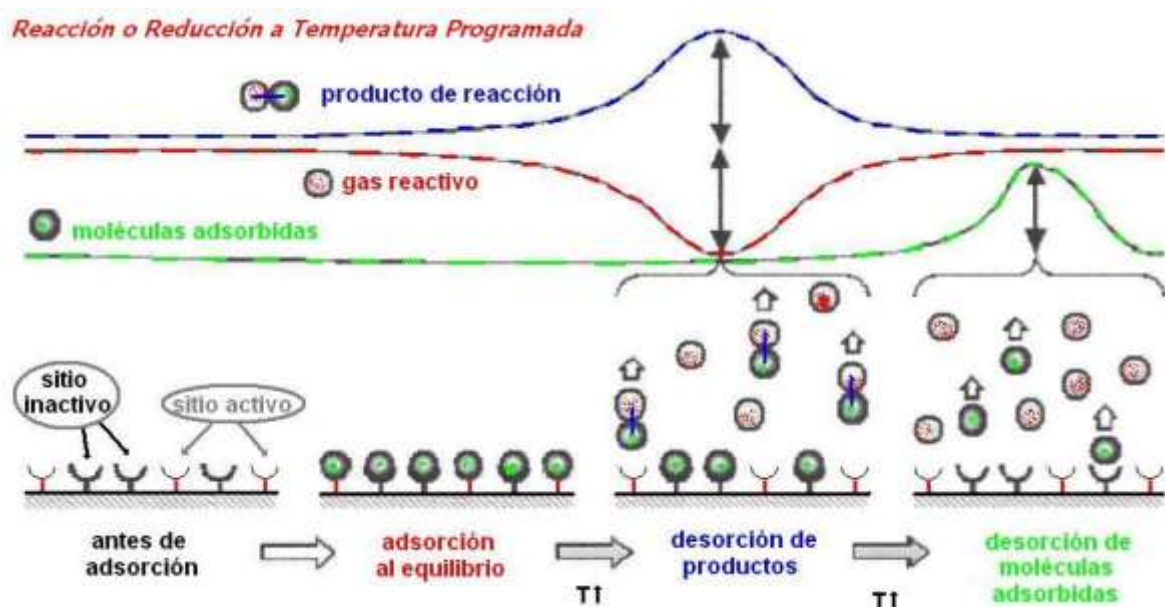


Figura 4.5 Esquema de reducción a temperatura programada (TPR) de una molécula sonda.

La TPR es una técnica interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener la correspondiente especie metálica en un estado de oxidación menor, cuando estos conforman la fase activa de un catalizador. Esta técnica nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador, así como nos aporta información sobre las propiedades superficiales y la reducibilidad del precursor catalítico. Los datos obtenidos nos permiten entender el comportamiento catalítico, dado que éste es consecuencia de las características superficiales y éstas dependen de las propiedades del óxido precursor del metal (Pichardo, 2014).

Para realizar este análisis se pesaron 0.25 g de cada catalizador y se colocaron en un reactor de cuarzo con forma de U, se hicieron reaccionar, manteniendo un flujo constante de una mezcla de 70% V/V de hidrógeno como gas reductor y 30% V/V de argón como gas inerte. Conectado a la salida del reactor hay un medidor de

conductividad térmica. La **figura 4.6** muestra esquemáticamente la construcción del analizador anteriormente descrito. Se realizaron mediciones de la temperatura y de la conductividad a cada segundo, las cuales fueron programadas, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. A partir de estas mediciones se determinó la cantidad de hidrógeno que se utilizó para reducir las especies presentes en la superficie del soporte. La temperatura hasta la que se redujeron los catalizadores fue de 900°C, comenzando a temperatura ambiente. Mediante este procedimiento se obtienen las especies parcialmente reducidas de los óxidos metálicos presentes en los catalizadores.

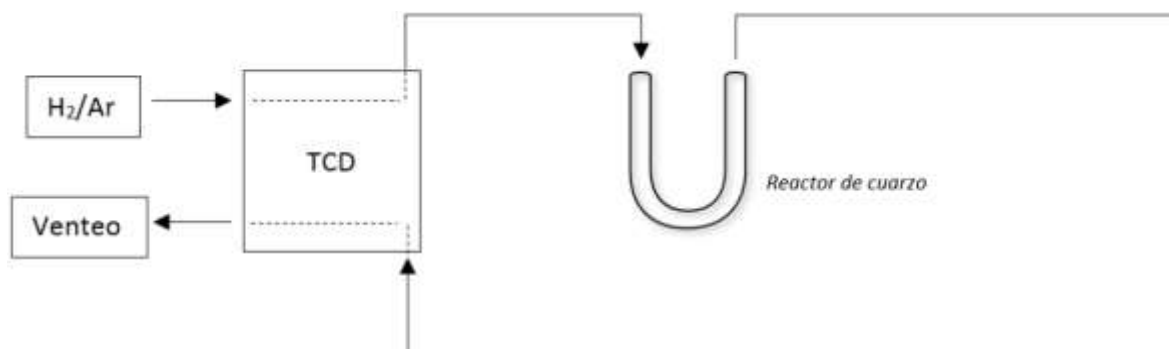
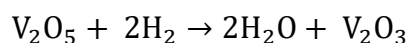


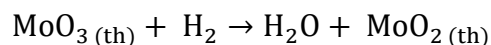
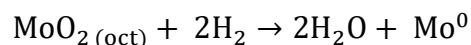
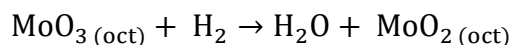
Figura 4.6 Diagrama de equipo TPR.

Las reacciones de reducción que ocurrieron para los catalizadores soportados en alúmina en el análisis TPR fueron las siguientes:

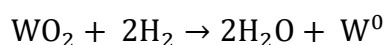
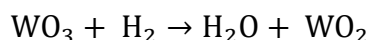
Reducción de pentóxido de vanadio a trióxido de vanadio.



Reducción de las especies octaédricas y tetraédricas del óxido de molibdeno. Las únicas especies que pueden ser reducidas desde Mo⁶⁺ hasta Mo⁰ son las especies octaédricas. Las tetraédricas sólo se redujeron a Mo⁴⁺.



Reducción de óxido de tungsteno.



4.2.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Este estudio se llevó a cabo en un microscopio Jeol JSM-5900 LV, con un análisis elemental de energía dispersa de rayos X (EDX) en la USAII.

Un microscopio electrónico de barrido con detector de rayos x o SEM-EDX, sirve para amplificar la imagen de objetos hasta 300,000 veces el tamaño del objeto en cuestión. A comparación de los microscopios ópticos convencionales, los SEM también proveen una imagen con mayor profundidad, es decir, una imagen casi tridimensional. Se ocupó esta técnica para determinar la composición superficial del catalizador, así como la distribución de los metales en la superficie del catalizador.

Como una breve descripción de su funcionamiento, un cañón de electrones produce un flujo continuo de electrones necesarios para que el SEM opere. Posteriormente, el flujo de electrones pasa por un campo eléctrico, el cual es generado a lo largo de la columna del microscopio, acelerando el flujo a partir de una diferencia de potencial. La muestra que se desea analizar es después “bombardeada” con este flujo de electrones. Esto a su vez ocasiona una interacción con la superficie del objeto, desprendiendo electrones secundarios de la superficie del espécimen en patrones únicos. Finalmente, estos electrones desprendidos son analizados a partir

de un detector de electrones, el cual registra los diferentes niveles de luminosidad en una computadora.

4.3 Pruebas de actividad catalítica

La actividad catalítica, fue evaluada realizando un seguimiento del avance de las reacciones de oxidación de compuestos dibenzotiofénicos, para determinar la conversión con respecto al tiempo, de cada compuesto organosulfurado.

Dichas pruebas se realizarán en un reactor por lotes, utilizando una mezcla reactiva de DBT, DMDBT, 4,6-DMDBT y 4,6-DEDBT, disueltos en acetonitrilo, a una concentración de 1 g de cada DBT por litro de disolvente o de 1000 ppm de cada DBT añadido, de tal modo de que el sistema se constituirá en dos fases, la líquida siendo la mezcla de acetonitrilo, los derivados del DBT y el peróxido como oxidante y la segunda fase siendo los catalizadores sólidos.

Para iniciar la experimentación, se agregan en un reactor de tres bocas encamisado, 50 mL de la mezcla de DBT's disueltos en acetonitrilo, manteniendo la temperatura constante en 60°C, se agrega 1 g de catalizador, en agitación constante y una vez preparado el sistema y alcanzando el equilibrio, se le agrega 0.5 mL de peróxido de hidrógeno como agente oxidante para iniciar la reacción.

Una vez iniciada la reacción, se toman muestras de la mezcla de reacción a los tiempos de reacción de 15, 30, 60 y 90 minutos, para analizarlas en un cromatógrafo de gases y conocer el avance de la reacción.

De los resultados de estas reacciones se seleccionarán los catalizadores que presenten mayor actividad, para posteriormente evaluar su actividad en presencia de compuestos nitrogenados añadidos a la mezcla reactiva.

4.3.1 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases funciona a partir de solutos volátiles que son inyectados en la entrada de una columna cromatográfica. Esto tiene el objetivo de vaporizar la muestra e incorporarla a una corriente de gas portador. Dicho gas portador, nitrógeno en el caso de este proyecto, actúa como eluyente a partir de su flujo continuo en la columna.

En la columna cada componente es separado del resto. El tiempo que tarda cada componente en ser eluido fuera de la columna del cromatógrafo recibe el nombre de tiempo de retención y es único para cada componente, a condiciones constantes de temperatura y de flujo del eluyente, logrando así separar cada componente de la mezcla.

Una vez que la muestra pasó por la columna del cromatógrafo, ingresa a un Detector de Ionización de Flama (FID). Este tipo de detector es comúnmente utilizado para compuestos orgánicos, los cuales son quemados en una flama, produciendo iones que son colectados y convertidos a una señal, que permite cuantificar cada componente separado.

Finalmente, los datos para cada compuesto en la mezcla son registrados a partir de un sistema de adquisición. Este sistema es utilizado para interpretar la señal eléctrica generada a partir del detector, convirtiéndola en un pico mostrado en un cromatograma. El área en el pico es representativa de la concentración de un componente. Entre más grande sea el área del pico, mayor será la concentración del componente en la mezcla. Esto último se debe a que, a concentraciones mayores de un compuesto, mayor será la señal generada por el detector.

Para obtener este cromatograma, se extrae una muestra de la mezcla de reacción a los tiempos 15, 30, 60 y 90 min, los cuales se ponen en distintos viales con los

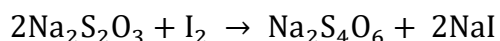
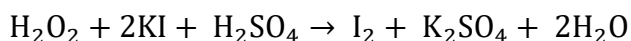
que se carga el cromatógrafo y este automáticamente toma una muestra con una jeringa, y la inyecta al equipo para su separación y cuantificación.

4.3.2 Yodometría

La titulación por yodometría fue utilizada para analizar la cantidad de peróxido de hidrógeno sin reaccionar y asegurarse que la relación de oxígeno / azufre (O/S) sea la adecuada para la reacción, en donde se determina la cantidad remanente de agente oxidante y si es necesario agregar más para mantener una relación constante de agente oxidante a DBT's (O/S) = 6.

Se realizó utilizando una mezcla de 20 mL de ácido sulfúrico al 20%, 2.5 mL de yoduro de potasio con concentración 0.12 M y 3 gotas de heptamolibdato de amonio al 20%, como catalizador de la reacción, en un matraz Erlenmeyer. Para cada medición se tomó una muestra de 0.5 mL proveniente del reactor y se vertió en el matraz Erlenmeyer con la mezcla previamente mencionada. Una vez vertida la muestra, se tituló con tiosulfato de sodio con concentración 0.013 M hasta observarse un vire desde un color de amarillo (o ámbar) hasta tener una disolución incolora.

Las reacciones involucradas en la yodometría son las siguientes:



El cambio de coloración se debe a que el I₂ reacciona para formar NaI, el cual no presenta coloración. El peróxido de hidrógeno que se encuentra presente en la mezcla reactiva es reducido por el KI, y el tiosulfato de sodio valora el I₂ equivalente al contenido de H₂O₂.

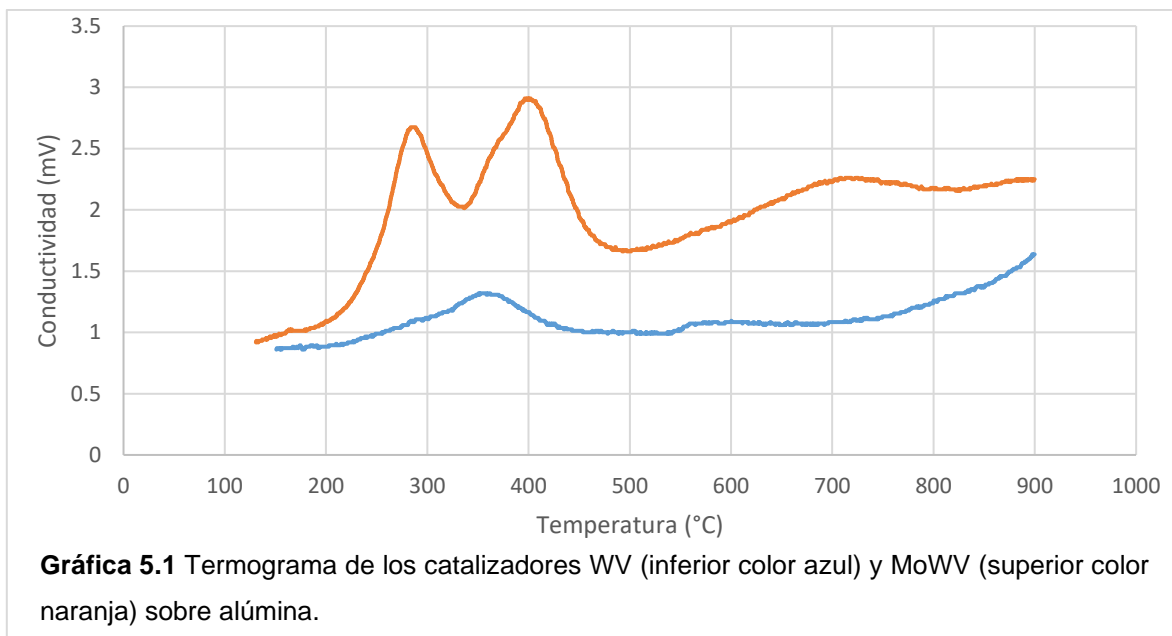
5. Resultados y su discusión

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos en cada etapa de la experimentación, en donde se sintetizaron los catalizadores y se caracterizaron para posteriormente realizar las pruebas cromatográficas, para evaluar la actividad catalítica y determinar la influencia que tiene sobre esta, la presencia de compuestos nitrogenados en la reacción. Además de realizar pruebas de adsorción de indol sobre los distintos catalizadores y determinar la identidad de los compuestos obtenidos, por espectroscopía de masas.

5.1 Caracterización de los catalizadores

5.1.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

Para estudiar los catalizadores se realizaron dos análisis de TPR para cada catalizador, el primero cuando solo se habían agregado las especies de vanadio y tungsteno, y el segundo se realiza al mismo catalizador después de agregarle molibdeno, esto con la finalidad de poder distinguir los cambios generados, debido a la tercera especie y poder distinguir la procedencia de cada pico realizando una comparación entre los termogramas de WV contra los obtenidos para las especies MoWV para cada catalizador en distinto soporte. La **gráfica 5.1** muestra los termogramas obtenidos de las especies soportadas en alúmina y la **gráfica 5.2** los respectivos termogramas de los catalizadores soportados en titania.



Para analizar los termogramas de los catalizadores soportados en alúmina se atribuirá una especie o mezcla de especies de óxidos metálicos reducibles, a cada pico observado en los termogramas. El termograma inferior de color azul se obtiene del análisis del catalizador bimetálico y el superior de color naranja es obtenido del catalizador trimetálico.

El pico de reducción de 350°C, presente en el termograma inferior (azul) es atribuido a la reducción de especies de V^{5+} a V^{3+} . Siendo la especie V_2O_3 más estable ya no pudiéndose reducir hasta el vanadio metálico (Caero y col. 2008).

El pico de reducción que inicia alrededor de los 687 °C es atribuido a la reducción de especies de W^{6+} a W^0 . El pico de 550°C se debe a una cantidad de W atribuido a la transición de W^{6+} a W^{4+} .

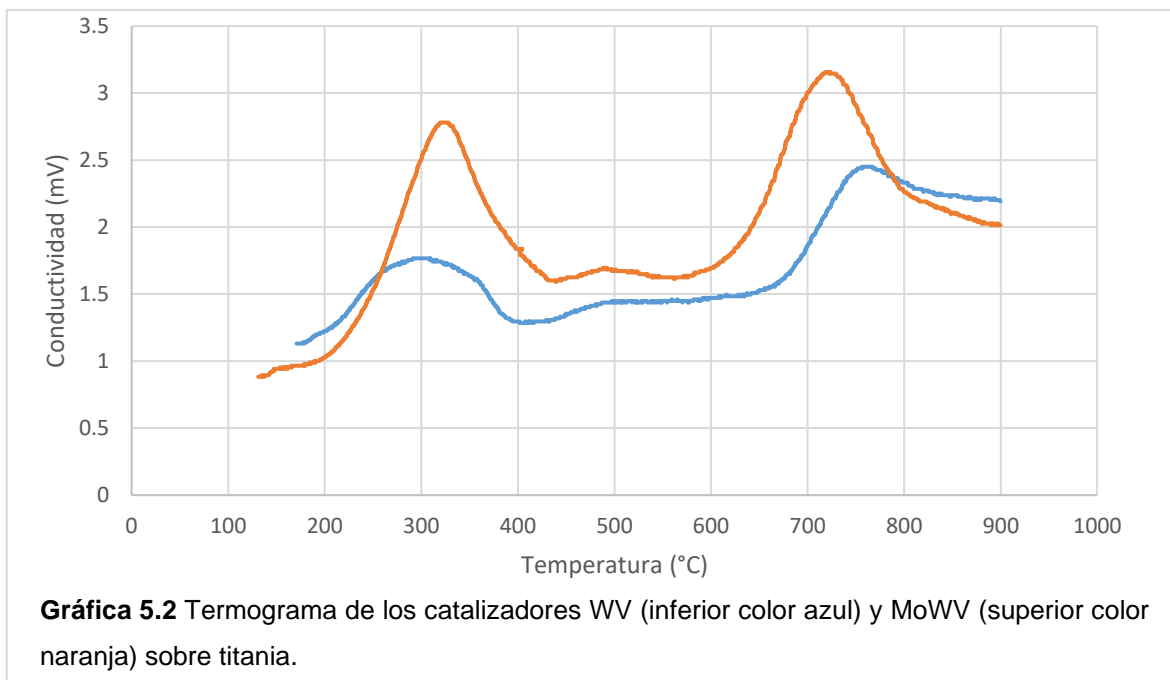
La reducción de las especies de óxido de tungsteno que se encuentran presumiblemente en coordinación tetraédrica presenta únicamente un pico de reducción a alta temperatura debido a una fuerte interacción con el soporte.

La presencia del pico se puede atribuir a que la reducción de las especies de óxidos de tungsteno se da en un solo paso, ya que la alúmina no es capaz de estabilizar los estados de oxidación intermedios del tungsteno.

También puede ocurrir cambio de fase del WO_3 amorfo a conformación ortorrómbica en el intervalo de (330 – 740) °C y a temperaturas mayores presenta arreglo tetraédrico, pero los picos de reducción no muestran cambios de fase, sólo representan reducciones de los compuestos dado que el detector de conductividad térmica sólo evalúa el consumo de H_2 .

Finalmente, para el termograma del catalizador $\text{MoWV}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se nota que la zona de reducción de baja temperatura ($T_{\text{max}} < 300$ °C) corresponde a la reducción de especies de Mo coordinado octaédricamente [$\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$] y que interactúan débilmente con el soporte, las cuales son generalmente especies poliméricas de Mo en multicapa y altamente dispersas. La zona de reducción de alta temperatura (~500-810 °C) corresponde a la segunda reducción de las especies octaédricas de Mo [$\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo_{oct}^0] junto con la reducción de las especies de Mo coordinadas tetraédricamente [$\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$], las cuales se encuentran presumiblemente en monocapa (Alvarez., 2015).

Probablemente esta monocapa de especies de Mo que se deposita superficialmente sobre el catalizador $\text{WV}/\text{Al}_2\text{O}_3$ protege las especies que se encuentran debajo por lo cual las temperaturas de reducción de V y W se ven incrementadas correspondiendo el pico de (325 a 470) °C para V y el que inicia en 810°C para W.



De la misma manera que para los catalizadores soportados en alúmina se comenzará discutiendo el termograma más sencillo, en este caso el que se encuentra en la parte inferior de la **gráfica 5.2** para el catalizador WV/TiO₂.

El pico con T_{max} en 290°C, es atribuido a la reducción de especies de V⁵⁺ a V³⁺ (Cedeño y col, 2008).

El tercer pico W es atribuido a la transición de W⁶⁺ a W⁴⁺ con inicio a 675 °C y el tercer máximo de reducción se encuentra cerca de 775 °C que corresponde al cambio de W⁴⁺ a W⁰.

La reducción de WO₃ soportado en TiO₂ se ha reportado que ocurre en dos etapas, la primera es el paso de W⁶⁺ a W⁴⁺ y la segunda, donde W⁴⁺ pasa a W⁰. La aparición de una segunda etapa de reducción se debe a que las especies de W⁴⁺ son estabilizadas por la titania. El efecto estabilizador de la titania se debe a que el radio iónico de la anatasa y rutilo (0.068 nm) es muy parecido al WO₂ (0.064 nm), la longitud de enlace metal-oxígeno es bastante similar (anatasa 0.195 nm, rutilo 0.194, WO₂ 0.200 nm) y en todos los casos se tiene un arreglo tetragonal. Durante

el tratamiento por TPR puede darse la transformación de TiO_2 anatasa a rutilo, mientras el WO_3 se reduce a WO_2 y enseguida es acomodado en la red cristalina de la titania (Tolentino y col. 2015).

Los catalizadores bimetálicos soportados tanto en alúmina como en titania pueden ser considerados similares, al tener picos de reducción independientes en ambos casos para las especies de vanadio y tungsteno.

Por otra parte, para el catalizador trimetálico soportado en alúmina, se observa un pico intermedio con T_{max} en 400° que indica la reducción independiente de V y Mo. En el caso del trimetálico soportado en titania la reducción de estas especies se presenta en un solo pico, por lo que se puede inferir para el que esta soportado en alúmina, la presencia de especies de $\text{Mo}_{(\text{oct})}$ que resultaron fácilmente reducibles, debido a que no tienen interacción con el soporte, pueden ser lixiviables y este puede ser el motivo por el que presenten baja actividad en ODS.

Por el contrario, las especies de Mo interactúan más fuertemente con el soporte de titania formando parte de la fase activa. Estas especies de Mo presentes podrían ser las responsables de la mayor actividad del catalizador trimetálico soportado en titania en ODS.

De las especies de vanadio, que resultaron fácilmente reducibles, puede suponerse que serán lixiviadas en las condiciones de reacción y por lo tanto no contribuirán a la actividad de ODS.

La especie de W^{4+} parece ser la responsable de la alta actividad de los catalizadores ya que esta es estabilizada por la titania, al ser esta especie acomodada en la red cristalina del soporte, no es fácilmente reducible y por lo tanto no existe una lixiviación considerable. Esta especie está presente en los catalizadores soportados en titania y esto concuerda al ser estos catalizadores son los que presentaron mayor actividad en ODS.

5.1.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Mediante el análisis realizado por SEM-EDX se determinó la composición superficial promedio de cada elemento presente en el catalizador, así como la distribución de cada especie y la morfología de los catalizadores. Las imágenes ambos catalizadores trimetálicos y los datos obtenidos para todos los catalizadores se muestran en las **figuras 5.3 a 5.6** y se dispone un resumen en la **tabla 5.7**.

La **figura 5.3** muestra la morfología superficial del catalizador MoWV/Al₂O₃, en donde se puede apreciar la textura. En la **figura 5.4** se muestran los distintos escaneos elementales, destacando que existen aglomeraciones para todas las especies, pero en el caso de V y W no se logran distinguir cúmulos de gran tamaño. Para el caso de Mo se aprecia que está en mayor concentración, por la intensidad de la coloración y se notan algunas aglomeraciones como áreas de mayor intensidad de brillo, estas aglomeraciones son cercanas a los 15 μm, esto puede indicar que el molibdeno se encuentra principalmente en las bocas de los poros, esto se puede deber a que el molibdeno se impregno sucesivamente a las otras dos especies, las que podrían haber ocupado la mayoría de los sitios de anclaje y también pudieron haber obstruido las bocas de los poros del soporte.

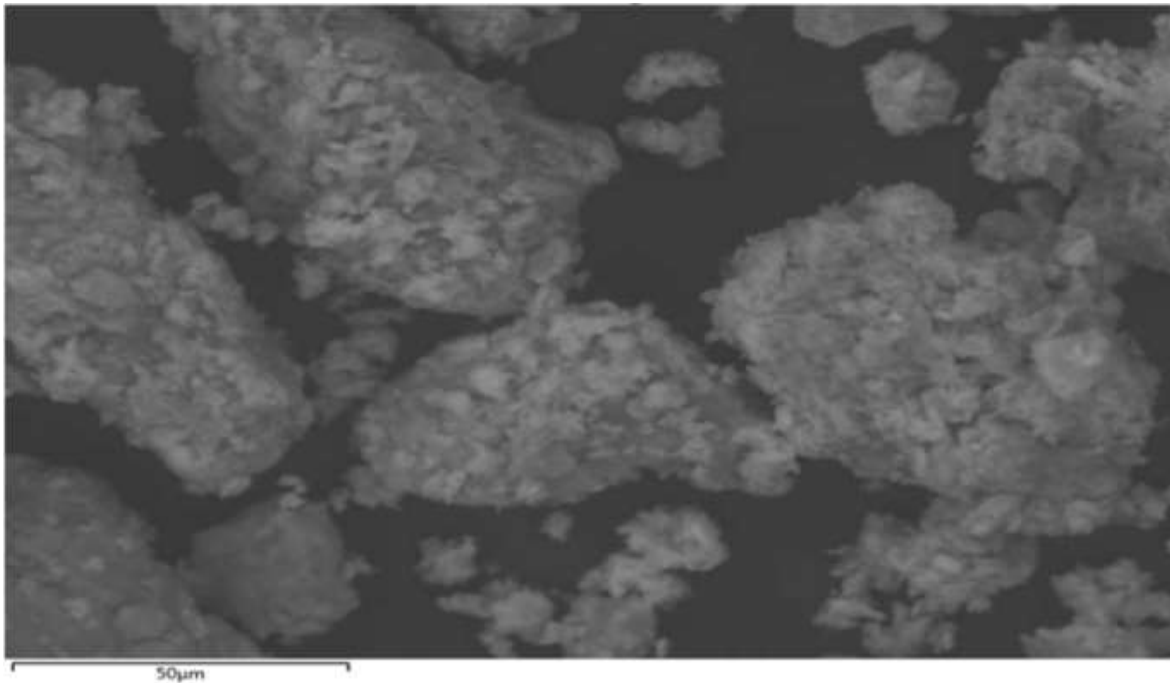


Figura 5.3 Micrografía del catalizador MoWV/Al₂O₃.

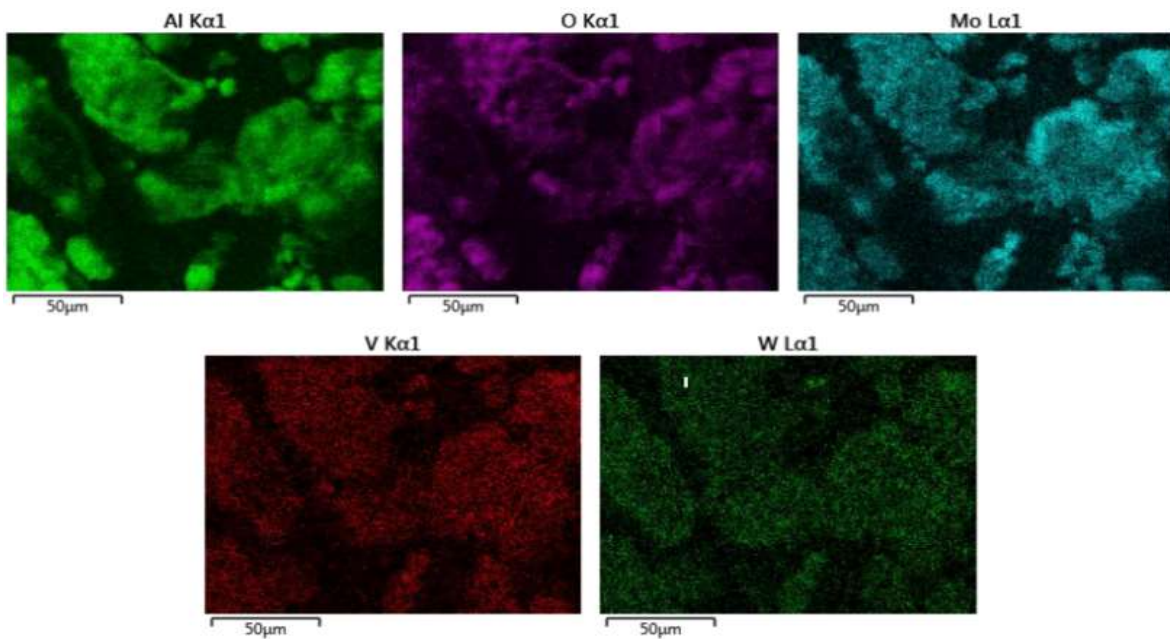


Figura 5.4 Mapeo elemental del catalizador MoWV/Al₂O₃.

En la **figura 5.5** se muestra la morfología superficial del catalizador MoWV/TiO₂, en donde se puede apreciar la textura, además de la formación de aglomeraciones de tamaño mucho menor en comparación a su contraparte soportada en alúmina que van, desde 2 μm hasta 5 μm aproximadamente. En la **figura 5.6** se puede apreciar que la distribución de las especies es buena, notándose mayor concentración de V y Mo, además de no observarse aglomeraciones importantes de ninguna especie, obteniendo, una distribución bastante homogénea de todos los metales.

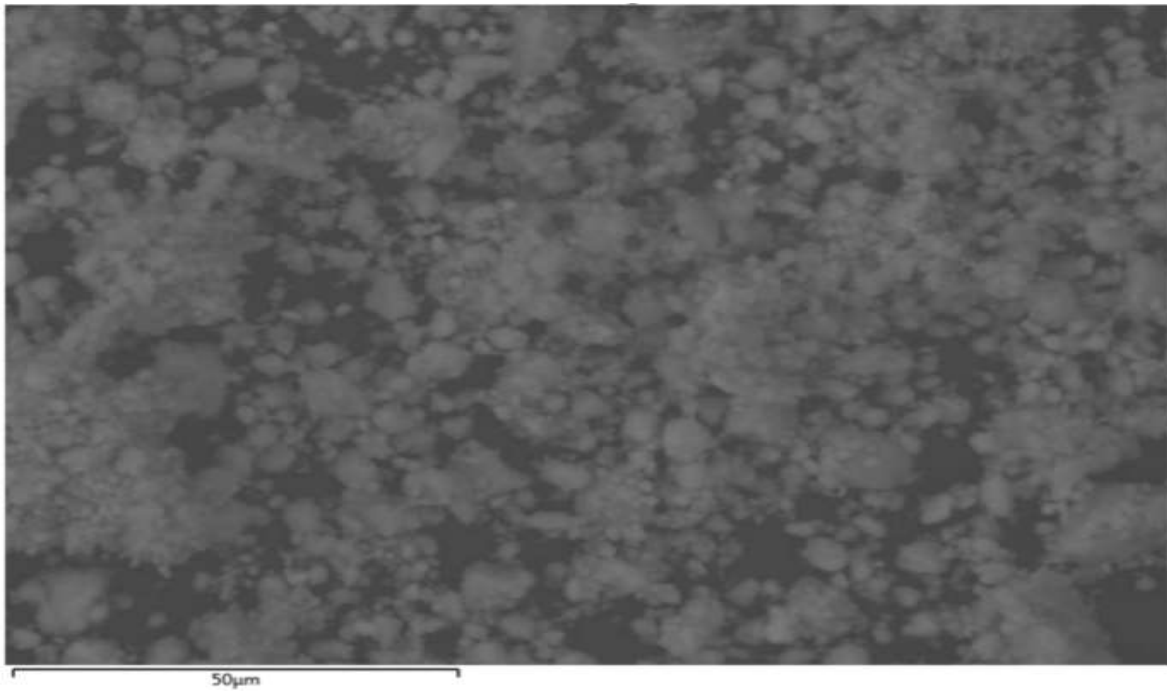


Figura 5.5 Micrografía del catalizador MoWV/TiO₂.

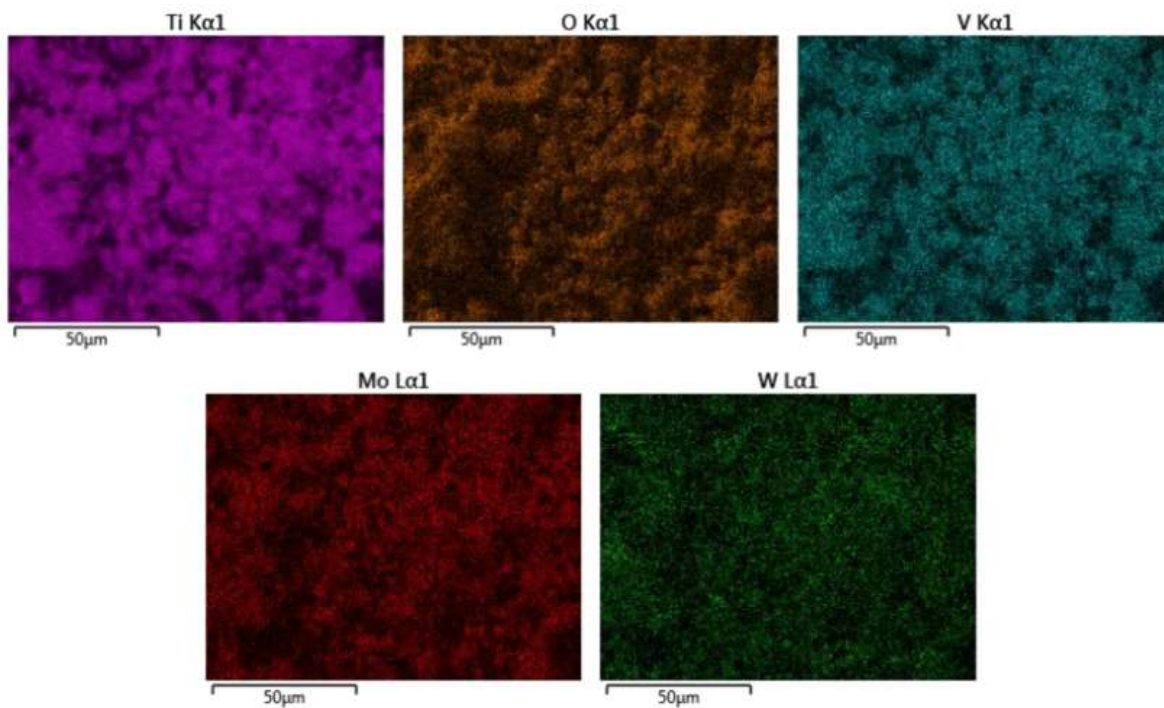


Figura 5.6 Mapeo elemental en el catalizador MoWV/TiO₂.

Finalmente, en la **tabla 5.7** se presenta el porcentaje en peso de cada especie presente en la superficie de cada catalizador.

Tabla 5.7 Composición elemental superficial obtenida por SEM-EDX y la carga de impregnación añadida.

Carga Impregnada (%peso)				Carga SEM-EDX (%peso)		
Catalizador	V	W	Mo	V	W	Mo
WV/Al ₂ O ₃	2.0	8.0	-	1.9	12.2	-
MoWV/Al ₂ O ₃	2.0	8.0	8.4	2.5	14.7	20.5
WV/TiO ₂	1.2	5.2	-	2.4	9.7	-
MoWV/TiO ₂	1.2	5.2	5.9	2.4	8.5	5.4

En cada uno de los catalizadores, la carga de cada metal varía en relación con la carga impregnada, esto se puede deber a que la técnica SEM-EDX determina la cantidad de las especies que se encuentran en la superficie del catalizador, esto quiere decir que, si las especies lograron penetrar en mayor cantidad en los poros del catalizador, la técnica SEM-EDX no los va a cuantificar. Además, el valor reportado es el promedio de aproximadamente 30 mapeos realizados en puntos aleatorios del catalizador, por lo cual es una medición indirecta, que, si bien sirve para obtener una noción general de la composición elemental del catalizador, no es exacta. Gracias a las imágenes de cada especie se puede apreciar que se lograron distribuir de forma homogénea todas las especies, en el soporte de titania.

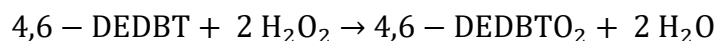
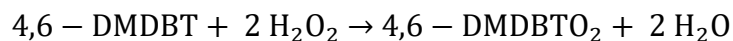
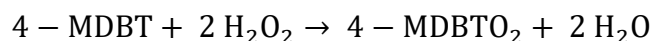
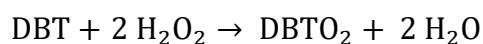
Para el soporte de alúmina existen zonas con mayor concentración superficial, principalmente se observan algunas acumulaciones superficiales de Mo, esto puede

deberse principalmente a que esta especie fue la última en ser impregnada, sucesivamente a W y V, por lo que hace pensar que las primeras dos especies ocuparon la mayoría de los sitios de anclaje disponibles del soporte, imposibilitando la correcta distribución del Mo sobre el catalizador.

Para los catalizadores soportados en titanía las cargas encontradas por SEM-EDX son ligeramente mayores que las impregnadas, esto quiere decir que no toda la carga se distribuyó al interior de los poros, pero si se internó en buena medida, por otro lado, en alúmina se encuentran cargas superficiales de más del doble de lo que se impregnó, por lo cual especialmente para W y Mo, se puede deducir que la carga no ocupó el volumen de los poros en su totalidad.

5.2 Pruebas de actividad catalítica

Las reacciones que fueron estudiadas fueron las siguientes:



Las reacciones consistieron en la oxidación de los compuestos derivados del DBT a sus respectivos sulfóxidos y finalmente, a sulfonas.

Las pruebas de actividad catalítica evaluarán los cambios en la conversión de las reacciones mostradas. En una primera etapa se evaluaron todos los catalizadores sintetizados. Se seleccionaron dos catalizadores, los más activos para cada soporte, para posteriormente realizar una segunda etapa de pruebas de actividad,

agregando indol y quinolina para estudiar el grado de desactivación de estos catalizadores por la presencia de estos compuestos nitrogenados.

5.2.1 Cromatografía de gases

Para cada catalizador sintetizado, se realizaron pruebas de actividad para las reacciones de oxidación de los DBT's. El seguimiento de las reacciones se estudió mediante un análisis cromatográfico, con los resultados se construyeron curvas cinéticas, graficando la conversión de cada compuesto organosulfurado contra el tiempo. Estableciendo un modelo cinético de primer orden y determinando de esta manera la constante de velocidad asociada a cada catalizador para la conversión de los distintos DBT'S. Un mayor valor del coeficiente cinético, indica una mayor actividad del catalizador analizado.

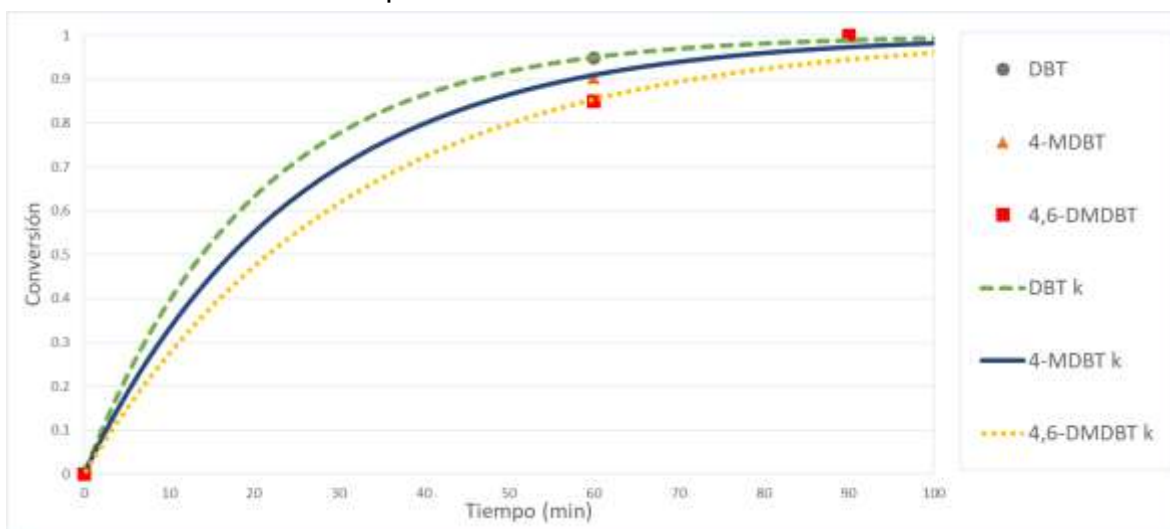
5.2.2 Pruebas de actividad sin la presencia de compuestos nitrogenados.

Para la primera parte, se realizaron las reacciones con cada catalizador sin la adición de compuestos nitrogenados, para determinar y seleccionar los catalizadores que resulten más activos.

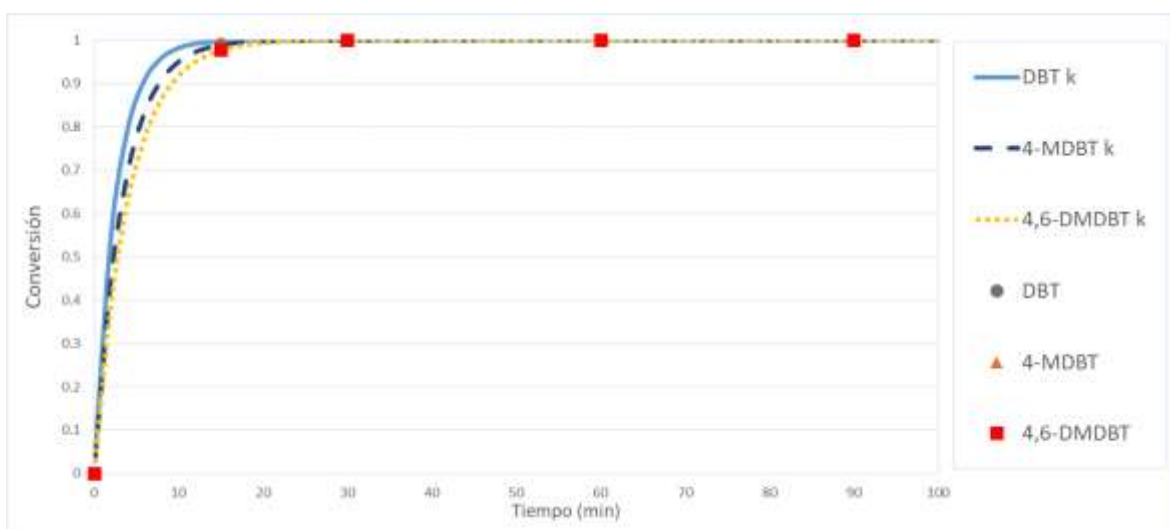
Para esta sección las reacciones se realizaron a 60°C, presión atmosférica y con 3000 ppm de azufre.

En la **gráfica 5.8** se muestra la curva cinética obtenida de la reacción de oxidación empleando el catalizador de MoWV/Al₂O₃ reducido, siendo el que presenta mayor actividad de los catalizadores soportados en alúmina, en donde, los puntos a los tiempos 15, 30, 60 y 90 minutos marcan el avance de la reacción, obtenidos mediante el análisis cromatográfico y las líneas representan el modelo cinético de pseudo primer orden, de donde se obtienen las constantes cinéticas de conversión para cada especie de DBT.

Otro ejemplo de estas curvas cinéticas es la que se muestra en la **gráfica 5.9**, en donde se presentan los datos obtenidos para el catalizador MoWV/TiO₂ R, en donde se puede notar que la actividad del catalizador es muy alta, ya que, al tiempo de 15 min, se aprecia que se alcanza la máxima conversión, que es cercana al 100% pero esto impide estudiar la cinética de la reacción, esto mismo se observó para ambos catalizadores reducidos soportados en titanía.

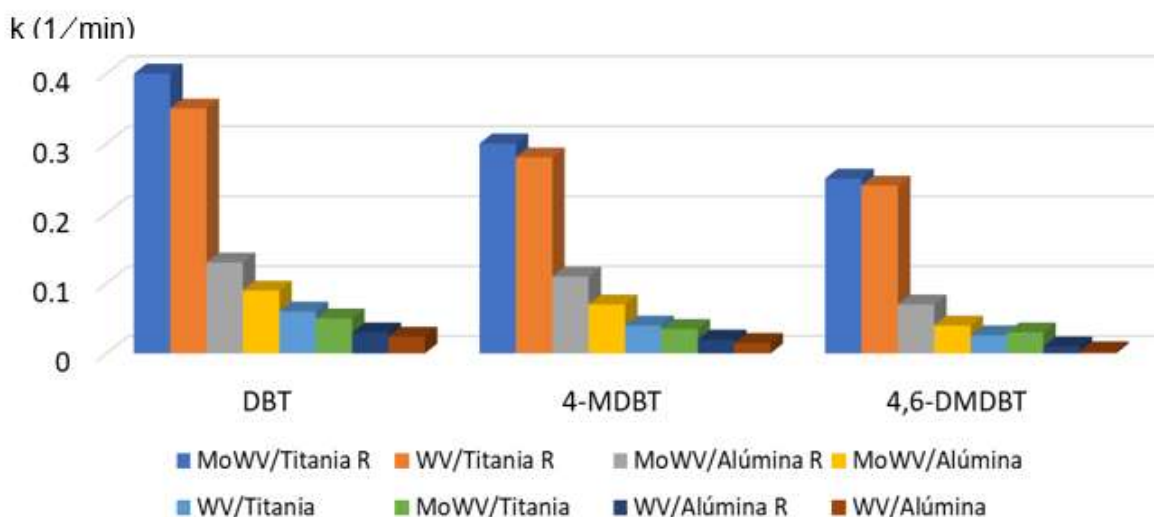


Gráfica 5.8 Curva cinética de conversión empleando como catalizador el MoWV/alúmina reducido.



Gráfica 5.9 Curva cinética de conversión empleando como catalizador el MoWV/titania reducido.

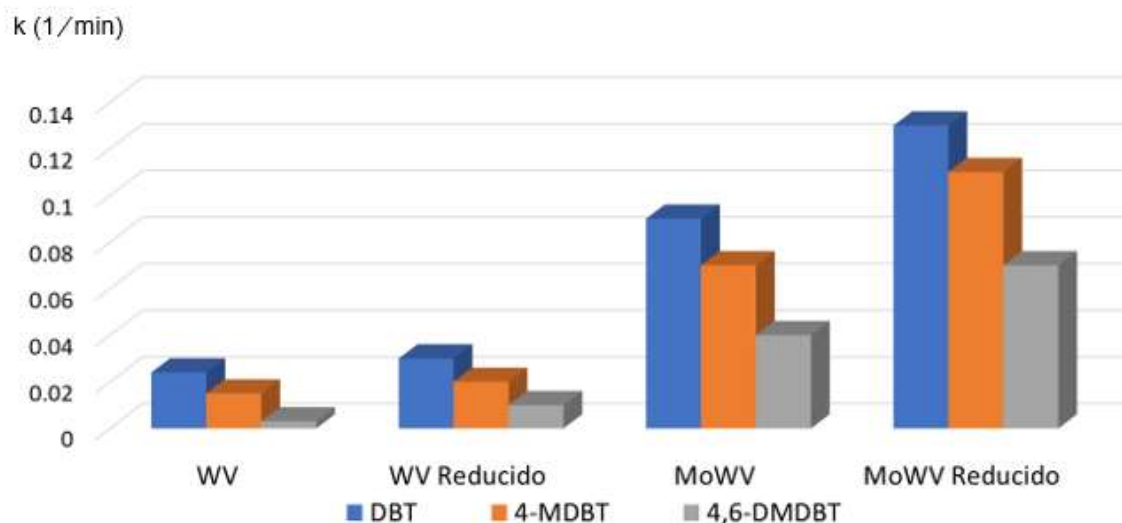
Para fines comparativos se construyeron 3 gráficas de barras para poder notar visualmente las diferencias que existen en las constantes cinéticas asociadas a cada catalizador. La **gráfica 5.10** muestra la comparación de las constantes de cada catalizador para cada compuesto organosulfurado.



Gráfica 5.10 Comparación de los coeficientes cinéticos de los catalizadores sintetizados agrupados para cada especie de DBT.

Se puede apreciar que las constantes cinéticas mayores corresponden a los catalizadores reducidos trimetálicos y bimetálicos soportados en titania y después de estos en orden descendente está el catalizador reducido trimetálico soportado en alúmina.

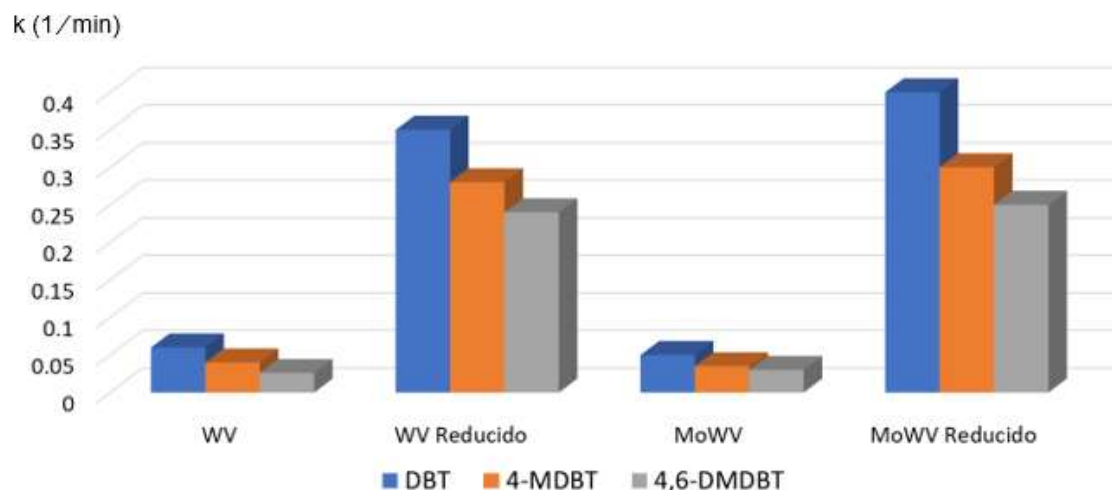
Para poder determinar la influencia de las especies metálicas se construyeron la **gráfica 5.11** y la **5.12** las cuales hacen una comparación de las constantes cinéticas de los catalizadores soportados en alúmina y titania, respectivamente



Gráfica 5.11 Comparación de los coeficientes cinéticos de los catalizadores soportados sobre alúmina.

Como se había mencionado anteriormente, de los catalizadores soportados sobre alúmina el orden de actividad incrementa al añadir molibdeno a la formulación, de la misma manera incrementa al ser reducidos y como es de esperarse la actividad es mayor para moléculas de DBT con menor cantidad de sustituciones en sus anillos. Esto se puede observar en la **gráfica 5.11** en donde el orden decreciente de actividad es $\text{MoWV/Al}_2\text{O}_3 \text{ R} > \text{MoWV/Al}_2\text{O}_3 > \text{WV/Al}_2\text{O}_3 \text{ R} > \text{WV/Al}_2\text{O}_3$.

En la **gráfica 5.12** se hace el mismo análisis para los catalizadores soportados en titania, en donde se puede notar que la presencia de Mo en los catalizadores oxidados reduce la actividad de estos. Por otro lado, los más activos son los bimetálicos y trimetálicos reducidos, y en este caso la presencia de Mo, si incrementa la actividad, aunque no de manera tan considerable. Al ser los reducidos los más activos, esto hace pensar que las especies responsables de la elevada actividad son las de W^{4+} que solo pueden estar estables sobre titania. Para los catalizadores soportados en titania, el orden decreciente de actividad es el siguiente: $\text{MoWV/TiO}_2 \text{ R} > \text{WV/TiO}_2 \text{ R} > \text{WV/TiO}_2 > \text{MoWV/TiO}_2$.



Gráfica 5.12 Comparación de los coeficientes cinéticos de los catalizadores soportados sobre titania.

Los catalizadores calcinados son los que presentan la menor actividad catalítica, esto podría explicarse, al ser estos los que tienen las especies de Mo en mayor estado de oxidación, esto hace pensar que la especie que presenta la menor actividad, de los catalizadores soportados en titania es Mo^{6+} .

En resumen, el orden decreciente de actividad de los ocho catalizadores distintos en el siguiente:

$\text{MoWV}/\text{TiO}_2 \text{ R} > \text{WV}/\text{TiO}_2 \text{ R} > \text{MoWV}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ R} > \text{MoWV}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{WV}/\text{TiO}_2 > \text{MoWV}/\text{TiO}_2 > \text{WV}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ R} > \text{WV}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En donde destaca que los catalizadores reducidos soportados en titania son los que presentan mayor actividad, seguidos del trimetálico reducido soportado en alúmina, para continuar con la experimentación se utilizará la formulación trimetálica en ambos soportes, para ver la influencia de estos en las reacciones en presencia de los compuestos nitrogenados.

5.2.3 Pruebas de actividad en presencia de compuestos nitrogenados.

Para esta segunda parte se han seleccionado los catalizadores MoWV/TiO₂ R y MoWV/Al₂O₃ R al ser de los que presentaron la mayor actividad catalítica.

En el artículo de (Cedeño y col, 2006) se ha determinado que la actividad de ODS se inhibe en presencia de compuestos nitrogenados en el siguiente orden: quinolina > indol > carbazol, por lo cual para este proyecto se estudiarán el efecto que tienen los dos primeros sobre la actividad de los catalizadores trimetálicos soportados en titanía y en alúmina.

Para esta parte de la experimentación se llevaron a cabo las reacciones de oxidación de compuestos organosulfurados en presencia de distintas combinaciones de mezclas reactivas y compuestos nitrogenados en distintas concentraciones para poder realizar un análisis de los efectos de estos compuestos sobre cada catalizador.

Estas combinaciones y las concentraciones de indol y quinolina ocupadas para cada reacción se resumen en la **tabla 5.13**, en donde inicialmente se repiten las reacciones de oxidación de los DBT's, pero añadiendo 4,6-dietil-dibenzotiofeno (4,6-DEDBT), sin la presencia de compuestos nitrogenados. Estas reacciones se realizaron empleando catalizadores que fueron reducidos nuevamente a partir de los calcinados que se tenían con anterioridad. Adicionalmente, es importante mencionar que no se aprecian efectos de desactivación catalítica por añejamiento al tener formulaciones calcinadas, que fueron reducidas justo antes de ser utilizadas.

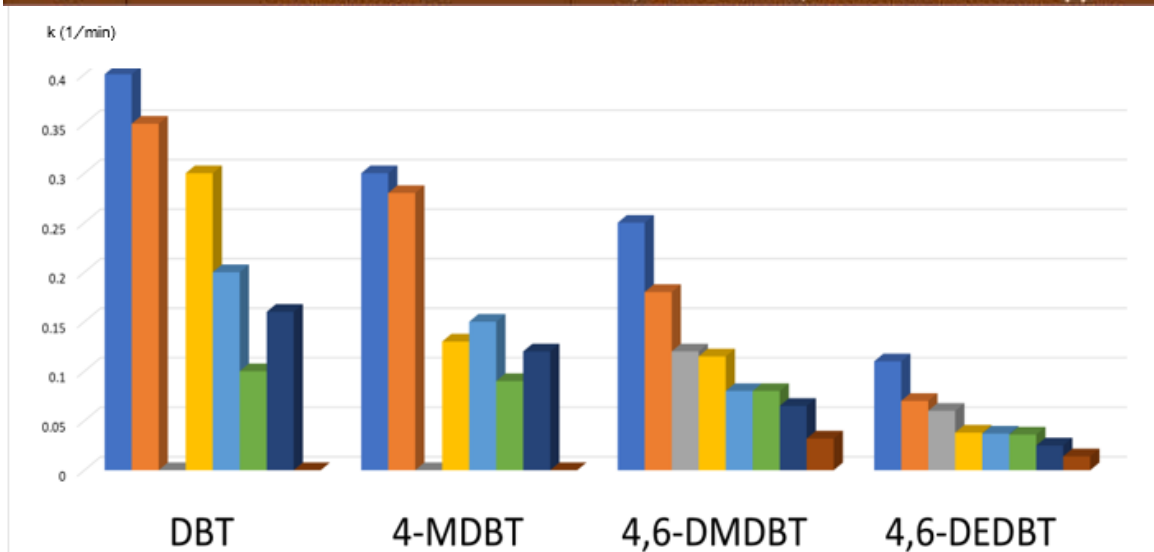
La composición de la mezcla reactiva (MR), para esta parte de la experimentación donde se añaden los compuestos nitrogenados, está conformada por cuatro compuestos organosulfurados que son dibenzotiofeno (DBT), 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6-dimetil-dibenzotiofeno y, por último, considerando

que la actividad que presentan los catalizadores seleccionados es muy alta para la conversión de estos compuestos, se decidió añadir a la mezcla el 4,6-dietil-dibenzotiofeno (4,6-DEDBT) que presenta una menor conversión en ODS. La concentración de cada uno de los DBT's añadidos es de 1000ppm, disueltos en acetonitrilo (MeCN).

La **tabla 5.13** esta correlacionada mediante colores, con la **gráfica 5.14** en donde se muestra una comparación de los coeficientes cinéticos que se obtuvieron al realizar la oxidación de los distintos DBT's para cada combinación de catalizador con los dos compuestos nitrogenados (indol y quinolina) utilizados en distintas concentraciones. Para las pruebas 3 y 8, no se utilizó la mezcla reactiva usual, y solo se utilizaron 4,6-DMDBT y 4,6-DEDBT, por ser los que presentan mayor resistencia a la oxidación en presencia de indol.

Tabla 5.13 Resumen de reacciones realizadas con diferentes mezclas reactivas, incluyendo compuestos nitrogenados.

Prueba	Catalizador	Variaciones en mezclas reactivas
1	MoWV/Titania R	MR
2	MoWV/Titania R	MR + Quinoleína 900 ppm
3	MoWV/Titania R	4,6-DMDBT + 4,6-DEDBT + Indol 1500 ppm
4	MoWV/Titania R	MR + Indol 757 ppm
5	MoWV/Alúmina R	MR
6	MoWV/Alúmina R	MR + Indol 757 ppm
7	MoWV/Alúmina R	MR + Quinoleína 900 ppm
8	WV/Titania R	4,6-DMDBT + 4,6-DEDBT + Indol 770 ppm



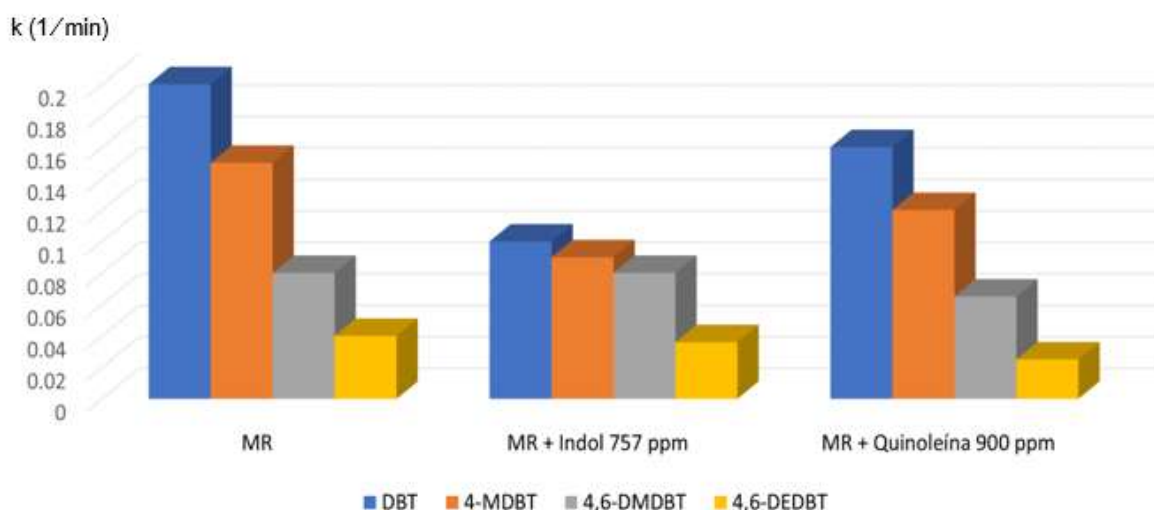
Gráfica 5.14 Comparación de coeficientes cinéticos de reacciones de oxidación de DBT's para las MR y la concentración de compuestos nitrogenados mostrados en la **tabla 5.13**. para la cual, los colores de las barras corresponden a los colores de cada prueba enlistada.

El orden decreciente de actividad lo indica la **tabla 5.13** donde la prueba 1 es la más activa y la prueba 8 es la que presenta menor actividad, considerando los valores para la molécula más recalcitrante que en este caso es en 4,6-DEDBT, se puede notar que este orden se conserva para el 4,6-DMDBT, pero para los otros dos compuestos DBT's este orden cambia.

Como se muestra en la **gráfica 5.15** se puso a prueba el catalizador MOWV/Al₂O₃ R, en donde se aprecia que, de los compuestos nitrogenados añadidos a la mezcla de reacción, el indol es el que genera un mayor envenenamiento en comparación de la quinolina.

En el caso del indol, se puede apreciar un envenenamiento que se presenta en una reducción selectiva de la actividad ya que se observa una disminución considerable en la conversión del DBT y del 4-MDBT, pero se observa una ligera diferencia para el 4,6-DMDBT y el 4,6-DEDBT.

Para el caso de la quinolina existe un decremento en la conversión de todas las especies dibenzotiofénicas, pero no es tan notorio como en el caso del indol.

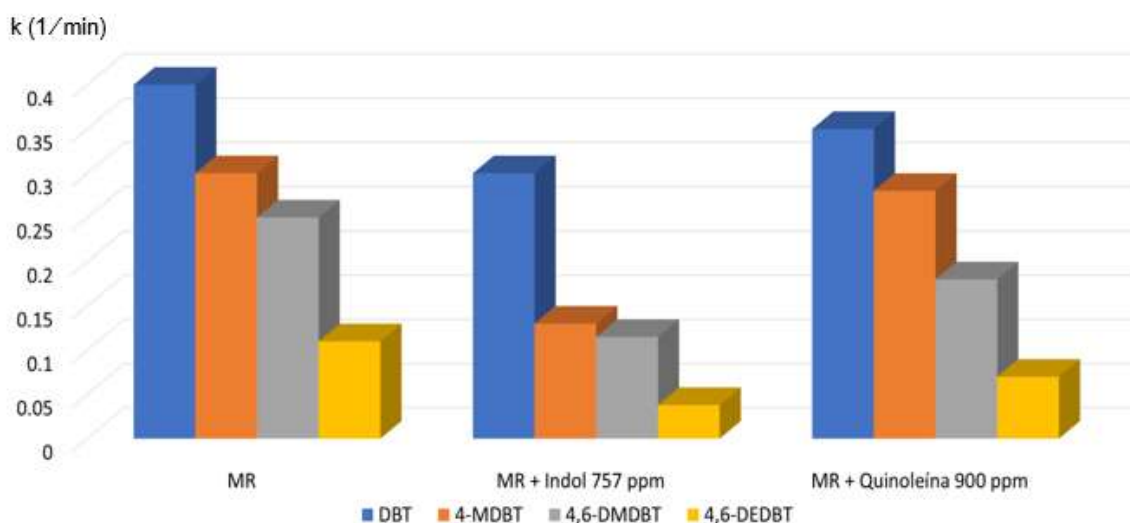


Gráfica 5.15 Comparación de coeficientes cinéticos adicionando indol y quinolina para MoWV/alúmina reducido.

Para realizar un análisis similar para el catalizador MoWV/TiO₂ R se construyó la **gráfica 5.16**, de igual manera se añadió indol y quinolina a la mezcla de reacción.

De igual manera que en el caso de los catalizadores soportados en alúmina, el indol es el que reduce en mayor proporción la conversión de la reacción, para este caso la conversión del DBT no se ve tan drásticamente reducida, pero para los demás

DBT's es más notoria, para la quinolina, la disminución de la actividad es proporcional para todos los DBT's.



Gráfica 5.16 Comparación de coeficientes cinéticos adicionando indol y quinolina para MoWV/titania reducido.

El resultado esperado, indicaba que la quinolina sería el compuesto que disminuiría mayormente la actividad, pero los resultados obtenidos muestran que el indol resultó ser el compuesto nitrogenado que genera mayor envenenamiento. A lo largo de esta experimentación se ha notado un comportamiento inusual del indol, por lo que a continuación se realizan pruebas de adsorción, para intentar explicar el comportamiento observado para compuesto nitrogenado y de paso tratar de explicar la contradicción de los resultados obtenidos con lo establecido en trabajos anteriores. (Cedeño y col. 2006)

5.3 Pruebas de adsorción de indol sobre catalizadores soportados en alúmina y titania.

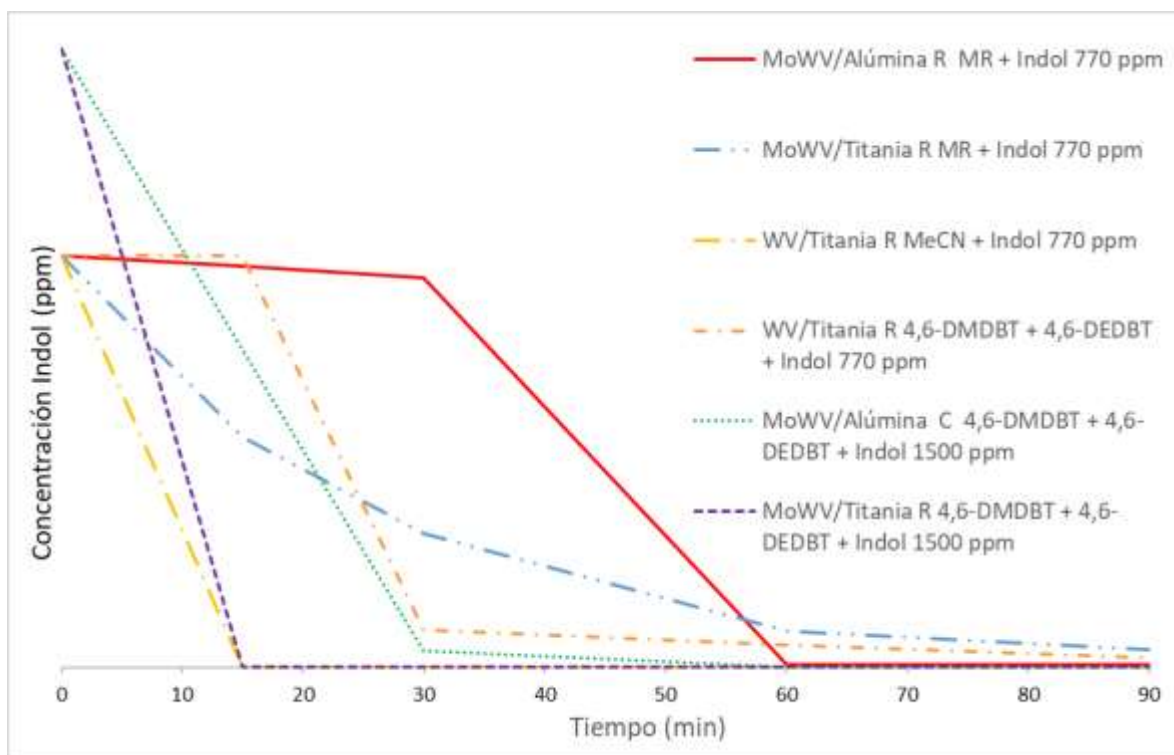
En el análisis cromatográfico del avance de la reacción de ODS, además de observar la evolución de los reactivos (DBT's) y productos (sulfonas) se presentan los picos debidos a los compuestos nitrogenados. Es notoria la desaparición del

pico representativo del indol, en las reacciones con los catalizadores reducidos soportados en titania, por lo cual se deciden realizar la prueba 3 de la **tabla 5.13**, aumentando la concentración de indol a casi el doble, en esta prueba, la totalidad del pico de indol en el cromatograma desaparece completamente.

Con la finalidad de poder apreciar la variación de la concentración del indol durante las reacciones de oxidación, se construyó la **gráfica 5.17**. En la cual se puede apreciar a rasgos generales, que existe una desaparición del indol de la mezcla de reacción, para los catalizadores soportados en alúmina, ocurre de forma gradual, y para los catalizadores más activos, soportados en titania la desaparición es inmediata, incluso al añadir altas concentraciones de indol (1500 ppm).

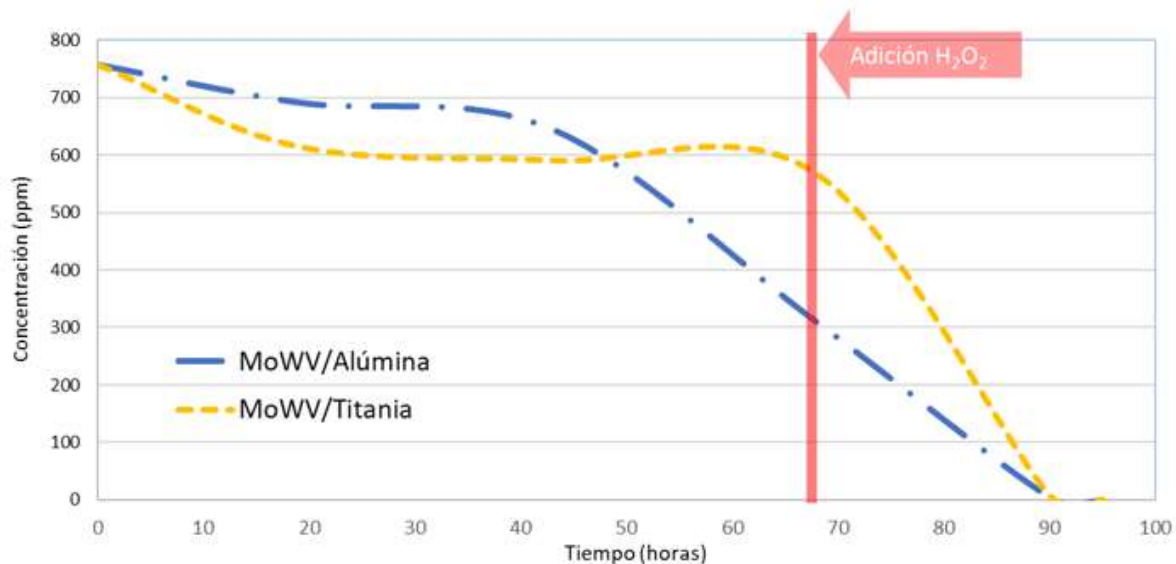
Notando esta disminución de la concentración de indol, y asumiendo que no puede estar desapareciendo, se decidieron realizar pruebas de adsorción de mezcla reactiva con indol, para apreciar los cambios de concentración a lo largo del tiempo.

En la **gráfica 5.17** se puede notar que la disminución en la concentración de indol para los catalizadores soportados en alúmina ocurre de forma gradual y para los catalizadores soportados en titania ocurre de forma más precipitada, aun con el incremento de concentración de indol, al final de la reacción este desaparece casi completamente del cromatograma, por lo cuál la primera idea que se plantea es la adsorción del indol, en el catalizador, por lo que se realizarán a continuación pruebas de adsorción sobre los distintos catalizadores.



Gráfica 5.17 Variación de la concentración de indol durante la reacción de oxidación de DBT's empleando diversos catalizadores.

Las pruebas de adsorción se realizaron a temperatura ambiente, con 50 mL de mezcla reactiva con 1500 ppm de indol, durante 90 horas, a las 68 horas se decidió agregar oxidante a las mezclas, para ver si existía algún cambio, los resultados de esta adsorción se muestran en la **gráfica 5.18** en donde se gráfica la concentración del indol vs el tiempo y se añade un marcador al momento de la adición del peróxido de hidrógeno.



Gráfica 5.18 Adsorción de indol en catalizadores trimetálicos con adicción de agente oxidante.

Para el caso del catalizador soportado en alúmina, se puede ver que la adsorción del indol es muy lenta, antes de 40 horas de interacción con el catalizador, después de este tiempo la pendiente de la curva aumenta, lo cual indica que la adsorción se incrementa hasta llegar a una adsorción total del indol para el tiempo de 90 horas. Al adicionar el peróxido de hidrógeno, a este sistema no se aprecia ningún cambio en el comportamiento de la curva de adsorción, por lo cual se puede suponer que no existe interacción con el agente oxidante.

Al ser tan lenta la adsorción del indol en el catalizador soportado en alúmina, y exista un cambio hasta después de 40 horas, es entendible que no se notara un cambio significativo, en el tiempo de reacción establecido para la ODS ya que el cambio en 90 minutos de reacción puede considerarse despreciable.

Un análisis más interesante resulta del estudio del comportamiento del indol con el catalizador soportado en titania, en donde es cierto que existe una disminución en la concentración de indol, aunque se mantiene relativamente estable hasta justo el momento en que se realiza la adición del agente oxidante. En este momento, la

pendiente de la curva de adsorción aumenta drásticamente, por lo que se puede aseverar que existe una interacción entre el indol y el peróxido de hidrógeno, que solo ocurre en presencia de los catalizadores soportados en titania.

Analizando este comportamiento, se puede suponer que el catalizador favorece la reacción de oxidación del indol, generando un compuesto oxidado de éste.

Lo interesante es que, en el análisis de cromatografía, no aparece rastro de un nuevo compuesto generado, por lo cual se puede pensar que el indol, no se adsorbe como tal en el catalizador soportado en titania. Una vez formado el probable producto generado por la oxidación del indol, es este el que se adsorbe en el catalizador, esto explicaría la desaparición del pico representativo del indol, en los cromatogramas, ya que la reacción de oxidación de este compuesto nitrogenado se vería favorecida, por el aumento de temperatura y la adición del agente oxidante, adsorbiéndose por completo al catalizador, antes de ser detectado por el cromatógrafo.

5.4 Espectrometría de masas

Para confirmar la suposición de la presencia del compuesto generado por la oxidación de indol, se realizó el análisis en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, de las soluciones de reacción de ODS. El análisis exhaustivo de estas muestras permitió observar la presencia de una especie diferente a las especies dibenzotiofénicas, no identificada hasta el momento. En la **figura 5.19**, se puede observar el espectro de masas, obtenido de la mezcla de reacción de ODS, en donde se aprecia que existen 4 picos principales, los cuáles corresponden a los iones derivados de la isatina, compuesto que es generado como un producto de la oxidación del indol.

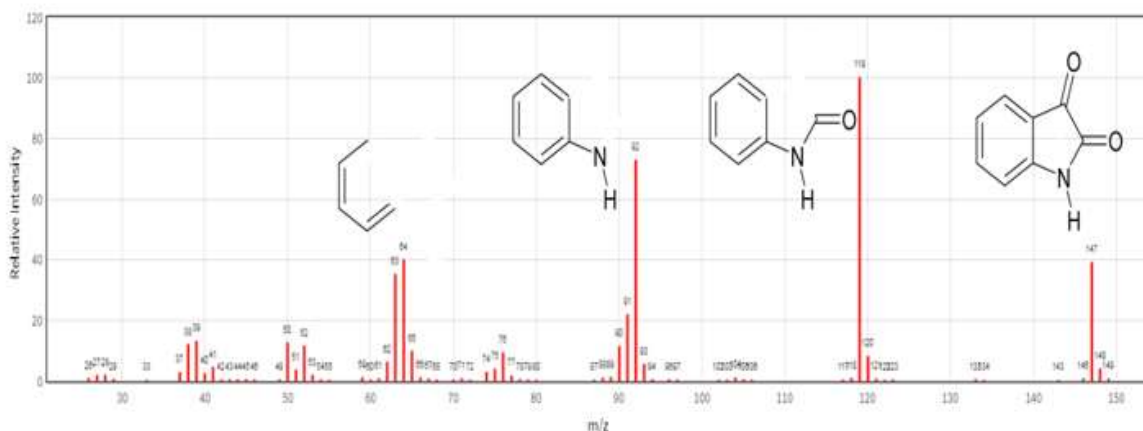


Figura 5.19 Espectro de masas de la mezcla de reacción de ODS, donde se identifica las fracciones provenientes de isatina.

Gracias al espectro obtenido y mostrado en la **figura 5.19**, se puede confirmar la presencia de isatina después de llevadas a cabo las reacciones ODS, por lo que se puede asegurar que la oxidación del indol se lleva a cabo, y que el compuesto generado es la isatina como se muestra en la **figura 5.20**, también es posible afirmar que la isatina generada, tiene una alta afinidad por adsorberse en los catalizadores soportados en titania y muestra una coloración color violeta en la disolución como se aprecia en la **figura 5.21**.

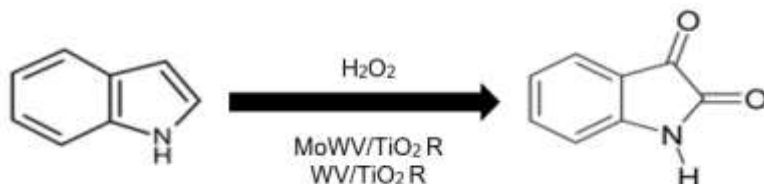


Figura 5.20 Reacción de oxidación de indol a isatina.

Figura 5.21 Coloración violeta generada por la isatina.



Conclusiones

Para culminar este trabajo se resumirán las observaciones de los resultados obtenidos, que nos permitirán proponer las conclusiones de este estudio.

Inicialmente se puede asegurar que los catalizadores parcialmente reducidos son mucho más activos que su contraparte oxidada. De estos catalizadores los trimetálicos son más activos que los bimetálicos y los catalizadores soportados en titania presentan considerablemente mayor actividad que sus versiones soportadas en alúmina. El orden de actividad de los catalizadores sintetizados es: MoWV/TiO₂ R > WV/TiO₂ R > MoWV/Al₂O₃ R > MoWV/Al₂O₃ > WV/TiO₂ > MoWV/TiO₂ > WV/Al₂O₃ R > WV/Al₂O₃. Lo que es atribuido a que las especies parcialmente reducidas de Mo, V y W son más activas, ya que la titania estabiliza estas especies.

La realización de las disoluciones de las sales precursoras de Mo, W, V es sumamente complicada y lenta debido a la baja solubilidad en agua, de las sales orgánicas utilizadas. Para las sales de V, la adicción de ácido oxálico es ampliamente recomendada para aumentar su solubilidad, como especies de V³⁺. Pero la disolución de las sales de W y Mo no son favorecidas en estas condiciones. Por lo que se implementó el proceso de solubilización con ultrasonido, lo cual disminuyó significativamente el tiempo de solvatación necesario, sin afectar el método de impregnación de las sales precursoras.

Mediante el análisis SEM-DEX se pudo observar las principales diferencias que existen en la distribución superficial de los elementos metálicos añadidos sobre los distintos soportes. En el caso de la alúmina, se observan áreas de muy baja densidad de carga metálica, y otras de alta acumulación de carga e incluso aglomeraciones son apreciables. Para los catalizadores soportados en titania, se puede notar una alta distribución metálica, bastante homogénea sobre toda la superficie del catalizador. Por lo cual posiblemente existan una mayor cantidad de

sitios activos disponibles, en la titania, explicando de esta manera que la utilización de este soporte resulte en catalizadores de mayor actividad.

Considerando los resultados del análisis TPR se pueden notar los picos de reducción de cada especie en donde las especies de V^{5+} se reducen prácticamente por completo a V^{3+} en ambos soportes. Pero una de las diferencias encontradas en el proceso de reducción, es la formación y estabilización de W^{4+} sobre titania, lo que lleva a pensar que es la especie responsable de la elevada actividad de los catalizadores soportados en titania. Sobre alúmina se favorece la reducibilidad de especies octaédricas de Mo, que interactúan débilmente con el soporte y se puede suponer que se lixiviaran en las condiciones de reacción de ODS, ocasionando una disminución en la actividad catalítica.

Se pudo corroborar que la adición de compuestos nitrogenados disminuye la actividad de los catalizadores estudiados. En el caso de la quinolina, la actividad se ve mayormente reducida para el catalizador soportado en alúmina que en su contraparte soportada en titania. La disminución en la actividad es proporcional para todas las especies de DBT's, pero en comparación del indol, la quinolina es el compuesto nitrogenado que disminuye en menor medida la actividad catalítica. Lo que puede ser debido a que la adsorción de este compuesto, sobre los catalizadores, se realiza a una velocidad considerablemente menor en comparación a las reacciones de la ODS.

Para el caso de la adición del indol, la actividad en el catalizador soportado en alúmina se ve drásticamente reducida, para el caso del DBT y del 4-MDBT, mientras que no se ve tan afectada la conversión para el 4,6-DMDBT, ni para el 4,6-DEDBT. Para la reacción ODS empleando el catalizador $MoWV/TiO_2$, en presencia de indol, la conversión del DBT no se ve notoriamente reducida, pero conforme va creciendo el tamaño de los sustituyentes de la molécula de DBT, la conversión se ve reducida en mayor medida, esto puede deberse a la producción de isatina, a partir de la oxidación del indol, que fue observada mediante espectroscopía de masas y a la

posterior adsorción de esta molécula en el catalizador, generando así la obstrucción de los sitios activos y además posiblemente al adsorberse estas moléculas generen un impedimento estérico que impide la aproximación de los DBT's de mayor tamaño y de mayor momento dipolar.

Referencias

Álvarez, M., Rodríguez, J. Cedeño, L. (2015). Efecto del método de preparación de catalizadores de $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ para la desulfuración oxidativa de un diésel modelo. *Superficies y Vacío*, 28, 40-47.

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

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

Cedeño, L., Navarro, A., Gutiérrez, A. (2006). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction–oxidation process. *Catalysis Today* 116, 562–568.

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

Kim J. H., Ma X., Zhou A., Song C. (2006) Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catalysis today*, 111, 74-83.

Martín, N., Viniegra, M., Vargas, R., Garza, J. (2020). Óxidos nanoestructurados de metales de transición con aplicaciones en catálisis. *Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*. 231.

Muhammad, H., Hoon, P., Hang, C. (2019). A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil. *Catalysts MDPI*, 9, 229.

Peña, G. (2021). Preparación y evaluación de catalizadores trimetálicos de W, Mo y V. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química Facultad de química, Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.

Pichardo, M., Cedeño, L. (2013). Aplicaciones Selectas de Catálisis. 1a (ed.). Alemania, Editorial Académica Española.

Pichardo, M., Cedeño, L. (2014). Caracterización de Catalizadores. 1a (ed.). USA, CreateSpace Independent Publishing Platform.

Rajendran, A., Cui, T., Fan, H., Yang, Z., Feng, J., Li, W. (2020). A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 2246-2285.

Rodríguez, E., Graffeo, S., Mei, M. (2010). Adsorción de Piridina y Quinolina sobre catalizadores de WS₂ promovidos por Níquel. *Revista Cubana de Química*, vol. XXII, 2, 26-33.

Song C. (2003) An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*. 86, 211-263.

Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultralow sulfur diesel (ULDS) production. *Catalysis today*, 153, 1-68.

Téllez, J., Sarabia, P., Hernández, S., Nolasco, V. (2021). Mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, 14(26).

Tolentino, L., Reyes, S., Cedeño, L. (2015). Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con catalizadores de tungsteno soportados en Al₂O₃ o Al₂O₃-TiO₂. *Revista Superficies y Vacío* (28), 102-107.

Zhao, H." Catalytic Hydrogenation and Hydrosulfurization of Model Compounds."
Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 2009.

Anexos

Anexo A. Cálculos utilizados para preparar las soluciones para impregnación.

Preparación de disolución de MVA (Metavanadato de amonio) marca Sigma-Aldrich por cada gramo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ marca Gilder NH_4VO_3

Vanadio al 2%

Para realizar el cálculo de una impregnación de vanadio al 2% m/m se considera una cantidad x de vanadio en un peso total (x más los gramos del soporte en el que se impregnará):

$$\frac{x\text{gV}}{x\text{gV} + 1\text{gAl}_2\text{O}_3} = 0.02$$

Una vez calculados los gramos de vanadio puro necesarios para hacer la impregnación, se procede a calcular la cantidad de sal precursora necesaria para conseguir esta cantidad de vanadio en el sistema.

$$0.0204 \text{ gV} \left(\frac{1 \text{ mol V}}{50.9415 \text{ gV}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MVA}}{1 \text{ mol V}} \right) \left(\frac{116.98 \text{ gMVA}}{1 \text{ mol MVA}} \right) \left(\frac{100}{99} \right)$$

0.0473g de MVA al 99% marca Sigma – Aldrich

Preparación de disolución de MWA (Metatungstato de amonio) marca Sigma-Aldrich por gramo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ marca Gilder $(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Tungsteno al 8%

El cálculo de la cantidad del tungsteno necesario para el catalizador es similar a la del vanadio. Primero se despeja la masa necesaria de tungsteno necesaria para conseguir una concentración de 8%:

$$\frac{x\text{gW}}{x\text{gW} + 1\text{gAl}_2\text{O}_3} = 0.08$$

Posteriormente, se calcula la cantidad de sal precursora necesaria para conseguir esta masa de tungsteno:

$$0.0870\text{gW} \left(\frac{1 \text{ mol W}}{183.85\text{gW}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MWA}}{12 \text{ mol W}} \right) \left(\frac{2956.30\text{gMWA}}{1 \text{ mol MWA}} \right) \left(\frac{100}{89.1146} \right)$$

0.1308g de MWA al 89.1146% marca Sigma – Aldrich

Preparación de disolución de (Heptamolibdato de amonio) marca Sigma-Aldrich en 6 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ marca Gilder $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Relación molar de molibdeno y tungsteno de 2:1

A diferencia de los otros metales, el contenido del molibdeno en el catalizador se calculó en función de la cantidad de moles de tungsteno. Para empezar, se consideró una relación 2 a 1 de molibdeno y tungsteno, respectivamente. De acuerdo con esta relación se procedió a calcular el porcentaje m/m de molibdeno:

$$2 \frac{\text{mol Mo}}{\text{mol W}} = \frac{x\% \frac{\text{g Mo}}{\text{g Totales}}}{8\% \frac{\text{g W}}{\text{g Totales}}} \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 \text{ g Mo}} \right) \left(\frac{183.85 \text{ g W}}{1 \text{ mol W}} \right)$$

$$x\% \frac{\text{g Mo}}{\text{g Totales}} = 8.35\%$$

Una vez obtenido el porcentaje de molibdeno, se obtiene la masa necesaria de molibdeno de acuerdo con siguiente procedimiento:

$$\frac{x\text{gMo}}{x\text{gMo} + 1\text{gcat. bimet.}} = 0.0835$$

Para el cálculo de la masa necesaria de la sal precursora:

$$0.0911\text{gMo} \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94\text{gMo}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMoA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1235.86\text{gHMoA}}{1 \text{ mol HMoA}} \right) \left(\frac{100}{82} \right)$$

0.2044g de HMoA al 82% marca Sigma – Aldrich

Se pesaron 0.1940 g de metavanadato de amonio y .5359 g de metatungstato de amonio y se diluyeron en 10 mL de agua destilada. Posteriormente, se impregnaron 3 g de alúmina previamente molida con 7.32 mL de la disolución previamente mencionada. Por otra parte, se pesaron 0.1597 g de metavanadato de amonio y 0.4411 g de metatungstato de amonio y se diluyeron en 5 mL de agua destilada. Posteriormente, se impregnaron 3 g de titania previamente molida con 2.5 mL de la disolución preparada.

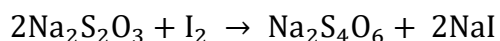
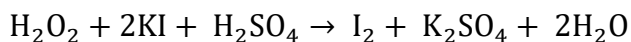
A partir de esta relación, se calculó que la masa de heptamolibdato de amonio, la cual fue de 0.5112 g para el catalizador bimetalico soportado en alúmina, por lo que se prepararon 5 mL de disolución acuosa con 1.0224 g de la sal de molibdeno, de la cual se tomaron 2.5 mL para realizar la impregnación en 2.5 g de catalizador soportado en alúmina. De la misma manera se necesitan 0.2880 g de heptamolibdato de amonio, para impregnar el catalizador soportado en titania, por lo que se preparó una disolución acuosa con 0.7199 g de la sal de molibdeno de 5 mL, de esta disolución se tomaron 2 mL para impregnar 2.5 g de catalizador

bimetálico soportado en titania. Finalmente se tomaron ambos catalizadores impregnados, se dejaron madurar por 60 horas, Una vez pasado el tiempo de maduración, los precursores de los catalizadores se introdujeron a un secador para eliminar el agua que contuvieron. Los soportes permanecieron por un tiempo de 12 horas a una temperatura de 120°C. Por último, se calcinaron cabo a 500°C durante 5 horas, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y con un flujo continuo de aire de 20 mL/min.

Anexo B. Yodometría

La titulación por yodometría fue utilizada como herramienta para analizar indirectamente la cantidad de peróxido de hidrógeno sin reaccionar. Se realizó utilizando una mezcla de 20 mL de ácido sulfúrico al 20%, 2.5 mL de yoduro de potasio con concentración 0.12 M y 3 gotas de heptamolibdato de amonio al 20%, como catalizador de la reacción, en un matraz Erlenmeyer. Para cada medición se tomó una muestra de 0.5 mL proveniente del reactor y se vertió en el matraz Erlenmeyer con la mezcla previamente mencionada. Una vez vertida la muestra, se tituló con tiosulfato de sodio con concentración 0.013 M hasta observarse un vire de color de amarillo (o ámbar) hasta tener una disolución incolora.

Las reacciones involucradas en la yodometría son las siguientes:



Anexo C. Obtención de coeficientes cinéticos.

Para comprender mejor la cinética química involucrada en la ODS, se determinaron las constantes específicas de velocidad de reacción k en varios casos de esta tesis. A continuación, se detalla cómo se realizó el cálculo de dichas constantes.

Inicialmente se estableció que el reactor intermitente está bien mezclado, no existieron reacciones secundarias, la operación fue isotérmica y se omitieron los fenómenos de transferencia de masa dentro y fuera de las partículas catalíticas. Además, basados en la relación inicial O/S=6 de peróxido de hidrógeno, se realizó la aproximación de que dicho reactivo estuvo presente en exceso de manera que su concentración fue prácticamente constante.

La nomenclatura utilizada es:

C_A = Concentración del compuesto dibenzotiofénico. k = constante específica de velocidad de reacción.

N_A = número de moles del compuesto dibenzotiofénico. r_A = Velocidad de reacción.

t = tiempo de reacción. V = Volumen del reactor.

X = Conversión del compuesto dibenzotiofénico.

El balance molar para un reactor intermitente bien mezclado y de volumen constante está dado por la ecuación:

$$N_{A0} \frac{dN_A}{dt} = r_A V$$

Como el peróxido de hidrógeno estuvo en exceso, su concentración en cualquier tiempo se consideró la misma que su concentración inicial y la ley de velocidad se volvió sólo dependiente de la concentración del compuesto dibenzotiofénico.

Tomando lo anterior en cuenta, la ley de velocidad para la reacción de ODS es:

$$-r_A = kC_A.$$

Por estequiometría, para un reactor intermitente de volumen constante se obtiene:

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

Combinando el balance molar con la ley de la velocidad y la estequiometría de la reacción se obtiene:

$$\frac{dX}{1 - X} = k dt$$

Como la reacción se realizó isotérmicamente, k es constante y se puede integrar la ecuación estableciendo como límites que al inicio de la reacción no existe conversión (si $t=0$, entonces $X=0$) y en cualquier otro punto si $t=t$, entonces $X=X$, obteniendo:

$$\int_0^t dt = \frac{1}{k} \int_0^X \frac{dX}{1 - X}$$

Al resolver la integral y despejar el tiempo, se obtiene la ecuación:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - X}$$

Recordando que por estequiometría $X = 1 - (C_A/C_{A0})$. Se sustituye X en la ecuación anterior y se calculan los logaritmos para obtener la ecuación simplificada:

$$kt = -\ln \frac{C_A}{C_{A0}}$$

Reacomodándola de la forma:

$$\ln C_A = -kt + \ln C_{A0}$$

Se observa que al graficar $\ln C_A$ en función de t, se obtendrá una línea recta con pendiente $-k$ y ordenada al origen $\ln C_{A0}$. Por lo que, en cada experimento, se graficaron los datos de tiempo y conversión, y se obtuvieron las k's correspondientes, que posteriormente se ajustaron gráficamente.