



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE  
 $WO_3/Al_2O_3$  PARA EL PROCESO DE DESULFURACIÓN  
OXIDATIVA (ODS)”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A :

**BASAVES MARTÍNEZ MARCOS**

DIRECTOR DE TESIS:

**DR. CEDEÑO CAERO LUIS**



México D.F.

2014



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

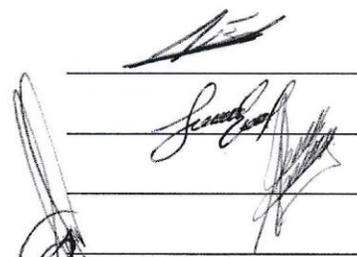
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN  
ESCOLAR  
PRESENTE.**

Comunico a usted que al alumno(a) Basaves Martínez Marcos con número de cuenta 408073211 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 9 del mes de mayo de 2014 a las 12:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	DRA. ELOISA ANLEU AVILA
VOCAL	DR. LUIS CEDEÑO CAERO*
SECRETARIO	DR. ESTEBAN MINOR PÉREZ
SUPLENTE	I.Q. ALEJANDRO JUVENAL GUZMÁN GÓMEZ
SUPLENTE	M. en C. MARINA CABALLERO DÍAZ



Caballero Diaz Marina

El título de la tesis que se presenta es: **Síntesis y caracterización de catalizadores de  $WO_3/Al_2O_3$  para el proceso de desulfuración oxidativa (ODS).**

Opción de Titulación: Tesis profesional

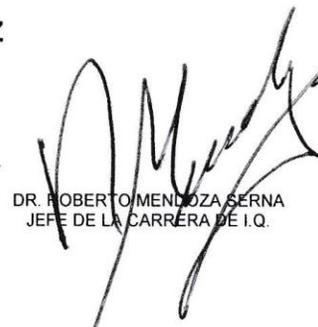
ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
México, D.F. a 22 de abril de 2014.

**DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ**  
DIRECTOR  
ZARAGOZA  
DIRECCION

RECIBÍ:

OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES  
Y DE GRADO

Vo.Bo.



DR. ROBERTO MENDOZA SERNA  
JEFE DE LA CARRERA DE I.Q.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por recibirme dentro de esta gran institución, por hacer de mí una mejor persona y porque todo lo que soy hoy, se lo debo a ella.

A dios y a mis padres, porque en este extenso camino estuve lejos de casa, pero siempre sentí apoyo y cariño.

A una persona muy especial que estuvo conmigo desde 6to semestre de la carrea, me apoyó, me escucho y siempre creyó en mí. Con mucho cariño agradezco todo lo que has hecho por mí Ana Santiago, por estar en los buenos y malos momentos.

A Christian Alonso y David Alejandro, porque siempre conté con su apoyo incondicional y aunque en los últimos semestres tomamos caminos separados, nunca dejamos de ser buenos amigos.

A Gabriela, Víctor, Diana, Alicia, Blanca Flor y Rogelio, les agradezco mucho por todos los buenos momentos que pasamos, aunque a la mayoría de ustedes fue corto el tiempo que los conocí, me llevo muy buenas experiencias. Gracias por dejarme entrar en su vida.

Al Dr. Luis Cedeño Caero y a la Dra. Perla Yolanda Castillo Villalon por su orientación, paciencia y apoyo que me brindaron a lo largo de este tiempo.

Al proyecto DGAPA IN116611, por el apoyo económico proporcionado para la elaboración de este trabajo.

A mis sinodales: Dra. Eloisa Anleu Avila, Dr. Esteban Minor Pérez, M. en C. Marina Caballero Díaz y a él I.Q. Alejandro Juvenal Guzmán Gómez por su tiempo, dedicación, sugerencias y comentarios para mejorar este trabajo.

# ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
<b>RESUMEN</b> .....	IV
<b>OBJETIVOS</b> .....	V
<b>HIPÓTESIS</b> .....	V
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 Hidrodesulfuración (HDS) .....	2
1.2 NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 .....	3
<b>CAPÍTULO II. FUNDAMENTO TEÓRICO Y GENERALIDADES DE LA ODS</b> .....	4
2.1 Importancia de catálisis .....	5
2.2 Definición de catalizador .....	5
2.3 Catálisis homogénea .....	5
2.4 Catálisis heterogénea .....	6
2.5 Comparación entre procesos de catálisis homogénea y procesos de catálisis heterogénea .....	6
2.6 Catalizadores soportados .....	6
2.7 Componentes de un catalizador sólido .....	7
2.8 Características de un catalizador .....	8
2.9 Fenómenos de desactivación de un catalizador .....	8
2.10 Preparación de catalizadores por impregnación incipiente .....	9
2.11 Caracterización de catalizadores .....	9
2.11.1 Microscopia electrónica de barrido .....	10
2.11.2 Reducción a temperatura programada .....	10
2.12 Desulfuración oxidativa .....	11

2.12.1 ODS a dos y tres fases .....	11
2.12.2 Oxidación de compuestos órganoazufrados .....	12
2.12.3 Antecedentes .....	13
2.12.4 Catalizadores para ODS .....	14
<b>CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>16</b>
3.1 Preparación de catalizadores .....	17
3.2 Caracterización de catalizadores .....	18
3.3 Pruebas de actividad .....	19
3.3.1 Pruebas a dos fases a presión atmosférica .....	21
3.3.2 Pruebas a dos fases a diferentes presiones .....	22
3.3.3 Pruebas a tres fases a presión atmosférica y a 12 atmósferas de CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> .....	22
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>24</b>
4.1 Caracterización por microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	25
4.2 Caracterización por reducción a temperatura programada (TPR) .....	26
4.3 Pruebas de actividad a dos fases a presión atmosférica .....	28
4.3.1 Pruebas a dos fases con catalizadores oxidados .....	28
4.3.2 Pruebas a dos fases con catalizadores reducidos .....	29
4.3.3 Comparación entre catalizadores oxidados y catalizadores reducidos .....	31
4.4 Pruebas de actividad a dos fases a diferentes presiones.....	31
4.4.1 Prueba de referencia .....	32
4.4.2 Pruebas a 12, 24 y 48 atmósferas de CO <sub>2</sub> .....	32
4.4.3 Pruebas a 12, 24 y 48 atmósferas de O <sub>2</sub> .....	34
4.4.4 Pruebas a 12, 24 y 48 atmósferas de H <sub>2</sub> .....	35
4.4.5 Pruebas a 12, 24 y 48 atmósferas de N <sub>2</sub> .....	36
4.4.6 Análisis de O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> presentes en la reacción de ODS .....	36
4.5 Pruebas de actividad a tres fases .....	38
4.51 Pruebas a tres fases a presión atmosférica .....	39

4.5.2 Pruebas a tres fases a 12 atmósferas de CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> .....	40
4.6 Comparación entre una prueba realizada a dos fases y una prueba realizada a tres fases .....	42
4.7 Estabilidad de los catalizadores .....	43
4.8 Consumo de peróxido de hidrógeno .....	48
<b>CONCLUSIONES</b> .....	51
<b>REFERENCIAS</b> .....	53
<b>APÉNDICE A</b> .....	55
<b>APÉNDICE B</b> .....	58
<b>APÉNDICE C</b> .....	62

---

---

## RESUMEN

Esta tesis corresponde al estudio de actividad de catalizadores sintetizados de trióxido de tungsteno soportados en alúmina, empleados para desulfuración oxidativa (ODS) de compuestos tiofénicos.

Los catalizadores fueron preparados por la técnica de impregnación por volumen de poro, utilizando metatungstato de amonio como sal precursora. Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron dos técnicas: análisis térmico de reducción a temperatura programada (TPR) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Se prepararon 2 series de catalizadores, la primera corresponde a catalizadores calcinados (oxidados) y la segunda corresponde a catalizadores calcinados y sometidos a un tratamiento térmico de TPR (reducidos), ambas series contienen tres catalizadores con concentraciones de 4, 8 y 12 % en peso de tungsteno.

La actividad catalítica se evaluó realizando pruebas de ODS a dos y tres fases, estas pruebas se realizaron a temperatura constante de 60°C, tanto a presión atmosférica como a altas presiones donde se utilizó O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> para obtener 12, 24 y 48 atmósferas.

En los resultados se encontró que para las dos series de catalizadores, el catalizador con 12% de tungsteno presenta mayor producción y conversión de compuestos órganoazufrados, por lo que al aumentar la carga de W en el soporte la producción y conversión aumenta, tanto para los catalizadores oxidados como reducidos. Además se encontró que los catalizadores reducidos presentan mayor actividad catalítica que los catalizadores oxidados.

En las pruebas realizadas a diferentes presiones la actividad catalítica se ve desfavorecida al aumentar la presión.

Con los catalizadores sintetizados es posible llegar a más de 97 % de conversión y producción de compuestos órganoazufrados, por lo que es un buen catalizador capaz de reducir las emisiones de SO<sub>x</sub> en la atmosfera ocasionados por la combustión de combustibles fósiles.

---

---

## OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad de catalizadores de  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  para disminuir la cantidad de azufre presente en combustibles mediante el proceso de desulfuración oxidativa (ODS).

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Analizar el efecto de la variación de la concentración de tungsteno en los catalizadores empleados para ODS.
- Evaluar la actividad de catalizadores calcinados y catalizadores sometidos a un tratamiento térmico TPR.
- Realizar pruebas de ODS a dos y tres fases en presencia de  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , y  $\text{N}_2$  a diferentes presiones y analizar el efecto de estos gases en el sistema.
- Comparar la actividad catalítica entre una prueba realizada a dos fases y una prueba realizada a tres fases, ambas realizadas a condiciones similares.
- Verificar la estabilidad de los catalizadores preparados.

## HIPÓTESIS

Los catalizadores de trióxido de tungsteno soportados en alúmina ( $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sintetizados, favorecerán la eliminación de compuestos órganoazufrados presente en combustibles y la actividad de los catalizadores aumentara al incrementar los sitios activos.

Los catalizadores sometidos a un tratamiento térmico de reducción a temperatura programada (TPR), se espera que presenten mayor actividad que los catalizadores oxidados.

La presencia de  $\text{O}_2$  en el sistema aumentara la actividad catalítica favoreciendo la estabilidad del peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

El  $\text{CO}_2$  por la probable formación de un disolvente expandido aumentara la actividad.

La presencia de  $\text{H}_2$ , y  $\text{N}_2$  en el sistema no afecta la actividad catalítica, se espera que no participen en la reacción.

---

---

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es en la actualidad una de las grandes problemáticas y preocupaciones de la sociedad. La degradación de la atmósfera está asociada principalmente a cuatro contaminantes: el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), el ozono (O<sub>3</sub>) y los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>).

Los óxidos de azufre se originan principalmente por la oxidación del azufre contenido en los combustibles fósiles, como el carbón y el petróleo, durante la combustión, y también del azufre contenido en los minerales sulfurados durante el proceso de fundición. En el proceso de combustión se produce mayoritariamente SO<sub>2</sub> (95%) y pequeñas cantidades de SO<sub>3</sub> y sulfatos (SO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup>. En la atmósfera se produce la oxidación del SO<sub>2</sub> convirtiéndose en SO<sub>3</sub>. El SO<sub>3</sub> se transforma en ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en presencia de humedad, el cual produce corrosión de los equipos industriales cuando se condensa, lo que ocurre a temperaturas suficientemente bajas. [1]

Los principales efectos en la salud asociados a exposición a altas concentraciones de SO<sub>x</sub> incluyen irritación de las vías respiratorias, bronco-constricción (sensación de falta de aire o de pecho apretado), bronquitis obstructiva y agravamiento de enfermedades respiratorias y cardiovasculares.

La gasolina, el diesel y el combustible empleado en la industria abarcan del 75 al 85% del total de los productos de las refinerías. Por lo cual, el uso indiscriminado de combustibles fósiles como fuente de energía, trae como consecuencia que los contaminantes antes mencionados lleguen a la atmósfera. Por lo tanto, la problemática debe ser resuelta en las etapas de refinación y tratamiento de los diferentes cortes del petróleo.

En particular, los compuestos órganoazufrados son indeseables en los combustibles líquidos, ya que su presencia está asociada con la corrosión de equipos, así como el envenenamiento de catalizadores que son utilizados en la conversión catalítica de gases de efluente. Las emisiones de azufre a la atmósfera contribuyen a la generación de lluvia ácida, ozono y smog. Reducir el contenido de azufre en los combustibles permite disminuir las emisiones de compuestos contaminantes como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y sulfatos. Mientras

menor sea el contenido de azufre, el beneficio aumenta hasta una disminución importante de las emisiones totales.

En la actualidad el proceso más utilizado para disminuir el contenido de azufre en los combustibles es la hidrodesulfuración (HDS), pero requiere una mayor actividad de los catalizadores, aumento en los tiempos de residencia y condiciones severas de operación.

### 1.1 HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

La hidrodesulfuración es un proceso destinado a eliminar el azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en el combustible y que no se eliminan en tratamientos previos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado de naftas o craqueo catalítico.

Tradicionalmente, la reducción de azufre en combustibles pesados se lleva a cabo mediante el proceso de hidrodesulfuración (HDS), en donde el enlace C-S se rompe por hidrogenólisis para producir  $H_2S$  e hidrocarburos libres de azufre. No obstante, durante el proceso ocurren reacciones secundarias como la hidrogenación y el fraccionamiento, por lo tanto, se necesitan concentraciones altas de  $H_2$  y condiciones experimentales drásticas (arriba de  $350^\circ C$  y 100 bar) para eliminar cantidades considerables de azufre. En presencia de un catalizador, normalmente sulfuros metálicos, la mezcla del gas y el crudo reacciona, de manera que los compuestos aromáticos de azufre, nitrógeno y oxígeno se transforman respectivamente en ácido sulfhídrico, amoníaco y agua, mientras que las olefinas se hidrogenan y pasan a convertirse en hidrocarburos.

En general, los compuestos cíclicos que contienen azufre son más difíciles de hidrogenar que los compuestos de cadena abierta y los heterocíclicos con azufre de mayor número de anillos, presenten mayor dificultad para romper los enlaces de carbono-azufre. Además de la presencia de óxidos de azufre en los gases de combustión de los combustibles fósiles, se cuentan típicamente hidrocarburos aromáticos, entre otros componentes ambientalmente perjudiciales de tales gases de combustión que pueden estar presentes debido a una combustión incompleta, y partículas carbonosas que a menudo contienen hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos metálicos, materiales orgánicos oxigenados y otros materiales potencialmente tóxicos. [2]

Si la fracción de petróleo está destinada a ser usada como combustible, en su combustión los componentes sulfurados presentes en el mismo serán convertidos en óxidos de azufre, que son dañinos para el medio ambiente generando la formación de lluvia ácida. Es por ello necesario quitar azufre de las fracciones derivadas del petróleo bruto, tales como las fracciones de gasolina, diesel, gasóleos y similares.

En varias investigaciones se ha demostrado que los compuestos órganoazufrados, que permanecen en el diesel con niveles de azufre menores a 500 ppm, son el dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Su orden de reactividad en HDS es: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. Por consiguiente, para reducir el contenido de azufre a 15 ppm, mediante HDS convencional, uno de los cambios en este proceso sería incrementar la presión y temperatura, además de requerir de catalizadores más activos.

Otros procesos han sido estudiados con el fin de eliminar estos compuestos. Entre estas opciones, la desulfuración oxidativa (ODS) es una alternativa atractiva posterior al proceso de HDS. La ODS tiene una importante ventaja sobre la HDS, ya que los compuestos de azufre que son los más difíciles de eliminar por HDS son los más reactivos en ODS. [3]

## **1.2 NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005**

En México actualmente la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 restringe el contenido de azufre en el diesel a 15 ppm a partir del 2009. Esto representa un gran reto, porque el contenido de azufre en los combustibles está siendo cada vez más alto, debido a que este contenido en el petróleo crudo va en aumento por características de las reservas del mismo (crudo Maya y Ku Maloob Zaap), con alto contenido de compuestos contaminantes de azufre, nitrógeno y metales como: níquel y vanadio; lo cual es la principal causa de su difícil procesamiento y aprovechamiento. [4]

---

---

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTO TEÓRICO Y GENERALIDADES DE LA ODS**

En este capítulo se presentan algunos de los conceptos generales de catálisis, así como características generales del proceso de desulfuración oxidativa (ODS). Los fundamentos teóricos que se presentan están enfocados principalmente a catálisis heterogénea y al trabajo experimental que se desarrolló.

## 2.1 IMPORTANCIA DE CATÁLISIS

Catálisis es la ciencia que estudia los fenómenos cuando un catalizador actúa. La catálisis tiene una gran importancia a nivel industrial, la mayoría de las reacciones comerciales en que se apoya la industria química y petroquímica incluyen catalizadores homogéneos y heterogéneos, 60% de los productos químicos se sintetizan por procesos catalíticos, 70% de los procesos químicos de fabricación son catalíticos, más del 99% de la producción mundial de gasolina ocurre a través del craqueo catalítico de fracciones del petróleo y de otras reacciones catalíticas, más del 90% de los procesos industriales nuevos son catalíticos.

La aplicación de la catálisis heterogénea a la reducción de emisiones contaminantes generadas por vehículos automotores ha sido de trascendental importancia en los últimos años. El uso de catálisis heterogénea se muestra como una gran opción frente a los problemas de contaminación ambiental.

La importancia de sus efectos y la importancia de comprender de manera más clara y profunda el fenómeno, han llevado al desarrollado de nuevas técnicas para la evaluación y caracterización de catalizadores.

## 2.2 DEFINICIÓN DE CATALIZADOR

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, proporcionando a las moléculas un camino de reacción más fácil y que durante el proceso no es consumido. Un catalizador en una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con reactantes y productos intermedios, al generarse productos se restaura el sitio activo y continúa el ciclo.

## 2.3 CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Una reacción es homogénea cuando todas las sustancias que componen el sistema de reacción se encuentran en una sola fase, ya sea gaseosa, líquida o sólida. En estas reacciones el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactantes y productos. Se considera también el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros reactivos junto con el catalizador se encuentran en fase líquida, debido a la solubilidad del gas, la reacción se produce en todo el líquido y no en la interface gas-líquido. [5]

## 2.4 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactantes y productos. Por lo regular en catálisis heterogénea el catalizador corresponde a un material sólido y los reactantes a fluidos que entran en contacto con la superficie externa del catalizador. La mayor parte de los catalizadores sólidos son metales y suelen estar soportados, lo que significa que el catalizador se encuentra disperso en un segundo material lo que mejora sus propiedades térmicas y mecánicas. El soporte es más que una superficie sobre la que se transmite el catalizador, ya que tanto el soporte como la fase activa interactúan para favorecer la selectividad de un proceso. [5]

## 2.5 COMPARACIÓN ENTRE PROCESOS DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y PROCESOS DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA

### ➤ Procesos de catálisis homogénea

- Baja actividad, dado que el número de centros activos por unidad de volumen de reactor es relativamente bajo.
- Operación a temperaturas medias para preservar la función del catalizador.
- Dificultades en la separación del catalizador del medio de reacción (misma fase).

### ➤ Procesos de catálisis heterogénea

- Elevada actividad, ya que el número de centros activos que puede exponerse a los reactivos por unidad de volumen de reactor es más elevado.
- Temperatura de operación no está limitada por las características del disolvente, lo que permite incrementar la velocidad de reacción.
- Facilidad de separación de productos y catalizador ya que las fases son diferentes.

## 2.6 CATALIZADORES SOPORTADOS

Los catalizadores soportados están constituidos por pequeños cristales de metal dispersos sobre la superficie interna de los poros del soporte. El carbón activado, tamices moleculares y óxidos inorgánicos, tales como alúmina y silica, son comúnmente usados como

soportes catalíticos. Los metales utilizados en estos catalizadores pertenecen generalmente a los grupos de transición de la tabla periódica. Los catalizadores soportados son preparados principalmente mediante impregnación incipiente (de la cual se hablara más adelante), debido a que es el más sencillo y económico, además por este método es posible obtener catalizadores con una determinada distribución de la fase activa a lo largo del soporte.

### 2.7 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR SÓLIDO

La mayoría de los catalizadores están formados por varios componentes, los más importantes son:

- Fase activa: Es la sustancia que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general óxidos de metales, los cuales son fáciles de reducir. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación. La fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso del platino y del rodio, también la fase activa puede ser muy sensible a la temperatura, por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla.[6]
- Soporte: es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. El soporte mejora la estabilidad de un catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la temperatura. [6]
- Promotor: es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a la fase activa aumenta significativamente la actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. Existen promotores texturales, los cuales contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, otro tipo de promotores son los electrónicos, estos aumentan la actividad catalítica. También existen promotores químicos negativos; es decir inhibidores de reacciones químicas laterales no deseadas. Los promotores se pueden agregar durante la preparación del catalizador o durante la reacción. [6]

## 2.8 CARACTERÍSTICAS DE UN CATALIZADOR

Las principales características que debe reunir un buen catalizador son: tener buena actividad catalítica, ser selectivos y estables hacia el proceso de interés.

- **Actividad catalítica:** la actividad catalítica se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador. [6]
- **Selectividad:** la selectividad es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar un producto deseado. La selectividad se define como el porcentaje de reactante consumido que forma los reactivos deseados. [6]
- **Estabilidad:** es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. Los catalizadores pierden eficiencia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable para un largo tiempo de funcionamiento. [6]

## 2.9 FENÓMENOS DE DESACTIVACIÓN DE UN CATALIZADOR

- **Envenenamiento:** La desactivación por este mecanismo se da cuando ciertas moléculas presentes en el medio de reacción (venenos) se quimisorben irreversiblemente sobre los centros activos, disminuyendo el número de éstos disponibles para la reacción principal. [6]
- **Ensuciamiento:** La desactivación por ensuciamiento se debe al depósito de residuos carbonosos que quedan retenidos fuertemente en la superficie del catalizador, bloqueando parte de los centros activos (quedan depositados sobre los centros o bien taponan el acceso a los poros sobre los que los centros están fijados). [6]
- **Envejecimiento:** La desactivación por envejecimiento se debe a procesos de degradación de la estructura del catalizador en las condiciones de reacción (reducción

de la superficie específica por estrechamiento o cierre de poros), que reduce el número de centros activos accesibles del catalizador. [6]

- Sinterización: La desactivación por sinterización se debe al crecimiento o aglomeración de los cristales metálicos (centros activos) durante la reacción. [6]
- Pérdida de la fase activa por volatilización: Se debe a la pérdida de centros activos del catalizador sólido debido a su transformación, por reacción química, en especies volátiles (en fase gas). [6]

Los fenómenos de desactivación se presentan principalmente con: temperatura elevada (envejecimiento y sinterización), empleo de reactivos ricos en carbono (ensuciamiento), presencia de impurezas que actúen como venenos (envenenamiento) y/o que interaccionen fuertemente con los centros activos provocando la formación de especies volátiles (pérdida de fase activa por volatilización). [6]

### **2.10 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES POR IMPREGNACIÓN INCIPIENTE**

La impregnación por volumen de poro o incipiente es una técnica utilizada para preparar catalizadores sólidos, el proceso consiste en poner en contacto el soporte con una solución impregnante por cierto periodo de tiempo (tiempo de maduración), el volumen de la solución que se usa para llevar a cabo la impregnación es equivalente al volumen de poros del soporte. Después se procede a secar, en esta etapa se elimina el exceso de disolvente por evaporación y la fase activa queda dispersa sobre el soporte. La última etapa corresponde a la activación del catalizador, que se logra mediante la calcinación a temperaturas considerables. La etapa de activación del catalizador está relacionada directamente con los efectos entre el metal-soporte y metal-metal. En la preparación de catalizadores se presentan algunos parámetros que no se pueden controlar, como son: a) el precursor metálico no se fije homogéneamente sobre la superficie del soporte, b) el precursor metálico tienda a sinterizar durante la etapa de calcinación.

### **2.11 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

Las técnicas de caracterización de catalizadores son fundamentales para saber cómo está constituido y saber que transformaciones sufre durante su preparación.

**2.11.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)**

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que proporciona información obtenida por la irradiación de un haz electrónico. Cuando un haz electrónico es irradiado sobre la superficie de una muestra, la interacción entre el haz de electrones y los átomos que componen la muestra produce varios tipos de información. Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDX (espectrómetro de dispersión de energía de rayos X).

Cuando una muestra es irradiada con un haz de electrones emite rayos X característicos. Detectándolos y analizándolos es posible identificar los elementos contenidos en la muestra (análisis cualitativo). También se puede determinar la concentración en peso de los elementos contenidos (análisis cuantitativo). Los haces de electrones están muy finamente enfocados, por lo que si se usa el modo de punto se puede realizar un análisis elemental de un área muy pequeña de la superficie de la muestra. También, barriendo el haz electrónico en un área específica se puede obtener una concentración promedio del elemento. Además, es posible hacer análisis de línea, análisis de área y obtener una imagen y gráficas relacionadas con la distribución.

La técnica SEM-EDX nos permite obtener un espectrograma en donde podemos identificar a las especies contenidas en la muestra. La formación de un espectro EDX se obtiene mediante un software que recoge durante un determinado tiempo los fotones emitidos por la muestra, clasificándolos según su energía. El espectro se presenta como un histograma en donde el eje de las X tiene unidades de energía (Kiloelectrovolts) y el eje de las Y el número de conteos o intensidad.

**2.11.2 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)**

En la técnica de TPR el catalizador es sometido a un aumento de la temperatura, mientras que una mezcla de gas reductor fluye por ella (por lo general, hidrógeno diluido en un gas inerte como el argón). El porcentaje de reducción se obtiene a partir del cambio en la composición de la mezcla de gases después de pasar por el reactor.

Esta técnica presenta alta sensibilidad, no depende de las propiedades físicas del material sino de las especies que experimentan cambios en su estado de oxidación, es decir, de la reducibilidad de las especies a medida que aumenta linealmente la temperatura.

La reducción a temperatura programada es una técnica interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal, que es la fase activa de un catalizador. Esta técnica nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador.

## **2.12 DESULFURACIÓN OXIDATIVA**

La desulfuración oxidativa (ODS) consiste en convertir los compuestos órganoazufrados presentes en los combustibles líquidos mediante el uso de diversos agentes oxidantes, el más comúnmente utilizado es el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). De la reducción del  $H_2O_2$  se produce oxígeno reactivo para la oxidación de los compuestos órganoazufrados produciendo sulfonas y agua, siendo esta última un agente inhibidor de la reacción. [7]

La ODS presenta grandes ventajas sobre la HDS, dado que opera a condiciones suaves de temperatura (menor a 100 °C) y presión (atmosférica), y no requiere del consumo de hidrógeno. Sin embargo, lo que pretende la ODS no es reemplazar a la HDS, sino más bien ser un proceso posterior, ya que los compuestos DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, que son los más refractarios de la HDS, son los más reactivos en la ODS [8], de tal manera que en conjunto, ambos procesos lograrían una disminución importante de compuestos órganoazufrados de los combustibles.

### **2.12.1 ODS A DOS Y TRES FASES**

El proceso de ODS se realiza a tres fases, dos de estas son líquidas y la tercera es sólida: las dos fases líquidas las constituyen el combustible y el disolvente de extracción. Esta última se encarga de remover del combustible los compuestos órganoazufrados y es en la cual el agente oxidante y los DBTs producen las sulfonas. La fase sólida la constituye el catalizador.

El agente oxidante y el disolvente de extracción forman una sola fase, debido a la solubilidad que presentan. En la reacción de ODS los compuestos órganoazufrados son extraídos del combustible a la fase disolvente, cuando los DBTs se encuentran en la fase disolvente se transforman en productos con ayuda de un catalizador. Durante la reacción los productos formados se encuentran en la fase de extracción mientras que los DBTs que aun no reaccionan se encuentran en ambas fases.

La ODS a dos fases se realizan suponiendo que los compuestos órganoazufrados presentes en el combustible han sido extraídos a la fase disolvente, por lo que solo participa una fase líquida y una fase sólida, la fase sólida corresponde al catalizador y la fase líquida corresponde a una mezcla de compuestos órganoazufrados disueltos en el disolvente de extracción.

Existen diferentes disolventes que pueden ser empleados para la extracción, por ejemplo, la 4-butirolactona ( $C_4H_6O_2$ ), acetonitrilo ( $C_2H_3N$ ), dimetilformamida ( $C_3H_7NO$ ), etc. Aunque bajo ciertas condiciones de reacción ( $60^\circ C$ ) la mejor remoción de compuestos se da con el acetonitrilo y en consecuencia se tiene una mayor producción de sulfonas. [9]

Los procesos de oxidación y extracción de los compuestos órganoazufrados pueden ocurrir simultáneamente, aunque también puede suceder que los compuestos se extraen a la fase del disolvente polar y luego son oxidados.

Para el presente trabajo se utilizó como agente oxidante al  $H_2O_2$ , acetonitrilo como disolvente de extracción, como fase combustible se utilizó decano y como compuestos órganoazufrados se emplearon: dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), cuyas propiedades fisicoquímicas se muestran en el apéndice A.

### **2.12.2 OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ÓRGANOAZUFRADOS.**

Durante la desulfuración oxidativa, el azufre de los DBTs reacciona con los átomos de oxígeno provenientes en este caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Con la primera adición de oxígeno se forma el sulfóxido correspondiente y posteriormente la sulfona de DBT. Los productos de la reacción se encuentran en la fase disolvente, mientras que los compuestos órganoazufrados que aún no han reaccionado se encuentran en ambas fases. El sulfóxido formado es inestable, por lo que rápidamente se transforma en sulfona. En la figura 2.1 se muestra la reacción de oxidación correspondiente al DBT, para el 4-MDBT y 4,6-DMDBT las reacciones son similares.

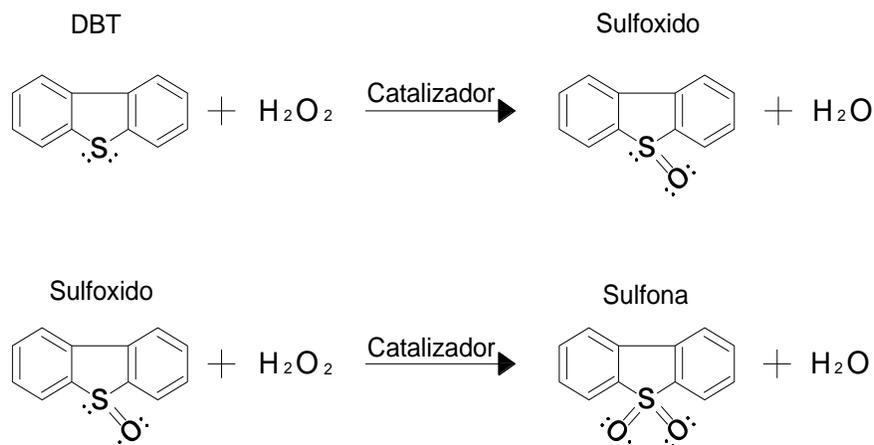


Figura 2.1 Reacción de oxidación correspondiente al compuesto DBT.

### 2.12.3 ANTECEDENTES

Desde 1932 inicia el estudio de la reacción de oxidación, no como aplicación, solo la búsqueda de compuestos para la síntesis de catalizadores. La desulfuración oxidativa comprende un proceso cuyo único fin es la disminución de las cantidades de azufre de los combustibles.

La ODS se realiza en diferentes tipos de combustibles ligeros, como el diesel y turbosina. De esta manera, al hablar de ODS se entiende que abarca un campo de estudio muy amplio.

La búsqueda de alternativas a la hidrosulfuración se intensificó en 1970 y dio lugar a un nuevo proceso que consistía en la oxidación selectiva del azufre orgánico a sulfóxidos y sulfonas y posteriormente la descomposición térmica de las sulfonas. En 1978 Attar y colaboradores evaluaron la oxidación selectiva de compuestos órganoazufrados de un combustible fósil mediante oxígeno molecular, proveniente de moléculas portadoras de oxígeno regenerables y no regenerables (hidroperóxidos orgánicos y peroxiácidos). [10]

Tiempo después se utilizó la ODS para remover azufre del diesel y otros combustibles, utilizando NO<sub>2</sub> como oxidante y butirolactona como solvente para explorar la importancia de la relación del solvente combustible.

En el 2004 Ramírez Verduzco y col, trabajaron en la desulfuración del diesel mexicano mediante el proceso de oxidación-extracción, usando peróxido de hidrógeno al 30% en un sistema heterogéneo, utilizando como catalizador tungsteno/zirconia ( $WO_x /ZrO_2$ ). La extracción se realizó utilizando cuatro solventes polares. Ellos obtuvieron que de un diesel con 320 ppm de azufre, logran reducirlo a 15 ppm, concluyendo que el acetonitrilo como solvente y el  $WO_x /ZrO_2$  como catalizador son los más apropiados para dicho proceso, ya que la diferencia electronegativa entre el heteroátomo del oxígeno y del nitrógeno en el solvente podría ser un aspecto muy importante para mejorar la eficacia en el retiro de azufre. [11]

En el 2007 la Hydrocarbon Engineering, publicó un artículo donde se expusieron las principales razones por lo cual la ODS no se había vuelto comercialmente importante, se considera que la ODS se convertiría en una alternativa atractiva al proceso de HDS en cuanto al costo de hidrógeno. Se compararon estos procesos y sus costos proponiendo a la ODS como complemento e incluso sustituto de la HDS, sin embargo a la ODS aún le falta el escalamiento industrial y la comercialización. En la misma publicación se mencionan los beneficios de usar la ODS, como sus condiciones de temperatura y presión y que los inicios de la ODS datan de patentes publicadas antes de 1932 por compañías como Shell Oil, Gulf Oil, ESSO, BP y TEXACO. [12]

#### **2.12.4 CATALIZADORES PARA ODS**

La ODS con varios catalizadores soportados han sido discutidos en los últimos años en diversas publicaciones, entre ellos los catalizadores de vanadio con diferentes soportes mostraron altas remociones de azufre de diesel comercial y de una mezcla con compuestos nitrogenados. Estos catalizadores fueron utilizados para evaluar varios efectos en la ODS, como el disolvente de extracción, agente oxidante, temperatura de reacción y condiciones de proceso, los resultados indicaron que el desempeño de la ODS depende del soporte catalítico utilizado. Varios soportes fueron evaluados, como ceria, alúmina, titania, sílice (SBA-15), niobia y óxidos mixtos de alúmina-titania y sílice-alúmina.

Este trabajo, se utilizó alúmina ( $Al_2O_3$ ) como soporte y  $WO_3$  como fase activa. Algunas de las propiedades de este soporte son las siguientes:

- Tiene un punto de fusión alrededor de los 2000 °C, lo cual es una característica deseable para un soporte.
- Es extremadamente estable bajo condiciones de altas temperaturas (900 y 1000 °C), presión y condiciones abrasivas.
- Tiene un área superficial de 188 m<sup>2</sup> por gramo.
- Es insoluble en agua y difícilmente soluble en ácidos minerales.

---

---

## **CAPÍTULO III**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

La parte experimental consistió en sintetizar y caracterizar catalizadores de  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , así como también evaluar la actividad catalítica en la reacción de ODS. Para preparar los catalizadores, se utilizó la técnica de volumen de poro, para caracterizar a los catalizadores se utilizó microscopia electrónica de barrido y reducción a temperatura programada. La actividad catalítica se evaluó realizando pruebas de ODS a dos y tres fases, estas pruebas se realizaron a presión atmosférica y a altas presiones.

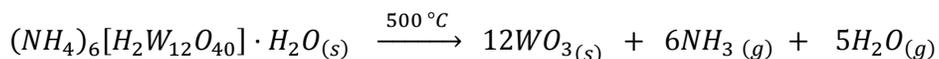
### 3.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Se prepararon dos series de catalizadores por el método de impregnación de volumen de poro, la primera serie corresponde a tres catalizadores de trióxido de tungsteno soportados en alúmina ( $WO_3/Al_2O_3$ ), con concentraciones de 4, 8 y 12 % en peso de W, a los que fueron nombrados W4, W8 y W12 respectivamente. La segunda serie corresponde a una proporción de los catalizadores W4, W8 y W12 sometidos a un tratamiento térmico de reducción a temperatura programada (TPR), a estos catalizadores se nombraron W4-R, W8-R y W12-R.

Para la preparación de los catalizadores de  $WO_3/Al_2O_3$  se partió de una solución de sal precursora de metatungstato de amonio hidratado ( $(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ ) en el que el disolvente es agua y el volumen que se utiliza para disolver el  $(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot H_2O$  se determina con la relación de 0.63 ml de agua por cada gramo de  $Al_2O_3$ , este corresponde al volumen de poro de la alúmina. Para obtener el volumen de poro se pesó 1 g de  $Al_2O_3$  y se fue adicionando gota a gota agua destilada hasta que en la superficie se empezara a formar el espejo de agua, el valor que se toma como volumen de poro es una gota antes de que el espejo se forme.

A la solución de sal precursora se le va adicionando  $Al_2O_3$ . Posteriormente se deja madurar durante 6 horas y se realiza el secado en una estufa durante un tiempo de 24 horas a una temperatura de  $120^\circ C$ , la última etapa de activación de los catalizadores de  $WO_3/Al_2O_3$  consiste en la calcinación en una mufla a una temperatura de  $500^\circ C$  durante 6 horas, en esta etapa el  $(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}]$  se descompone produciendo  $WO_3$ .

Se prepararon 3 gramos de cada catalizador. La cantidad de W que contiene el  $WO_3$  es de 79.3% en peso. Para los catalizadores W4, W8 y W12 se tiene 0.1513g, 0.3026g y 0.454g de  $WO_3$ , respectivamente. La cantidad de sal precursora a utilizar para preparar cada catalizador se determina por la siguiente ecuación estequiométrica:



Para la preparación de los catalizadores reducidos (W4-R, W8-R y W12-R) se tomó 0.25g de cada catalizador calcinado y se sometió a un tratamiento térmico de reducción a temperatura programada como se explica más adelante.

La tabla 3.1 muestra la cantidad de  $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  necesaria para preparar 3g de cada catalizador con 4, 8 y 12 % en peso de W. También muestra los gramos de soporte que se utilizó para preparar cada catalizador.

Tabla 3.1 Contenido de los catalizadores			
Catalizador	% W	g de $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	g de $\text{Al}_2\text{O}_3$
W4	4	0.1618	2.849
W8	8	0.3236	2.697
W12	12	0.4855	2.546

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Las técnicas que se utilizaron para caracterizar a los catalizadores preparados son con el propósito de saber cómo está constituido y saber que transformaciones sufre, se empleó un análisis elemental para saber el contenido real de W y también se caracterizó por reducción a temperatura programada para conocer la reducibilidad del  $\text{WO}_3$  que se encuentra soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- **Análisis SEM-EDX.** Se utilizó esta técnica para analizar la composición elemental, realizando un análisis cuantitativo para los catalizadores W4, W8 y W12. Se tomó una muestra de cada catalizador se eligieron aleatoriamente 15 puntos de análisis en el microscopio. Se realizaron micrografías y mapeo de cada catalizador para observar la distribución de los compuestos en la superficie.
- **Análisis TPR.** Para la reducción de los catalizadores se pesa 0.25g de catalizador y se coloca en un reactor tubular de cuarzo. Se hace pasar una mezcla de hidrógeno-argón (30%  $\text{H}_2$  v/v), se calienta a razón de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a una temperatura de  $920^\circ\text{C}$ . El consumo de hidrógeno se obtiene de manera indirecta. Un detector de conductividad térmica mide y registra la conductividad de la mezcla de gases a la entrada y salida del reactor, cuando la temperatura comienza a elevarse el hidrógeno comienza a consumirse por la reducción del  $\text{WO}_3$  y la mezcla de gases cambia de conductividad, las variaciones de conductividad se registran y se grafican formando un termograma de conductividad contra temperatura, la cantidad de hidrógeno consumido corresponde área bajo la curva de los termogramas de los catalizadores correspondientes.

### 3.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD

Para conocer la eficiencia de los catalizadores se realizaron pruebas a dos y tres fases.

- Pruebas a dos fases. Para llevar a cabo la reacción de ODS a dos fases se hace reaccionar peróxido de hidrógeno con una mezcla modelo, esta última para pruebas a dos fases está constituida por compuestos órganoazufrados disueltos en acetonitrilo. La preparación de la mezcla modelo consiste en disolver 1g de dimetil dibenzotiofeno, 1g de 4-metil dibenzotiofeno y 1g de 4,6-dimetil dibenzotiofeno en un litro de acetonitrilo.
  - Se realizaron pruebas a presión atmosférica utilizando catalizadores oxidados y catalizadores reducidos.
  - También se realizaron pruebas a dos fases a alta presión (reactor batch 5500 series compact Parr instrument equipado con un sistema de control de temperatura, agitación, puerto de muestreo y un barómetro aneroide), como se muestra en la figura 3.1. Para desarrollar estas pruebas se seleccionó el catalizador W8 y para presurizar el sistema se utilizó por separado  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ . Las presiones de operación que se manejaron son de 12, 24 y 48 atmósferas.



Figura 3.1 Reactor de alta presión.

Las pruebas de actividad se realizaron en un reactor por lotes (batch) de vidrio. El sistema consta de un matraz de tres bocas que cuenta con una chaqueta de calentamiento, un refrigerante conectado a una de las bocas para condensar el vapor proveniente del acetonitrilo, la agitación de la mezcla es efectuada por un agitador magnético.

Para analizar la cantidad de compuestos órganoazufrados durante la reacción, se utilizó un cromatógrafo de gases ver apéndice B. Con cada catalizador se determinan la conversión y producción que se genera durante la reacción.

La conversión es la relación entre la cantidad de compuesto órganoazufrado que se ha eliminado o convertido en producto (sulfona) entre la cantidad inicial de compuesto órganoazufrado.

$$\%Conversion = \left( \frac{DBT_0 - DBT_t}{DBT_0} \right) \times 100$$

La producción es la cantidad de sulfona proveniente de los DBTs y que está presente en la fase disolvente.

$$\%Producción = \left( \frac{SDBT_t}{DBT_0} \right) \times 100$$

En donde:

$DBT_0$ : Cantidad de dibenzotiofeno inicial.

$DBT_t$ : Cantidad de dibenzotiofeno al tiempo t.

$SDBT_t$ : Cantidad de sulfona producida en un tiempo t.

➤ Pruebas a 3 fases. En las pruebas realizadas a tres fases se utilizó acetonitrilo como disolvente de extracción y como fase combustible se empleó una mezcla de diesel modelo, esta contiene 1g de DBT, 1g de 4-MDBT y 1g de 4,6-DMDBT disueltos en 1L de decano.

Para estas pruebas únicamente se utilizó el catalizador W8, se realizó una prueba a presión atmosférica como referencia y se realizaron dos pruebas a 12 atmósferas de presión utilizando  $O_2$  y  $CO_2$  para presurizar el sistema. Estas pruebas se realizaron en el reactor Parr.

Para analizar la fase disolvente y la fase combustible y determinar la cantidad de compuestos órganoazufrados presentes en ambas fases se definen los siguientes parámetros:

Extracción: se define como la cantidad de compuestos órganoazufrados (COA) presentes en el disolvente que han sido extraídos de la fase diesel en el tiempo  $t$ , y que aun no se ha convertido en sulfona.

$$E = \frac{COA_{t_{DISOLVENTE}}}{COA_{i_{DIESEL}}}$$

Remoción: es la cantidad total de COA que ha sido removido de la mezcla modelo en el tiempo  $t$ .

$$R = \frac{COA_{i_{DIESEL}} - COA_{t_{DIESEL}}}{COA_{i_{DIESEL}}}$$

Producción: es la cantidad de sulfona proveniente de los DBTs y que está presente en la fase disolvente.

$$P = \frac{CS_{t_{DISOLVENTE}}}{COA_{i_{DIESEL}}}$$

Donde:

$COA_{i_{DIESEL}}$ : Cantidad inicial de compuestos órganoazufrados que se encuentran presentes en la fase diesel.

$COA_{t_{DIESEL}}$ : Cantidad de DBTs presentes en la fase diesel en un tiempo  $t$ .

$COA_{t_{DISOLVENTE}}$ : Cantidad de DBTs presentes en la fase disolvente en un tiempo  $t$ .

$CS_{t_{DISOLVENTE}}$ : Cantidad de sulfonas presentes en la fase disolvente en el tiempo  $t$ .

### 3.3.1 PRUEBAS A DOS FASES A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Se realizaron seis pruebas de actividad, tres de ellas con los catalizadores W4, W8 y W12 y tres pruebas con los catalizadores W4-R, W8-R y W12-R. Ver pág. 15.

El procedimiento para realizar las pruebas a dos fases consiste en adicionar 50 ml de mezcla reactiva al matraz de tres bocas, se adiciona 0.1g de catalizador, se pone la agitación y

se calienta hasta alcanzar una temperatura constante de 60 °C, entonces se agrega 0.5 ml de agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%) y en este momento empieza la reacción.

Al tiempo de 15, 30, 60 y 90 minutos se toman dos muestras con una pipeta volumétrica de 0.5 ml; la primera es para analizar la producción de sulfonas, esta se toma con una pipeta, se introduce en un inserto de un vial y se analiza con un cromatógrafo de gases. La segunda muestra es para determinar la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente en el reactor por medio de yodometría, ver apéndice C.

### 3.3.2 PRUEBAS A DOS FASES A DIFERENTES PRESIONES

Para conocer el efecto que tiene la presión sobre la ODS se realizaron pruebas en un reactor de alta presión. Estas pruebas se realizaron únicamente con el catalizador W8 y se utilizó O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> para presurizar el sistema, las pruebas de actividad se llevaron a cabo a 12, 24 y 48 atmósferas de presión con cada uno de los gases.

En las pruebas realizadas en el reactor de alta presión (reactor Parr), por condiciones de operación es necesario utilizar mínimo 70 ml de mezcla modelo, donde se tiene mayor cantidad de azufre que en 50 ml.

Para poder conocer el efecto de la presión se realizó una prueba de referencia a presión atmosférica con el catalizador W8, esta tiene la finalidad de conocer la actividad catalítica a presión atmosférica cuando se emplea 70 ml de mezcla reactiva, así como poder compararla con la realizada a altas presiones.

### 3.3.3 PRUEBAS A TRES FASES A PRESIÓN ATMOSFÉRICA Y A 12 ATMÓSFERAS DE CO<sub>2</sub> Y O<sub>2</sub>

Para conocer el efecto de la presión en un sistema a tres fases se realizaron tres pruebas de actividad. Se realizó una prueba de referencia a presión atmosférica en un reactor de vidrio para conocer el comportamiento de la reacción y se realizaron dos pruebas a presión de 12 atmósferas con oxígeno y bióxido de carbono en el reactor Parr. Estas pruebas se realizaron con el catalizador W8.

Para las pruebas realizadas se emplearon 50 ml de mezcla reactiva, se utilizó 50 ml de acetonitrilo para extraer los compuestos órganoazufrados, se adicionó 0.5 ml de peróxido de hidrógeno como agente oxidante y 0.1g de catalizador W8. La temperatura de operación que

se manejó fue de 60 °C y se tomaron muestras a un tiempo de 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción.

Se tomaron 2 ml de muestra del reactor y se colocaron en una probeta de 10 ml para que se separen las dos fases líquidas, cuando sucedió esto, se tomó una muestra de la fase disolvente y de la fase diesel, para ser analizados por cromatografía de gases. También se tomó una muestra de 0.5 ml de la fase disolvente, para analizar por yodometría el consumo de  $H_2O_2$ . Ver apéndice C yodometría.

---

---

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas descritas en el desarrollo experimental así como el análisis de los mismos. El análisis de las pruebas realizadas a dos fases se hizo mediante la conversión y producción de DBTs. El análisis de las pruebas realizadas a tres fases se hizo mediante la remoción, producción y extracción de DBTs. También se presenta una serie de pruebas que se realizaron con la finalidad de observar la estabilidad de los catalizadores.

#### 4.1 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos por el análisis elemental. Se encontró que la concentración promedio de W es mayor para cada uno de los catalizadores, esto puede ser por la forma en que se prepararon. Cuando se impregnó el soporte con una solución de metatungstato de amonio se utilizó un exceso de agua, al tener un exceso de agua la sal precursora no queda en su totalidad en los poros de la alúmina y existen problemas de transferencia de materia del exceso de solución hacia los poros del soporte. Al realizar el secado, la cantidad de metatungstato de amonio que se encuentra en el exceso de agua queda sobre la superficie del catalizador y al ser calcinado se formó una pequeña capa amarilla que corresponde al  $WO_3$ . En el análisis elemental que se realizó se encontró que existen zonas con concentraciones casi del doble de W y zonas con menor concentración de W, las zonas que presentan mayor concentración corresponden a pequeñas aglomeraciones de  $WO_3$ .

Tabla 4.1 Análisis elemental			
Catalizador	W (% en peso)	Al (% en peso)	O (% en peso)
W4	5.14	47.68	47.18
W8	9.29	45.95	44.77
W12	12.95	44.9	42.15

La figura 4.1 corresponde al espectrograma del catalizador W12, estos gráficos sirven para corroborar que los elementos que deben constituir al catalizador estén presentes. Para los catalizadores W4 y W8 los espectrogramas no se muestran pero son similares. Para los tres catalizadores se encontró únicamente los elementos deseados, en ninguno existe algún contaminante.

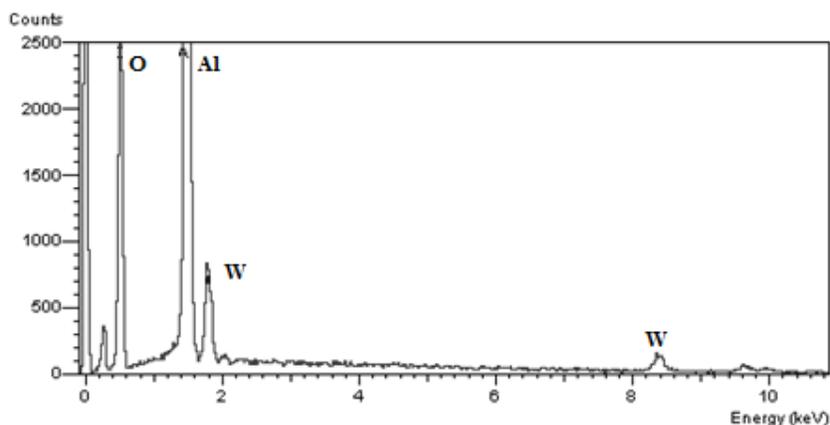


Figura 4.1. Espectrograma del catalizador W12.

La figura 4.2 (a) corresponde a la superficie de una muestra tomada del catalizador W12. En la figura 4.2 (b) se observa el mapeo del catalizador W12, en donde podemos ver una buena distribución de W, Al y O sobre la superficie del catalizador. Las micrografías y el mapeo de los catalizadores W4 y W8 no se muestran, pero también presentan buena distribución.

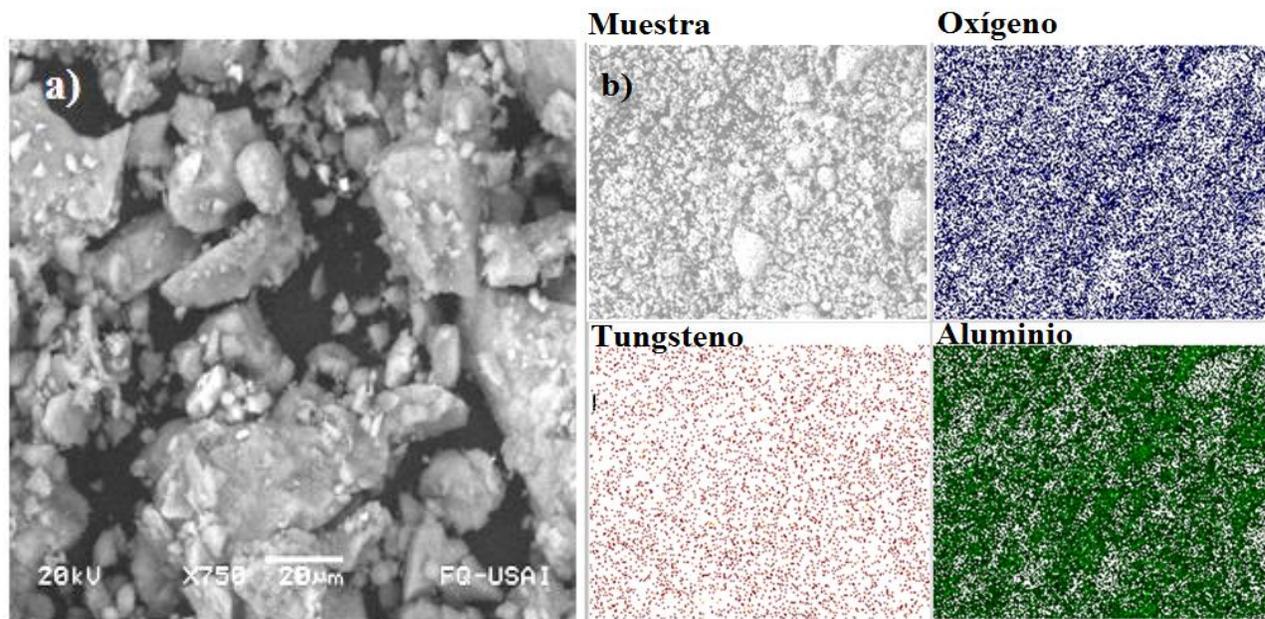


Figura 4.2. (a) Micrografía y (b) mapeo elemental del catalizador W12.

Mapeo realizado a los catalizadores W4, W8 y W12, muestra una buena distribución de W sobre la superficie, además el análisis cuantitativo elemental muestra (tabla 4.1) que hay un enriquecimiento superficial entre la cantidad de tungsteno teórico y real impregnado en el soporte. Ver página anterior.

#### 4.2 CARACTERIZACIÓN POR REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

El gráfico 4.1 muestra los termogramas de los catalizadores W4, W8 y W12. Se puede observar que para el catalizador W12 la reducción comienza a una temperatura aproximada a 750 °C, para el catalizador W8 y W4 comienzan a reducirse aproximadamente a 800 °C y 850 °C respectivamente.

Para los tres catalizadores sólo se tiene una reducción parcial de  $\text{WO}_3$  a  $\text{WO}_2$ , la temperatura máxima a la que se programó la reducción fue de 920 °C, para reducir

completamente el  $WO_3$  contenido en los catalizadores a W metálico se requiere temperaturas mayores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

La reducción del  $WO_3$  se lleva conforme a las siguientes reacciones:

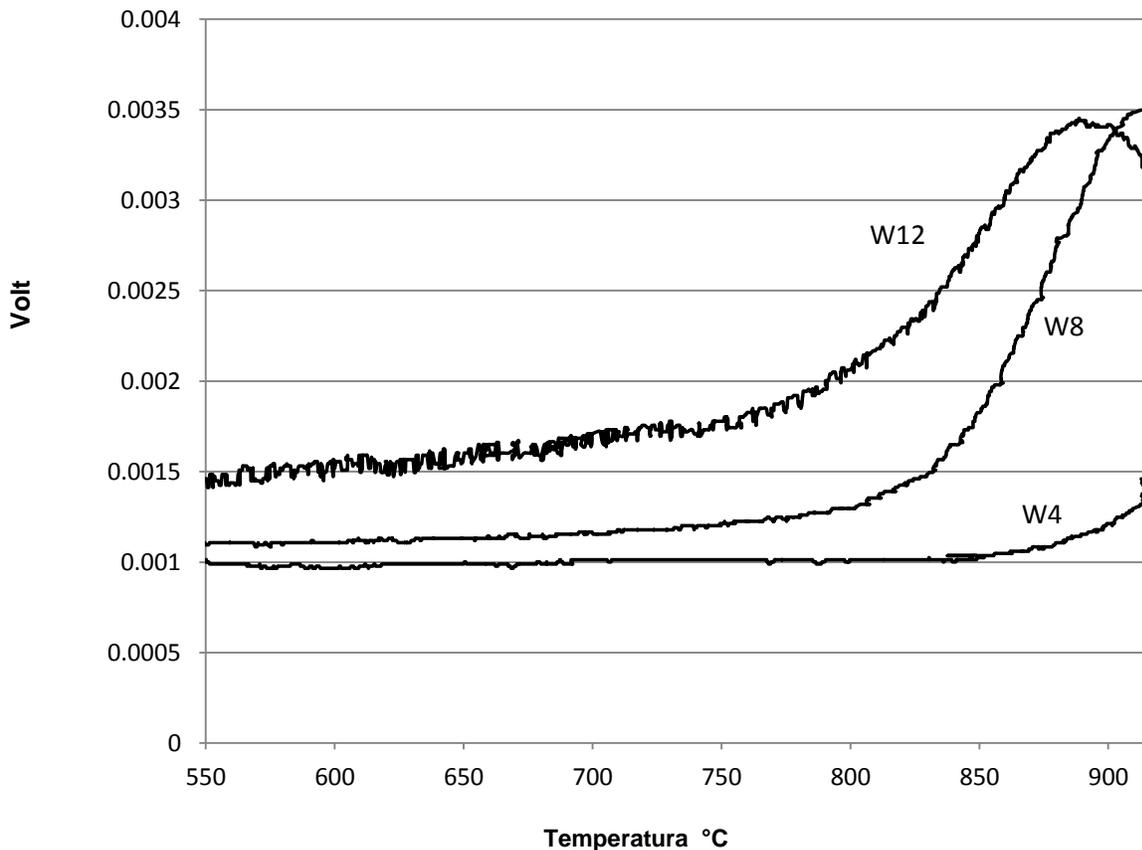
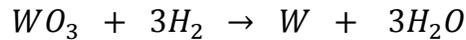
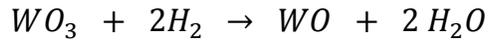
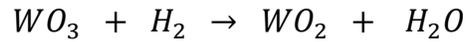


Gráfico 4.1. Termograma de la reducción de los catalizadores W4, W8 y W12.

El área bajo la curva de dichos termogramas equivale a la reducción del  $WO_3$  debido a la acción del  $H_2$ . Las unidades del área bajo la curva esta en  $V/^\circ\text{C}$ , para obtener la cantidad de muestra que se ha reducido es necesario utilizar un factor de reducción. Dicho factor de reducción se obtuvo a partir de la reducción de una muestra patrón de pentóxido de vanadio. Al multiplicar al área bajo la curva por el factor de reducción se obtienen los moles de  $H_2$

utilizados para reducir la muestra y por la relación estequiométrica la cantidad del compuesto reducido. Al analizar la reducibilidad de la fase activa de cada catalizador los resultados indican que el  $\text{WO}_3$  se reduce a  $\text{WO}_2$  en más del 90%, en ningún catalizador se logró reducir a  $\text{WO}$  y  $\text{W}$ .

### 4.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD A DOS FASES A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Se realizaron 6 pruebas de actividad, 3 de ellas con los catalizadores W4, W8, W12 y 3 de ellas con los catalizadores W4-R, W8-R y W12-R, provenientes de la reducción a temperatura programada. Estas pruebas fueron realizadas en el reactor de vidrio a presión atmosférica y  $60^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.1 PRUEBAS A DOS FASES CON CATALIZADORES OXIDADOS

El gráfico 4.2 muestra el perfil de conversión de DBTs (a) y el perfil de producción de sulfonas de DBTs (b), los perfiles de la reacción que se muestran corresponde al catalizador que presentó mayor actividad (W12) a una temperatura constante de  $60^\circ\text{C}$ .

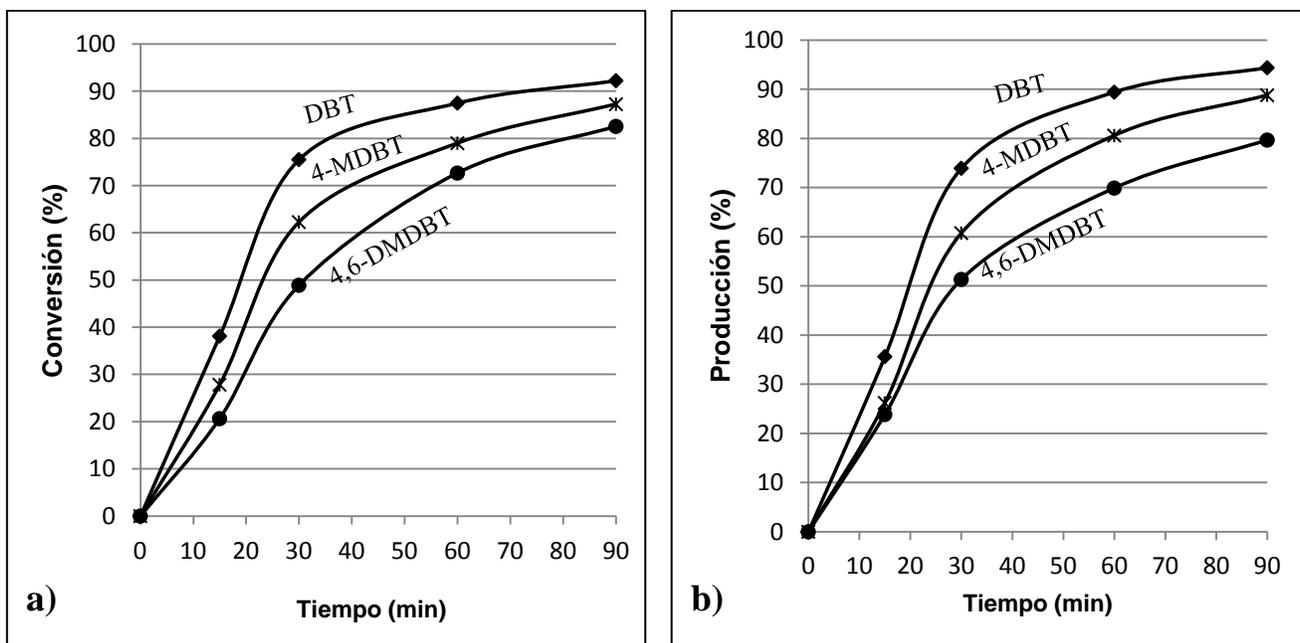


Gráfico 4.2. Perfil de conversión de DBTs (a) y perfil de producción (b) correspondiente al catalizador W12.

Los perfiles de conversión y producción correspondientes a los catalizadores W4 y W8 no se muestran, pero la tabla 4.2 presenta los resultados obtenidos experimentalmente con los catalizadores W4, W8 y W12 al final de 90 minutos de reacción, podemos observar que los catalizadores W8 y W12 son los que presentan mayor conversión de DBTs y mayor producción de sulfonas de DBTs.

Tabla 4.2. Conversión y producción con catalizadores oxidados a un tiempo de 90 minutos de reacción.						
Catalizador	Conversión de DBT <sub>s</sub> (%)			Producción de sulfonas de DBT <sub>s</sub> (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W4	68	59	47	69	52	51
W8	92	90	82	92	89	84
W12	92	87	83	94	89	80

#### 4.3.2 PRUEBAS A DOS FASES CON CATALIZADORES REDUCIDOS

Las reacciones se realizaron a una temperatura constante de 60 °C, a presión atmosférica y en un tiempo de 90 minutos de reacción. Estos catalizadores utilizados se obtuvieron después del proceso de reducción a temperatura programada a 920 °C.

El gráfico 4.3 muestra el perfil de conversión de DBTs (a) y el perfil de producción de sulfonas de DBTs (b), los perfiles de la reacción que se muestran corresponde al catalizador reducido que presenta mayor actividad (W12), estos resultados fueron obtenidos en un tiempo de 90 minutos de reacción, en este tiempo es posible alcanzar una conversión y producción mayor del 97% para DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

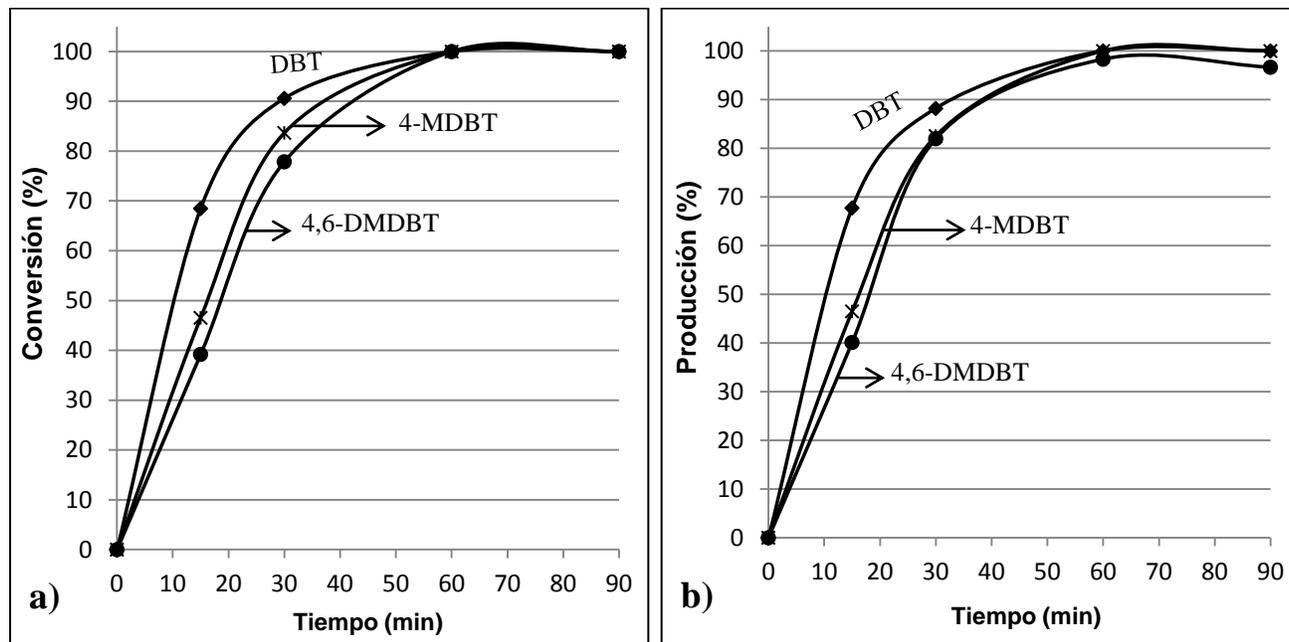


Gráfico 4.3. Perfil de conversión de DBTs (a) y perfil de producción (b) correspondiente al catalizador W12-R.

Los perfiles de conversión y producción correspondientes a los catalizadores W4-R y W8-R no se muestran, pero en la tabla 4.3 se encuentran los resultados obtenidos experimentalmente al final de la reacción con los catalizadores W4-R, W8-R y W12-R. Los catalizadores W4-R y W8-R muestran menor actividad que el catalizador W12-R por lo que podemos observar que la conversión y producción aumenta conforme aumenta la carga de W. Para los catalizadores oxidados se tiene el mismo efecto.

Tabla 4.3. Conversión y producción con catalizadores reducidos a un tiempo de 90 minutos de reacción.						
Catalizador	Conversión de DBT <sub>s</sub> (%)			Producción de sulfonas de DBT <sub>s</sub> (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
W4-R	86	80	70	86	78	72
W8-R	96	94	88	98	92	87
W12-R	100	100	100	100	100	97

### 4.3.3 COMPARACIÓN ENTRE CATALIZADORES OXIDADOS Y CATALIZADORES REDUCIDOS

El gráfico 4.4 muestra la conversión (a) y producción (b) únicamente para el compuesto DBT. Este gráfico presenta la actividad catalítica obtenida con catalizadores oxidados y con catalizadores reducidos, ambos con concentraciones de tungsteno de 4%, 8% y 12% en peso. Estos resultados fueron obtenidos al final de 90 minutos de reacción. Podemos observar que tanto para catalizadores oxidados como para catalizadores reducidos la actividad catalítica aumenta al aumentar la carga de tungsteno. También se observa que los catalizadores que presentan mayor actividad corresponden a los catalizadores reducidos, pues después de ser sometidos a un tratamiento térmico con hidrógeno el  $WO_3$  se reduce a  $WO_2$ , siendo más activo este compuesto. Para el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT se tiene el mismo comportamiento con catalizadores oxidados y reducidos pero la actividad catalítica es menor que el DBT.

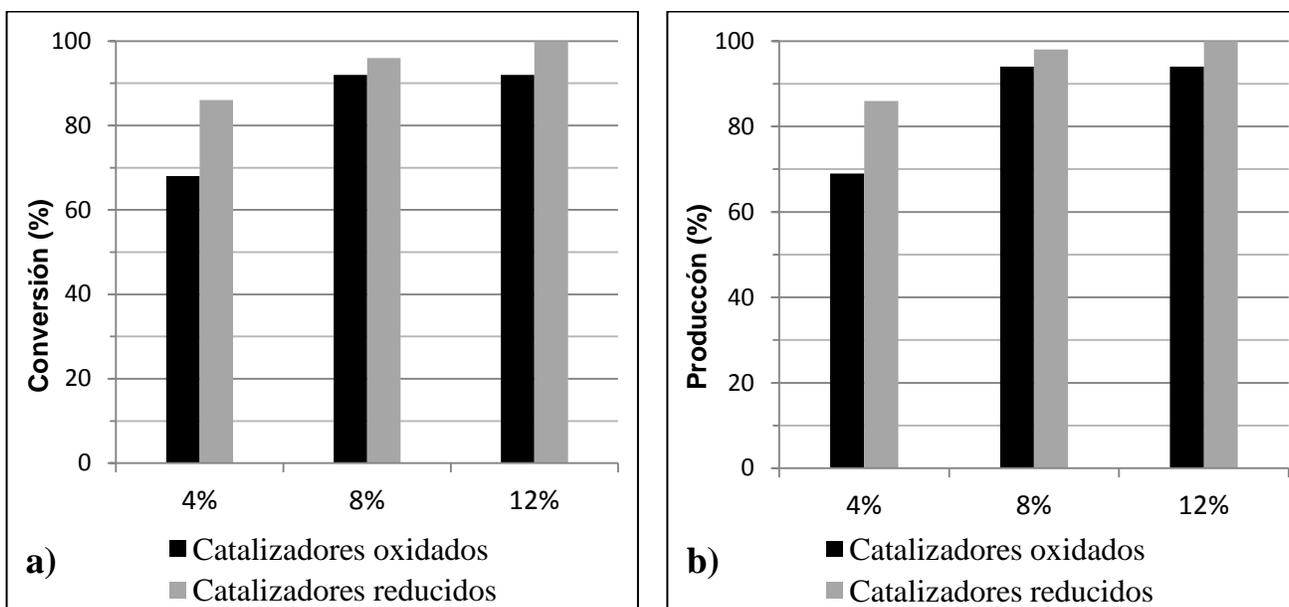


Gráfico 4.4. Conversión (a) y producción (b) correspondientes al compuesto DBT con catalizadores oxidados y reducidos con diferentes cargas de tungsteno.

### 4.4 PRUEBAS DE ACTIVIDAD A DOS FASES A DIFERENTES PRESIONES

En esta sección se presentan los resultados obtenidos cuando la reacción de ODS se realiza a altas presiones. Se analiza el efecto que tiene la presencia de  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $N_2$  a presiones de 12, 24 y 48 atmósferas. Para poder analizar las pruebas a alta presión se realizó una prueba de referencia a presión atmosférica. Para realizar estas pruebas y poder observar

el efecto de la presión sobre la ODS se eligió al catalizador W8. Estas pruebas se realizaron en el reactor de alta presión (reactor Parr).

#### 4.4.1 PRUEBA DE REFERENCIA

En la gráfico 4.5 se muestra la conversión (a) y la producción (b) de compuestos órganozufrados que se obtuvieron al realizar la prueba de referencia a condiciones de operación de 60°C, presión atmosférica, 70 ml de mezcla reactiva, 0.1g de catalizador W8 y 0.66 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que corresponde a una relación molar entre el agente oxidante y azufre contenido en la mezcla reactiva igual a 6 (O/S =6), con la finalidad de mantener como reactivo en exceso el agente oxidante. En el gráfico se observa que en un tiempo de 90 minutos de reacción se obtiene 84%, 66% y 42 % de conversión de DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT respectivamente y 83%, 63% y 39% de producción de sulfonas de DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT respectivamente.

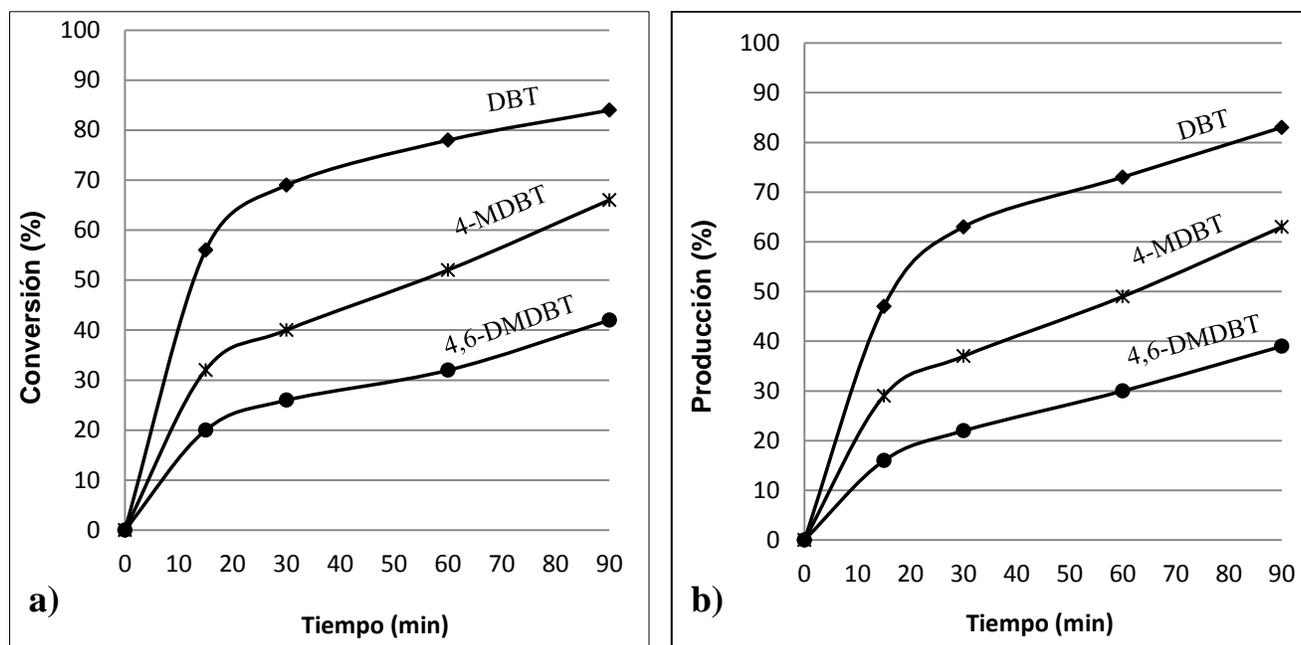


Gráfico 4.5. Perfil de conversión(a) y perfil de producción (b) de compuestos órganozufrados obtenidos a presión atmosférica.

#### 4.4.2 PRUEBAS A 12, 24 Y 48 ATMÓSFERAS DE CO<sub>2</sub>

En el gráfico 4.6 se presenta el perfil de conversión (a) y el perfil de producción (b) de las pruebas realizadas con CO<sub>2</sub> a presión de 12, 24 y 48 atmósferas, estos perfiles

corresponden solo al DBT. En comparación con la prueba de referencia se observa que en cualquier tiempo y para cualquier presión de  $\text{CO}_2$  la conversión y producción es menor, la conversión de DBT que se alcanza al final de cada reacción es de 67%, 71% y 81% para 12 atmósferas, 24 y 48 atmósferas de  $\text{CO}_2$  respectivamente. El perfil para 4-MDBT y 4,6-DMDBT no se muestran, pero presentan un comportamiento similar.

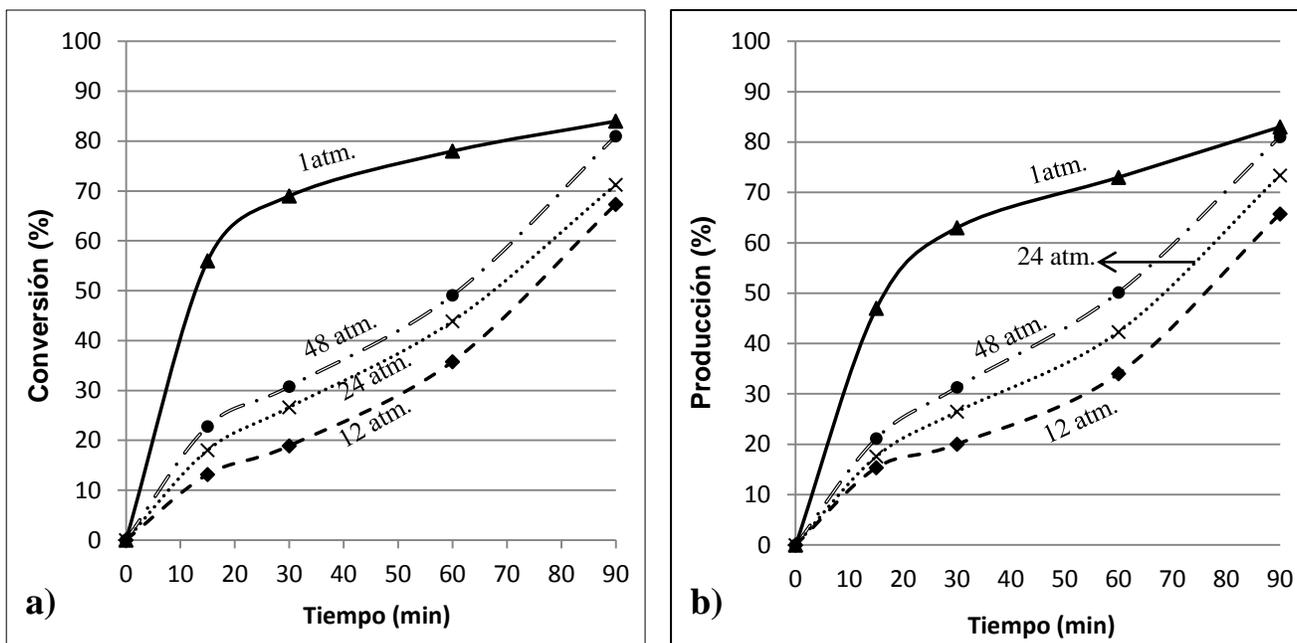


Gráfico 4. 6. Perfil de conversión de DBT (a) y perfil de producción de sulfonas de DBT (b) con  $\text{CO}_2$  a diferentes presiones.

El perfil de conversión y producción correspondientes a los compuestos 4-MDBT y 4,6-DMDBT no se muestran, el comportamiento que presentan es semejante al del compuesto DBT pero la actividad catalítica es menor por ser compuestos que presentan mayor impedimento estérico.

En la tabla 4.4 Se encuentran los resultados obtenidos experimentalmente para los compuestos DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT al final de 90 minutos de reacción a 12, 24 y 48 atmósferas de presión. El efecto del  $\text{CO}_2$  sobre el sistema es la disminución en la conversión y producción. Se aprecia que la actividad catalítica de los compuestos DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT aumenta cuando la presión de  $\text{CO}_2$  es mayor, pero durante los 90 minutos de reacción la conversión y producción se mantiene por debajo de la prueba a presión atmosférica.

Tabla 4.4. Conversión de DBTs y producción de sulfonas de DBTs a presión de 12, 24 y 48 atmósferas de CO <sub>2</sub> a un tiempo de 90 minutos de reacción.						
Presión (atm)	Conversión de DBTs (%)			Producción de sulfonas de DBTs (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
12	68	43	29	67	43	23
24	71	45	31	74	46	24
48	80	59	38	81	57	34

#### 4.4.3 PRUEBAS A 12, 24 Y 48 ATMÓSFERAS DE O<sub>2</sub>

El gráfico 4.7 muestra el perfil de conversión (a) y producción de sulfonas (b) únicamente del compuesto DBT a 90 minutos de reacción a presiones de operación de 12, 24 y 48 atmósferas de oxígeno comparadas con la prueba realizada a presión atmosférica.

Se aprecia que el perfil de conversión y producción a 24 y 48 atmósferas de O<sub>2</sub> siguen la misma tendencia. Para la prueba realizada a 12 atmósferas existe una disminución en la actividad catalítica, aunque al final de la reacción alcanza valores similares a la prueba de referencia. A 24 y 48 atmósferas la actividad con respecto al DBT cae un 20% en comparación a la prueba a presión atmosférica.

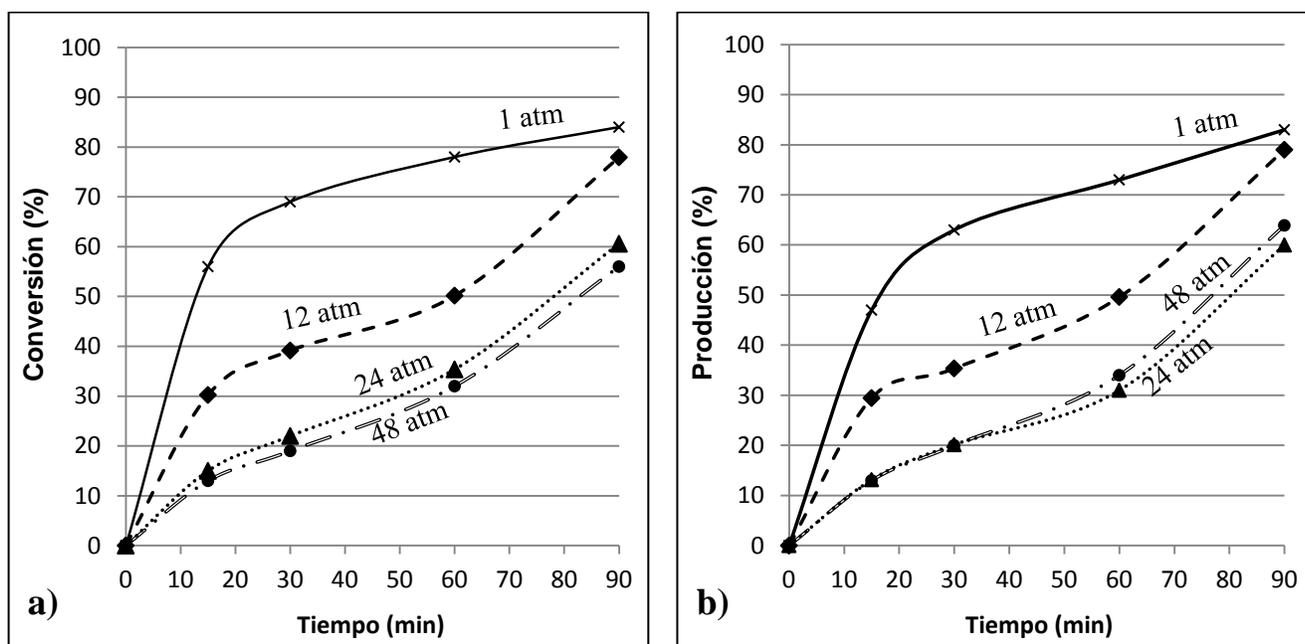


Gráfico 4.7. Perfil de conversión de DBT (a) y perfil de producción de sulfonas de DBT (b) con O<sub>2</sub> a diferentes presiones.

El perfil para 4-MDBT y 4,6-DMDBT no se muestra pero el comportamiento es similar. A 12 atmósferas la actividad catalítica disminuye considerablemente, y disminuye aun más a 24 y 48 atmósferas.

Cuando las pruebas se realizan a presión de a 48 atmósferas de  $O_2$ , los resultados que se obtienen no muestran diferencia con los obtenidos a 24 atm, por lo que podemos decir que la tendencia del perfil de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT que siguen las pruebas a 24 y 48 es la misma.

#### 4.4.4 PRUEBAS A 12, 24 Y 48 ATMÓSFERAS DE $H_2$

El comportamiento que tiene la reacción de ODS en presencia de  $H_2$  es similar al que presenta con  $O_2$ . El gráfico 4.8 muestra el perfil de conversión (a) y el perfil de producción (b) solamente para el compuesto DBT, se puede apreciar que a presiones de 12 atmósferas de  $H_2$  la actividad cae con respecto a la prueba de referencia, a 24 y 48 atmósferas de  $H_2$ , se puede apreciar que el perfil de conversión y producción siguen la misma tendencia.

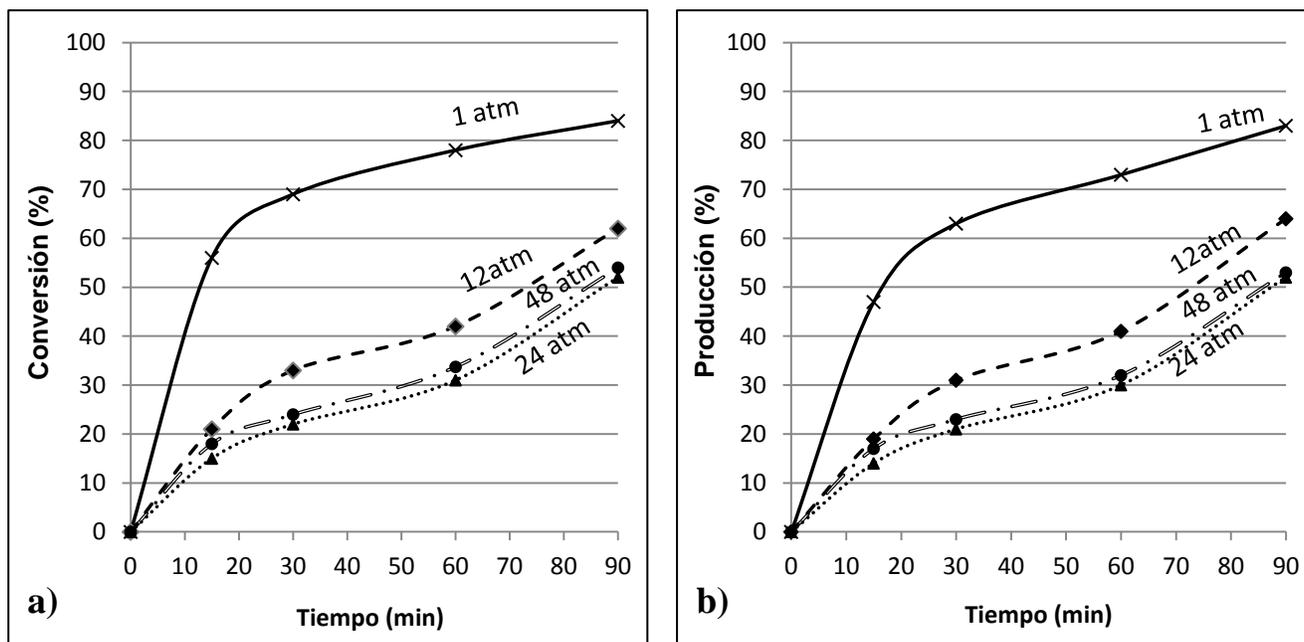


Gráfico 4.8. Perfil de conversión de DBT (a) y perfil de producción de sulfonas de DBT (b) con  $H_2$  a diferentes presiones.

Los perfiles de conversión y producción correspondientes a los compuestos 4-MDBT y 4,6-DMTDBT no se muestran, pero presentan la misma tendencia que el DBT, solo que la actividad catalítica para estos dos compuestos es menor.

#### 4.4.5 PRUEBAS A 12, 24 Y 48 ATMÓSFERAS DE N<sub>2</sub>

En el gráfico 4.9 se muestra el perfil de conversión (a) y producción (b) para el DBT a 12, 24 y 48 atmósferas de N<sub>2</sub>, se observa que la actividad disminuye con respecto a la prueba de referencia, se puede observar que la variación o el efecto del N<sub>2</sub> es el mismo a altas presiones. Obteniendo en promedio al final de la reacción 49% de conversión para el DBT y 53% de producción de sulfonas de DBT para las tres corridas con N<sub>2</sub>. Los perfiles para los compuestos 4-MDBT y 4,6-DMDBT no se presentan pero siguen una tendencia similar y al final de 90 minutos de reacción se tiene en promedio 27% de conversión de 4-MDBT y 25% de producción de sulfonas de 4-MDBT, para el compuesto 4,6-DMDBT al final de la reacción se tiene en promedio 15% de conversión y 13% de producción.

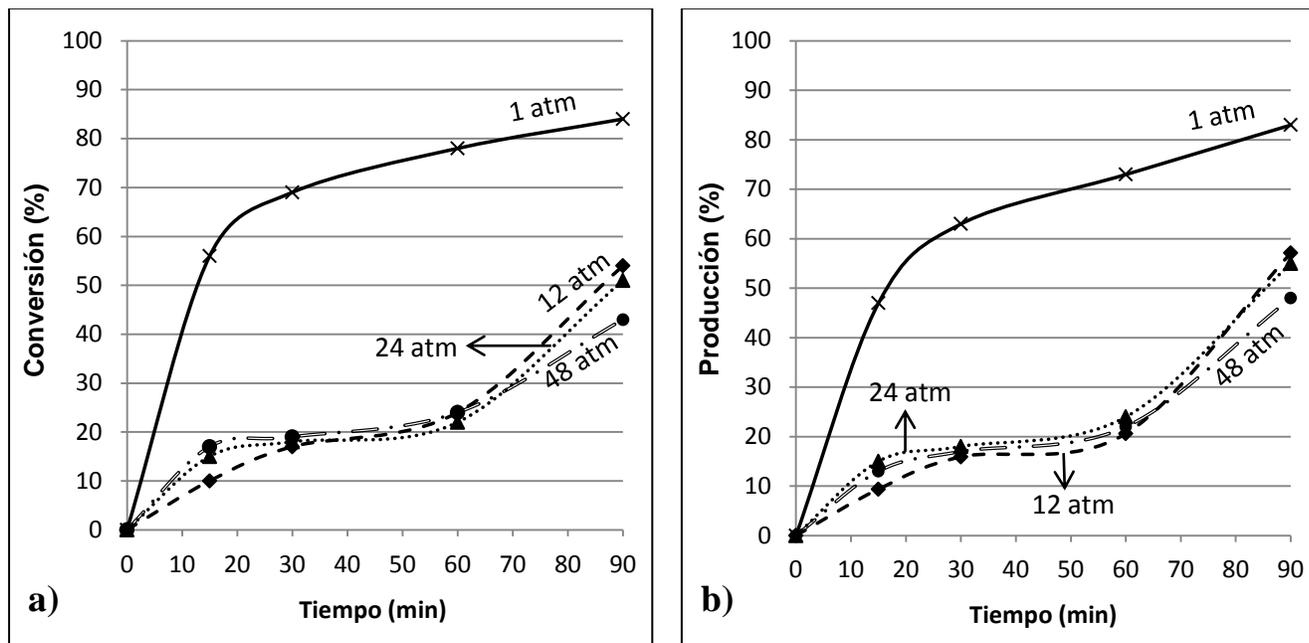


Gráfico 4.9. Perfil de conversión de DBT (a) y perfil de producción de sulfonas de DBT (b) con N<sub>2</sub> a diferentes presiones.

#### 4.4.6 ANÁLISIS DEL O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> Y N<sub>2</sub> PRESENTES EN LA REACCIÓN DE ODS

En todas las pruebas realizadas con O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, se presentó una disminución en la conversión y producción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en comparación con la prueba realizada a presión atmosférica. Con estas pruebas se puede apreciar que deben existir factores que influyen en el sistema y la manera en que se realiza la experimentación no

permite conocer a fondo el fenómeno para proponer una posible explicación a la disminución de la actividad catalítica.

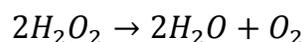
En las pruebas realizadas con CO<sub>2</sub> la conversión y producción tiene una disminución menor cuando la presión es mayor. A presión de 48 atmósferas la actividad catalítica no disminuye tanto como a 12 atmósferas de presión, probablemente por la formación de un disolvente expandido.

Los líquidos expandidos con gas son líquidos con un co-disolvente gaseoso, esto es, una mezcla de un gas y un disolvente orgánico a condiciones de presión y temperatura que son inferiores del punto crítico de la mezcla. El nombre de líquido expandido se refiere al aumento de volumen de un líquido. [13]

Un uso significativo de los líquidos expandidos es como disolventes en reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas, debido a que presentan alta difusividad y viscosidad baja reduciendo las limitaciones de transferencia de masa. [14]

Las propiedades fisicoquímicas de un disolvente expandido pueden ser fácilmente modificadas por la presión del sistema. La formación de líquidos expandidos ocurre a presiones alrededor de 20 a 80 atmósferas. Es por esta razón que la actividad catalítica en la ODS con CO<sub>2</sub> se ve menos desfavorecida al aumentar la presión.

Al presurizar el sistema con O<sub>2</sub> se esperaba que la actividad catalítica se favoreciera, ya que al adicionar O<sub>2</sub> se favorece la estabilidad del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al desplazarse el equilibrio a la izquierda en la siguiente reacción de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



En las pruebas realizadas con O<sub>2</sub> se encontró que la actividad catalítica a 12 atmósferas es mayor que a presiones de 24 y 48 atmósferas, pero la actividad es mayor cuando se realiza la reacción de ODS a presión atmosférica. A 24 y 48 atmósferas los perfiles de conversión y producción son similares, por lo que se puede decir que el efecto que causa el O<sub>2</sub> a estas presiones es el mismo.

En las pruebas realizadas con H<sub>2</sub> se observa el mismo comportamiento que con O<sub>2</sub>, pero la actividad catalítica es menor cuando se presuriza el sistema con H<sub>2</sub>.

Cuando se utiliza  $N_2$  para presurizar el sistema se observa que los perfiles de conversión y producción tienen la misma tendencia a 12, 24 y 48 atmósferas de presión.

En el gráfico 4.10 podemos observar la producción de sulfonas de DBTs a 48 atmósferas de presión al final de 90 minutos de reacción con  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  y  $N_2$ . Se observa que la actividad catalítica disminuye de izquierda a derecha:  $CO_2 > O_2 > H_2 > N_2$ .

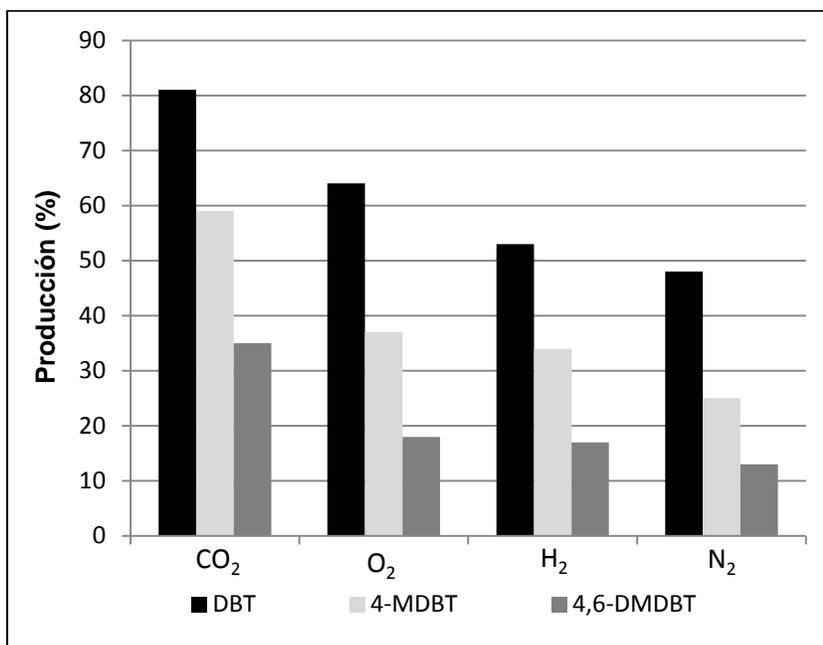


Gráfico 4.10. Producción de sulfonas de DBTs con  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  y  $N_2$  a 48 atmósferas de presión.

#### 4.5 PRUEBAS DE ACTIVIDAD A TRES FASES

Se realizó una prueba a tres fases a presión atmosférica y para conocer el efecto que tiene la presión en la ODS a tres fases se realizaron dos pruebas a 12 atmósferas de presión utilizando  $O_2$  y  $CO_2$ . La prueba a tres fases a presión atmosférica sirve como referencia para las pruebas realizadas a alta presión. Para estas pruebas se utilizó el catalizador W8.

El motivo de utilizar oxígeno a presión de 12 atmósferas es porque en las pruebas a dos fases la actividad catalítica no disminuye tanto como a 24 y 48 atmósferas. En las pruebas realizadas a dos fases con bióxido de carbono se encontró que la actividad se favorece al aumentar la presión, a 48 atmósferas de  $CO_2$  se tiene que la producción para el DBT es 15% más que a 12 atmósferas, pero la presión es 4 veces mayor, por lo que se prefirió realizar la prueba a tres fases a 12 atmósferas de  $CO_2$ .

#### 4.5.1 PRUEBA A TRES FASES A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

En el gráfico 4.11 (a) se muestra el perfil de extracción de DBTs de la prueba realizada a presión atmosférica, se aprecia que en un tiempo de 15 minutos de reacción se tiene la mayor extracción para el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. Al principio de la reacción se extrae una cierta cantidad de compuestos órganoazufrados, a medida que avanza la reacción los compuestos que se encuentra en la fase disolvente se van transformando en productos y la cantidad de DBTs en ambas fases disminuye por lo que el perfil de extracción muestra un comportamiento descendente.

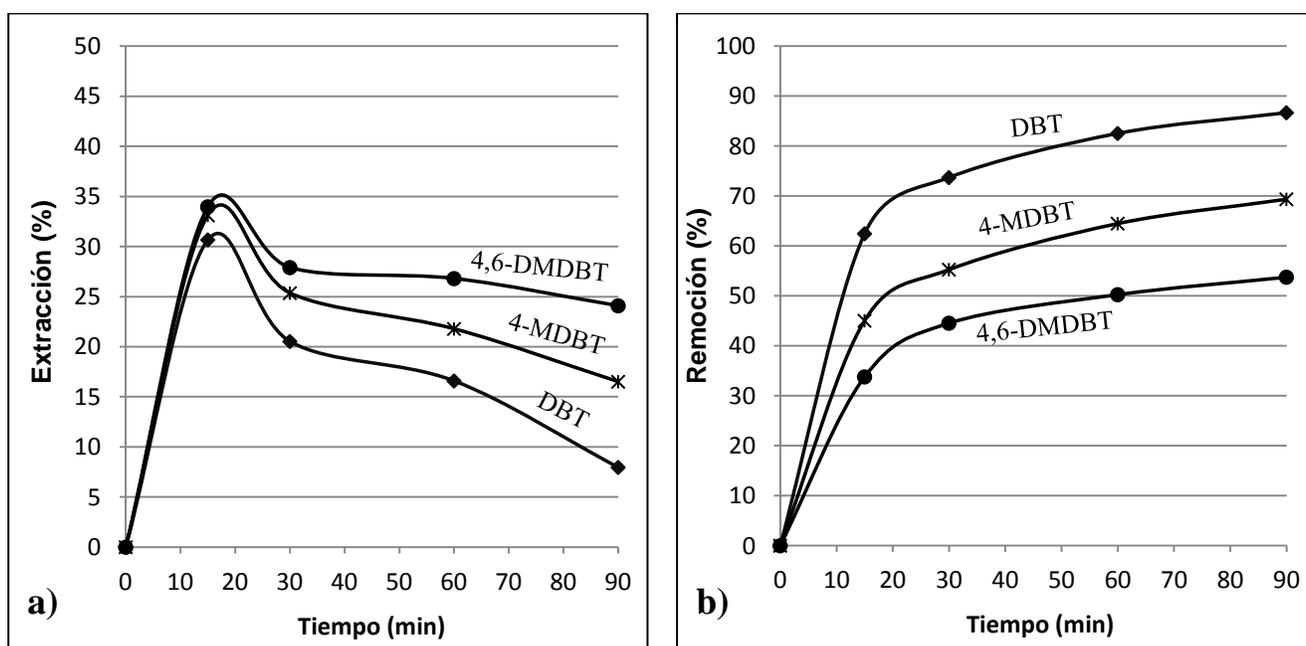


Gráfico 4.11. Perfil de extracción de DBTs (a) y perfil de remoción de DBTs (b) a presión atmosférica.

El gráfico 4.11 (b) muestra el perfil de remoción de DBTs, se puede observar que para el DBT, en un tiempo de 90 minutos de reacción, es posible remover de la fase diesel 87% de este compuesto. El perfil que se observa tiene un comportamiento creciente, pues la cantidad de DBTs que se encuentran en la fase diesel disminuyen o se remueven de la fase diesel a la fase disolvente durante la reacción.

El gráfico 4.12 muestra el perfil de producción de sulfonas de DBTs, se observa que para el DBT, en un tiempo de 90 minutos de reacción, se alcanza una producción de sulfona del 73%,

para el 4-MDBT y para el 4,6-DMDBT se alcanza una producción de 43% y 23 % respectivamente.

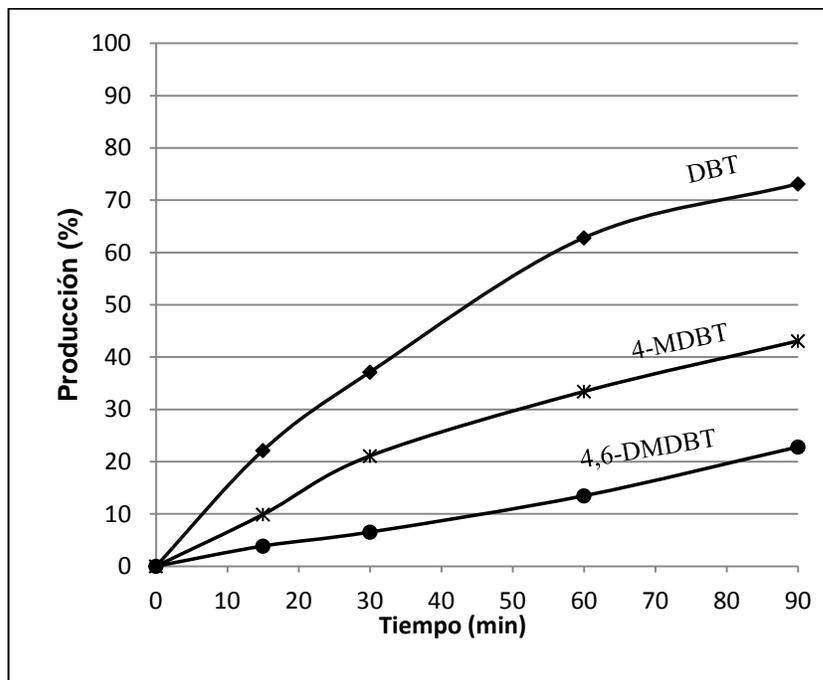


Gráfico 4.12. Perfil de producción de sulfonas de DBTs a presión atmosférica.

#### 4.5.2 PRUEBAS A TRES FASES A 12 ATMÓSFERAS DE CO<sub>2</sub> Y O<sub>2</sub>

El gráfico 4.13 (a) muestra el perfil de producción únicamente para el compuesto DBT con CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a 12 atmósferas de presión, en comparación con la prueba de referencia se puede apreciar que la producción de sulfonas es menor cuando el sistema se encuentra presurizado.

El gráfico 4.13 (b) muestra el perfil de extracción de para el compuesto DBT. Se observa que en el tiempo de 15 minutos la prueba de referencia es la que presenta menor extracción, esto es porque gran parte de la cantidad de DBT que se ha extraído se ha convertido a sulfona, este es el comportamiento que sigue durante toda la reacción.

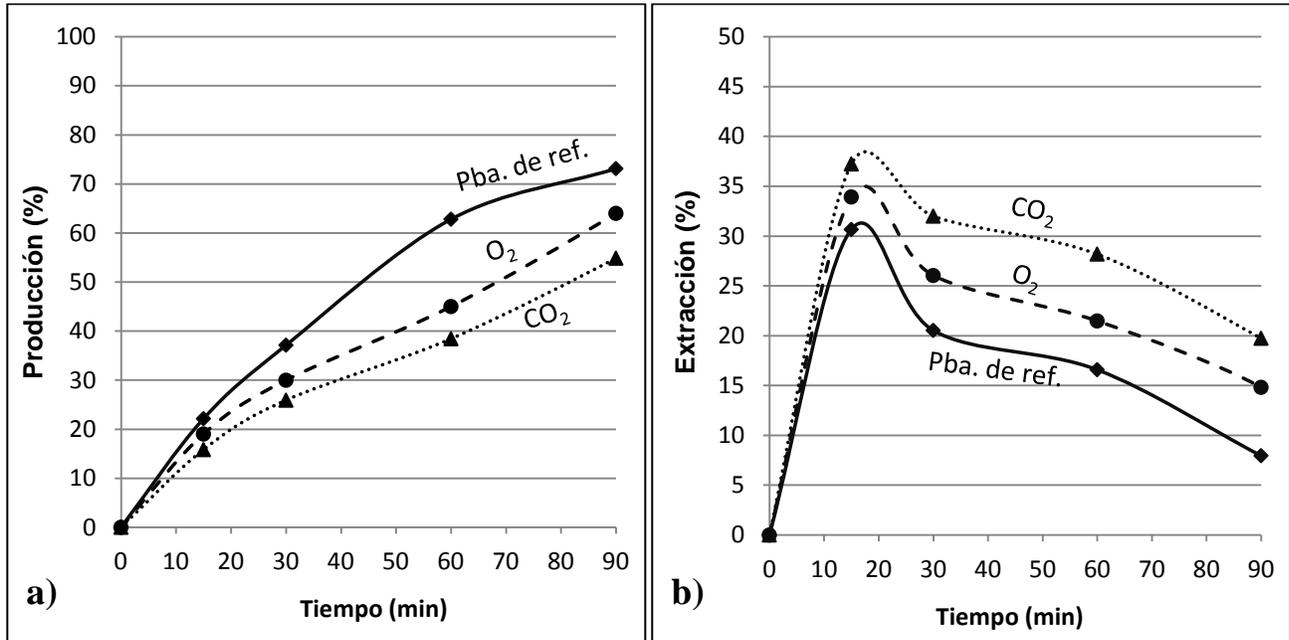


Gráfico 4.13. Perfil de producción de sulfonas de DBT (a) y perfil de con CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a 12 atmósferas de presión.

El gráfico 4.14 muestra el perfil de remoción, donde se observa que la variación en la remoción para las tres pruebas no es significativa, en un tiempo de 90 minutos de reacción la remoción es de más del 80% para las tres pruebas.

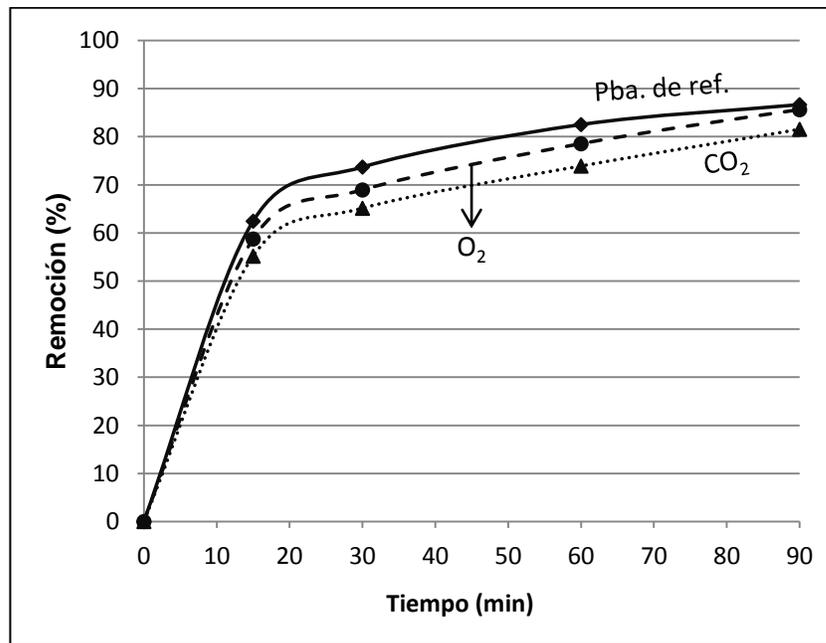


Gráfico 4.14. Perfil de remoción de DBT con CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a 12 atmósferas de presión.

#### 4.6 COMPARACIÓN ENTRE UNA PRUEBA REALIZADA A DOS FASES Y UNA PRUEBA REALIZADA A TRES FASES.

Se realizó una prueba a dos fases y una prueba a tres fases, ambas se realizaron con las siguientes condiciones: presión atmosférica, temperatura constante de 60 °C, 0.1g de catalizador W8, 0.5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspondiente a una relación O/S= 6. Estas pruebas se realizaron en el reactor de vidrio. Para la prueba realizada a tres fases se utilizó 50 ml de agente extractor (acetonitrilo) y 50 ml de mezcla reactiva (1g de DBT, 1g de 4-MDBT y 1g de 4,6-DMDBT disueltos en 1L de decano). Para la prueba a dos fases se considera que los DBTs han sido extraídos de la fase diesel y se encuentran en la fase disolvente por lo que se utiliza 50 ml de mezcla reactiva que corresponde a 1g de DBT, 1g de 4-MDBT y 1g de 4,6-DMDBT disueltos en 1L de acetonitrilo.

Para poder comparar la actividad catalítica se presenta el gráfico 4.15 correspondiente a la producción de DBTs, las líneas continuas (—) corresponden a la prueba de ODS realizada a dos fases y las líneas punteadas (····) corresponden a la prueba de ODS realizada a tres fases. Podemos observar que la actividad catalítica en la prueba a tres fases es menor en comparación con la prueba realizada a dos fases, esto es porque en las pruebas a tres fases los compuestos órganoazufrados primero deben ser extraídos de la fase diesel a la fase disolvente para poder reaccionar, por lo que la producción de sulfonas de DBTs se ve influenciada por la transferencia de materia. En las pruebas a dos fases por estar los DBTs en contacto directo con el catalizador y el agente oxidante es posible tener mayor producción de sulfonas.

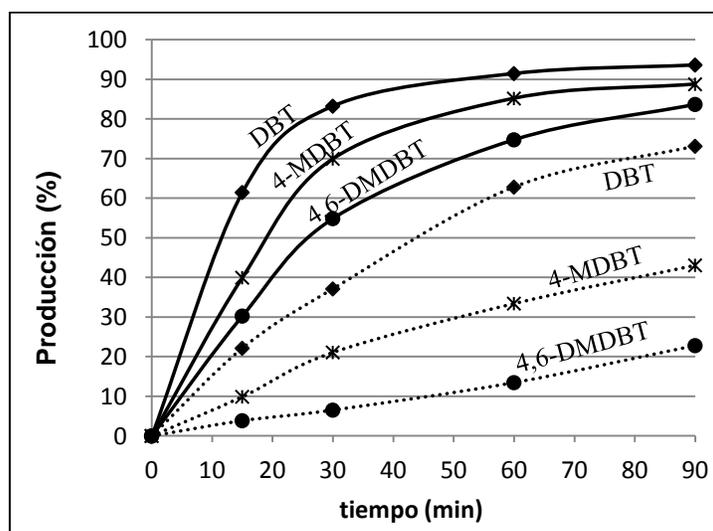


Gráfico 4.15. Perfil de producción de sulfonas de DBTs correspondiente al catalizador W8, las líneas continuas (—) corresponden a la prueba realizada a dos fases y las líneas punteadas (····) corresponden a la prueba realizada a tres fases.

## 4.7 ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

Cuatro meses después de haber preparado los catalizadores (W4, W8, W12, W4-R, W8-R y W12-R) se realizó una prueba con el catalizador W12 con el propósito de verificar su estabilidad con respecto al tiempo, esta prueba se efectuó a las mismas condiciones de operación con las que se realizaron las pruebas anteriores, el gráfico 4.16 muestra el perfil de conversión de DBTs (a) y el perfil de producción de sulfonas de DBTs (b) correspondiente al catalizador W12 con 4 meses de edad, en esta grafica podemos comparar la actividad del catalizador recién preparado con la actividad que presenta cuatro meses después. Se puede observar que la actividad catalítica disminuye aproximadamente 40% para los tres compuestos órganoazufrados.

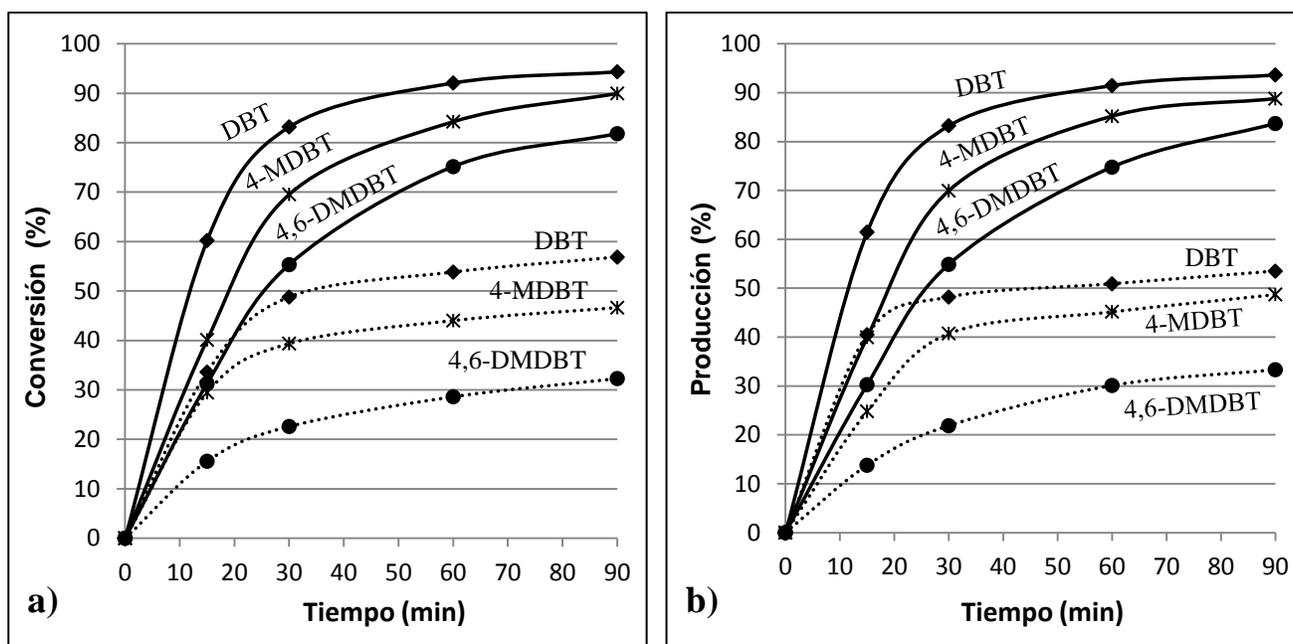


Gráfico 4.16. Perfil de conversión (a) y perfil de producción de sulfonas (b) correspondientes al catalizador W12. Las líneas punteadas (.....) corresponden a la prueba realizada con el catalizador con 4 meses de edad y las líneas continuas (—) corresponden a la prueba realizada con el catalizador recién preparado.

Al observar que la actividad del catalizador W12 había disminuido, se procedió a verificar la estabilidad de los demás catalizadores realizando las siguientes pruebas:

- Se realizó una prueba con un catalizador reducido, se eligió el catalizador W12-R, este catalizador cuando se encontraba recién preparado presentaba una

producción para los tres compuestos órganoazufrados (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) mayor del 97 %.

- Se realizó una prueba con un catalizador que ya se encontraba preparado cuya edad es de 5 meses, este catalizador es de 6 % en peso de tungsteno, se conoce su actividad cuando se encontraba recién preparado (conversión y producción mayor al 70 % para DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) y lo que se pretende hacer es comparar la actividad 5 meses después.
- Se realizó una prueba con el catalizador W8 con cuatro meses de edad, este catalizador recién preparado presentaba conversión de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT mayor al 80 %.

El gráfico 4.17 muestra los resultados obtenidos con el catalizador W12, en este gráfico podemos comparar la actividad catalítica que presenta el catalizador recién preparado con la actividad que presenta cuatro meses después. Se observa que cuatro meses después la actividad catalítica disminuye considerablemente.

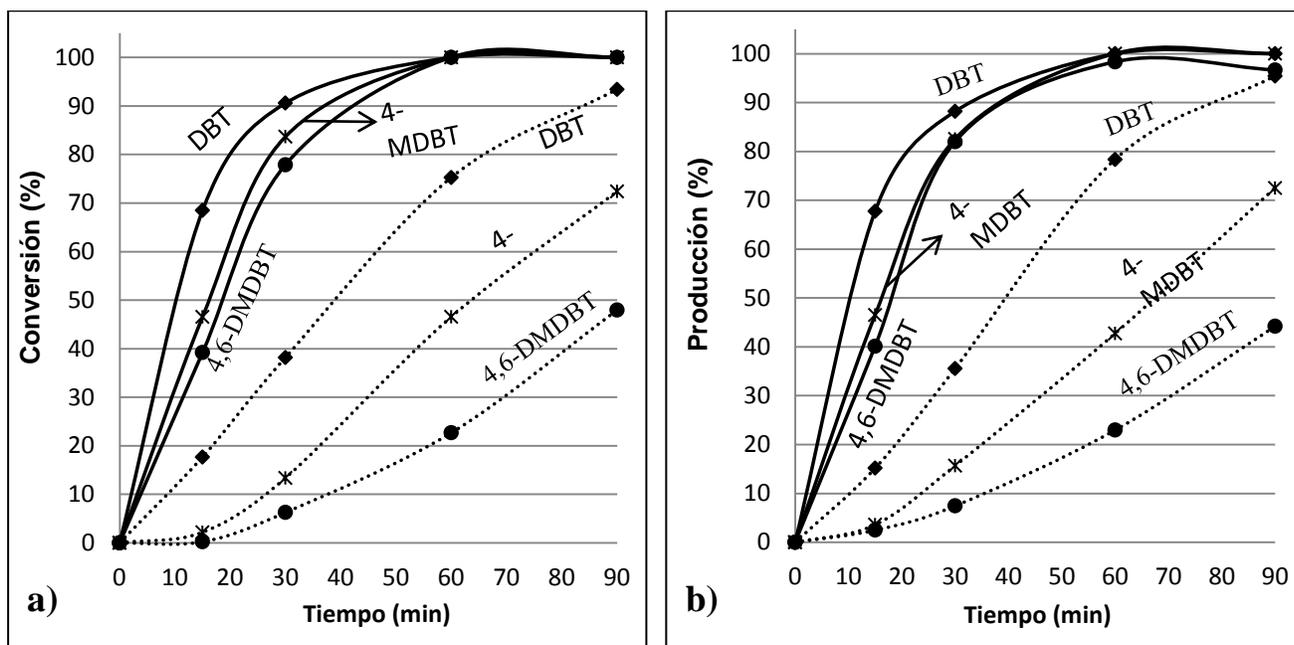


Gráfico 4.17. Perfil de conversión (a) y perfil de producción de sulfonas (b) correspondientes al catalizador W12-R. Las líneas punteadas (.....) corresponden a la prueba realizada con el catalizador con 4 meses de edad y las líneas continuas (—) corresponden a la prueba realizada con el catalizador recién preparado.

El gráfico 4.18 corresponde al perfil de conversión y producción de un catalizador con 6% de tungsteno con 5 meses de edad. Esta grafica muestra la comparación de la actividad catalítica de la prueba realizada con el catalizador recién preparado y la misma prueba 5 meses después. En esta grafica se observa que existe una disminución de la actividad catalítica, en el gráfico 4.19 podemos observar que el catalizador W8 con 4 meses también presenta una disminución en la actividad catalítica.

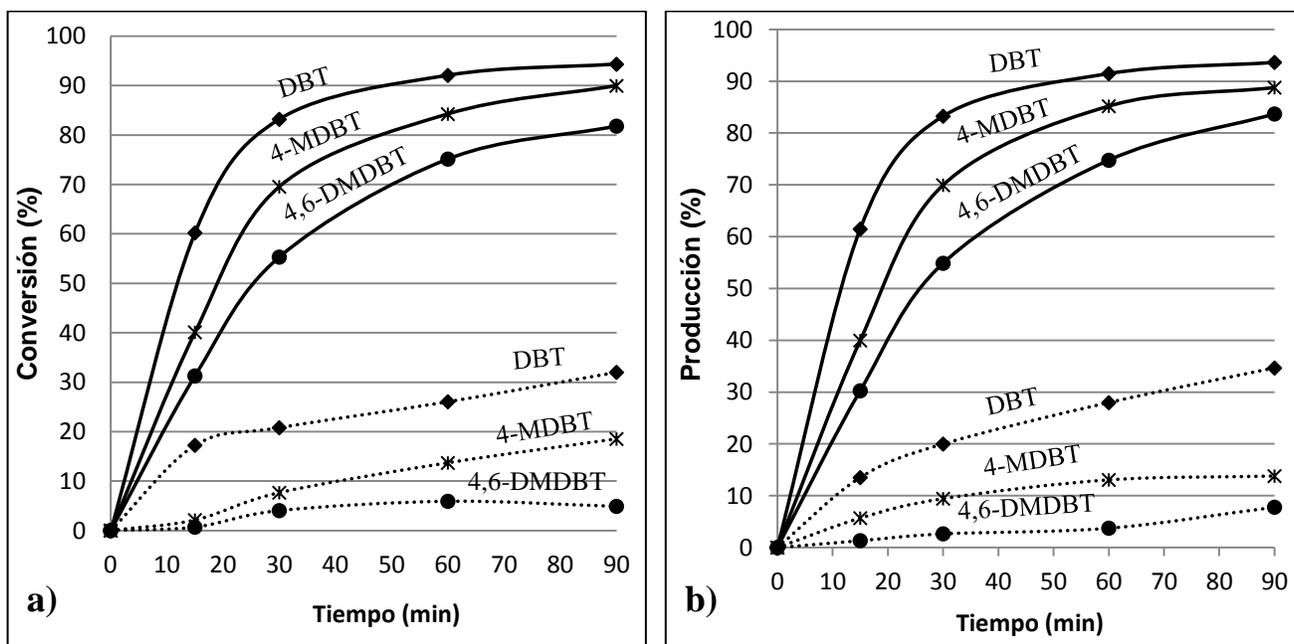


Gráfico 4.18. Perfil de conversión (a) y perfil de producción de sulfonas (b) correspondientes al catalizador W8. Las líneas punteadas (·····) corresponden a la prueba realizada con el catalizador con 4 meses de edad y las líneas continuas (—) corresponden a la prueba realizada con el catalizador recién preparado.

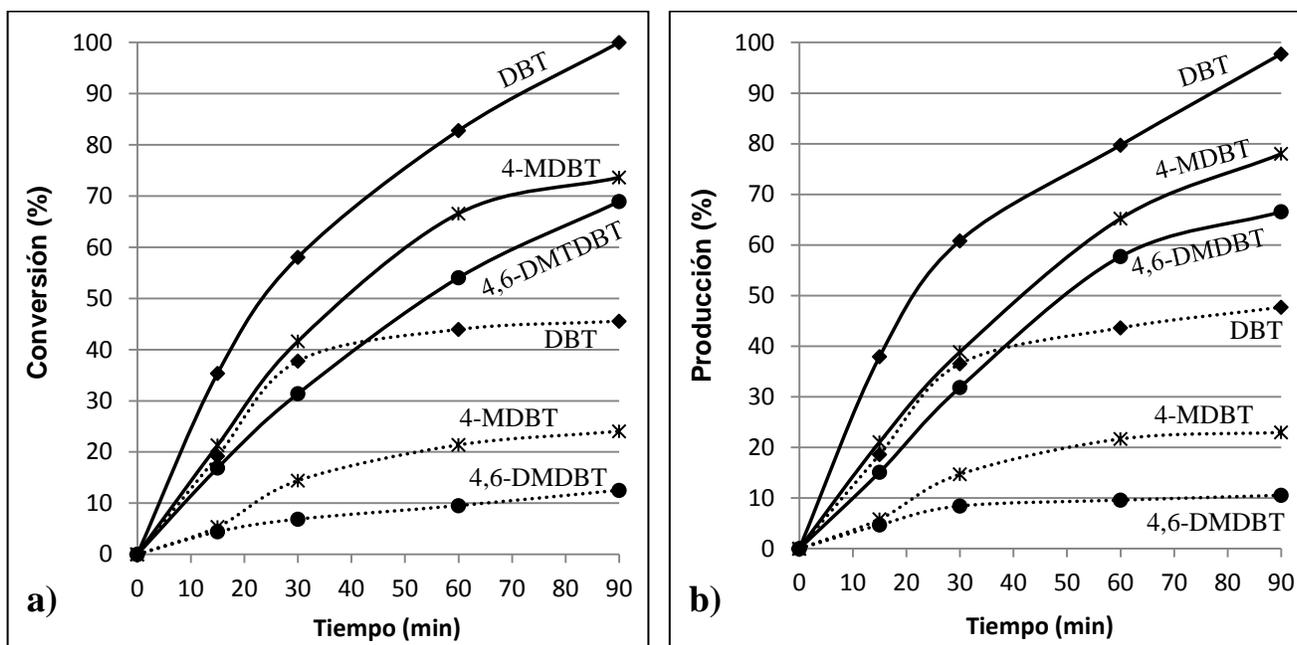


Gráfico 4.19. Perfil de conversión (a) y perfil de producción de sulfonas (b) correspondientes al catalizador con 6% de tungsteno. Las líneas punteadas (·····) corresponden a la prueba realizada con el catalizador con 5 meses de edad y las líneas continuas (—) corresponden a la prueba realizada con el catalizador recién preparado.

Al observar que en las pruebas realizadas la actividad catalítica disminuía se planteó lo siguiente: se consideró que una de las propiedades de la alúmina es la de ser una sustancia anfótera, es decir, que aun recién calcinada se rehidratará e hidroxilará por sí misma a temperatura ambiente en presencia de aire húmedo. Se sabe que el agua inhibe la reacción de desulfuración oxidativa.

La alúmina en presencia de agua puede formar grupos  $\text{OH}^-$ , los cuales probablemente presenten impedimento estérico a los compuestos órganoazufrados, pero cuando el  $\text{WO}_3$  es soportado sobre la alúmina, impide la formación de grupos  $\text{OH}^-$ , formando enlaces el W con el soporte. Por lo que se supuso que el catalizador absorbe agua del medio formando enlaces con el W y probablemente con el soporte. Para comprobar esta hipótesis se tomó una muestra del catalizador W8 cuya edad es de 4 meses y que presenta desactivación, se recalcinó durante 2 horas a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y se realizó una prueba de actividad. Se preparó un nuevo catalizador con concentración de 8% de tungsteno con el propósito de verificar que el catalizador recién preparado presentara alta actividad catalítica y además de verificar que el experimento fuera reproducible.

El gráfico 4.20 corresponde a la prueba que se realizó con el catalizador W8 recalcinado durante dos horas, las líneas punteadas corresponden a la actividad que presenta antes de ser recalcinado y las líneas continuas corresponden a la actividad después de ser recalcinado. En este gráfico se muestra la conversión de DBT y 4-MDBT (a) y la producción de sulfonas de DBT y 4-MDBT (b), se observa que la actividad catalítica aumenta considerablemente, pero no logra recobrar su actividad por completo. El compuesto 4,6-DMDBT no se presenta, pero también aumenta la conversión y producción después de que el catalizador W8 fue recalcinado.

Para poder comparar de mejor forma la actividad catalítica del catalizador W8 se muestra el gráfico 4.21, en este gráfico podemos observar la actividad en diferentes etapas: con el catalizador recién preparado (1), con el catalizador con 4 meses de edad (2), con el catalizador recalcinado durante 2 horas (3) y con un catalizador con 8% de tungsteno (4) que se preparó nuevamente para corroborar la actividad inicial y verificar que el experimento fuera reproducible. Los valores presentados corresponden a la actividad catalítica al final de 90 minutos de reacción.

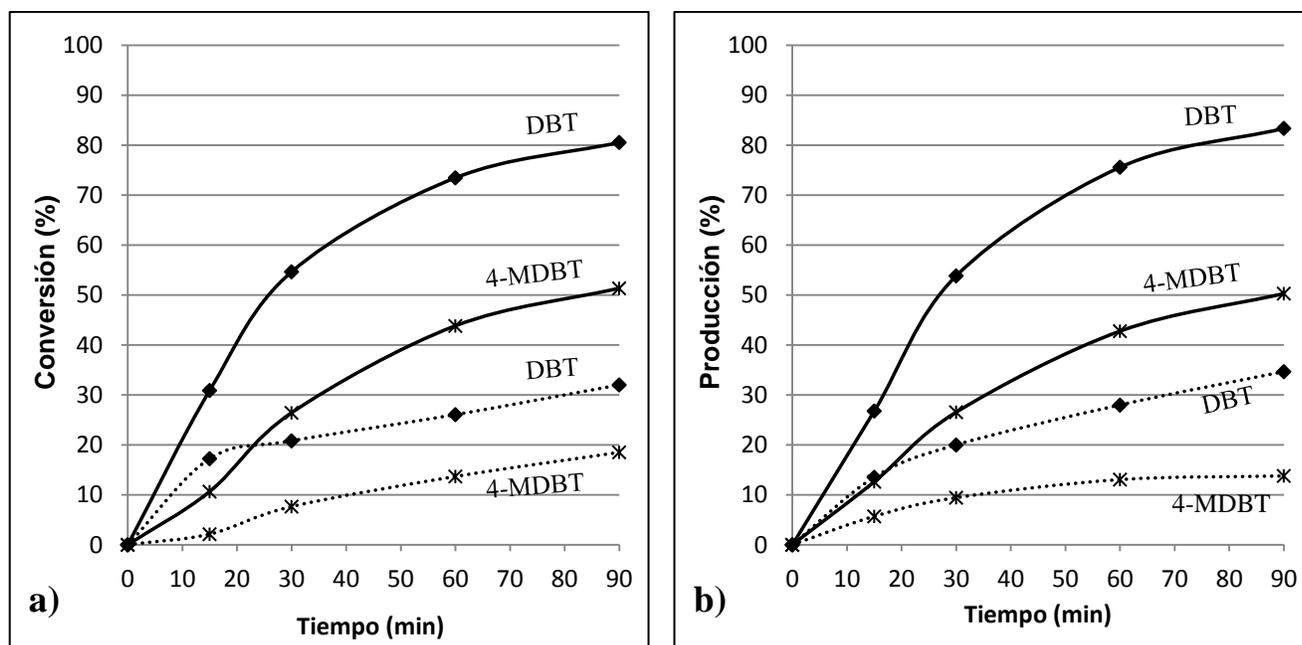


Gráfico 4.20. Perfil de conversión de DBT y 4-MDBT (a) y perfil de producción de sulfonas de DBT y 4-MDBT (b) correspondientes al catalizador W8. Las líneas punteadas (· · · · ·) corresponden a la prueba realizada con el catalizador con 4 meses de edad y las líneas continuas (—) corresponden a la prueba realizada con el catalizador recalcinado durante 2 horas.

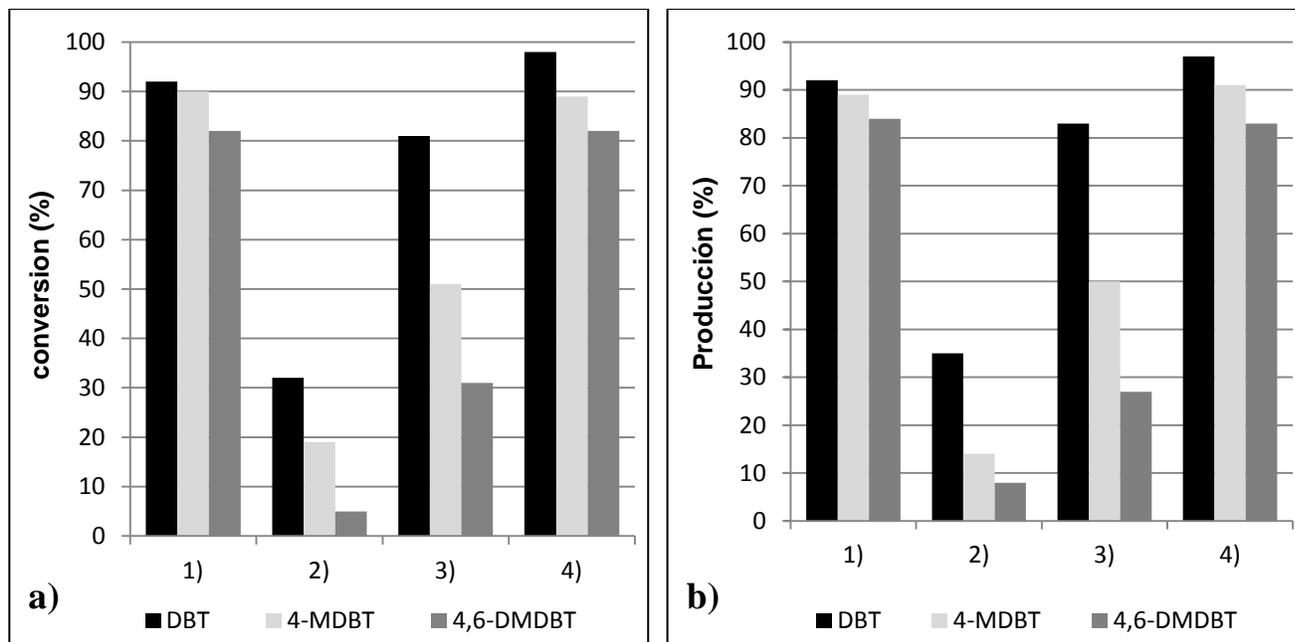


Gráfico 4.21. Conversión de DBTs (a) y producción de sulfonas de DBTs (b) correspondiente al catalizador W8 en diferentes etapas.

- 1) Catalizador recién preparado.
- 2) Catalizador con 4 meses de edad.
- 3) Catalizador recalcinado durante 2 horas.
- 4) Catalizador con 8% de tungsteno preparado nuevamente para corroborar la actividad inicial.

#### 4.8 CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Durante la reacción es necesario poder determinar la cantidad de  $H_2O_2$ , si el  $H_2O_2$  tiene una buena afinidad con el catalizador puede que se descomponga con gran rapidez, es necesario que durante la reacción se tenga como reactivo en exceso al  $H_2O_2$  para que de esta forma se pueda asegurar que la reacción se lleve a cabo. Para determinar la cantidad de  $H_2O_2$  presente en un tiempo  $t$  se toma una muestra del reactor y por medio de una valoración indirecta con tiosulfato de sodio se obtiene la cantidad de  $H_2O_2$ . Ver apéndice C “yodometría”.

Cuando se realiza la reacción de ODS en el tiempo cero se adiciona 0.5 ml de  $H_2O_2$ , que corresponde a una relación molar de O/S igual a 6 (tres veces más que el estequiométrico), en el tiempo de 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción se toman muestras para analizar el contenido de  $H_2O_2$ .

En las primeras pruebas que se realizaron se agregó 0.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al tiempo 0, 15, 30 y 60 minutos, con la finalidad observar el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el transcurso de la reacción. El gráfico 4.22 corresponde a la relación O/S que se tiene durante la reacción cuando se agrega  $\text{H}_2\text{O}_2$  al tiempo 0, 15, 30 y 60, en esta reacción se utilizó el catalizador W8. Las líneas continuas corresponden a la tendencia teórica, es decir, que durante la reacción no se descompone el peróxido de hidrógeno, y las líneas punteadas corresponden a la relación molar real que se tiene en un tiempo  $t$  debido al consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la reacción.

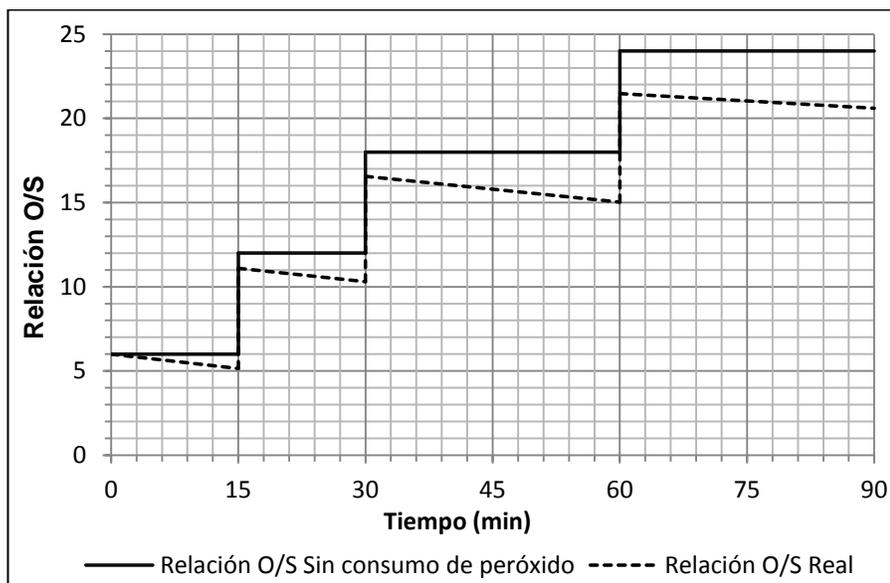


Gráfico.4.22. Relación O/S presente durante 90 minutos de reacción.

En el gráfico 4.22 podemos observar que el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante toda la reacción es mínimo, por lo que con una sola adición al inicio de la reacción es suficiente para tener como reactivo en exceso al  $\text{H}_2\text{O}_2$  y asegurar de esa forma que la reacción no se detenga por falta de reactivos.

En el gráfico 4.23 se muestra la relación de O/S correspondiente a la reacción de ODS con una sola adición de 0.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Podemos observar que durante los 90 minutos de reacción no se consume totalmente el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por lo que basta una sola adición durante toda la reacción. El perfil que se muestra corresponde a la prueba realizada con el catalizador W12.

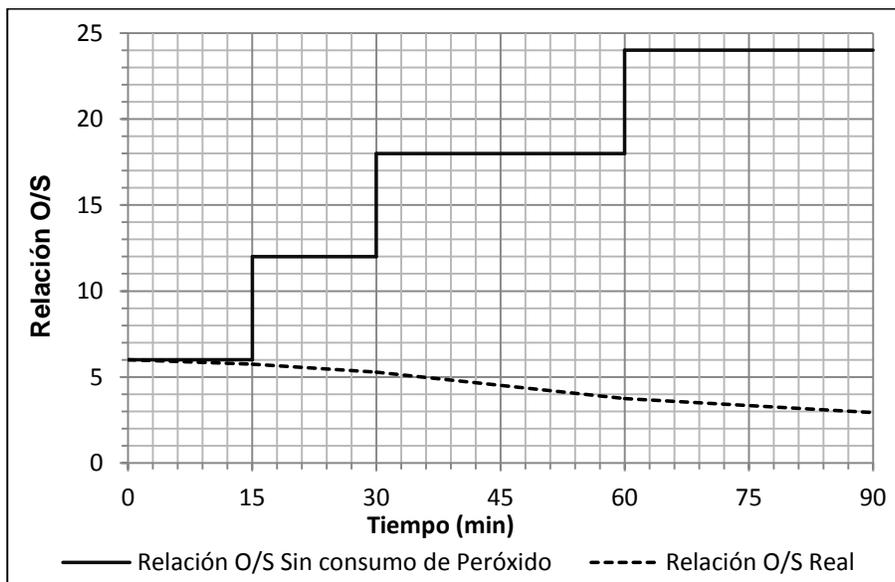


Gráfico.4.23. Relación O/S presente durante 90 minutos de reacción.

Para las demás reacciones realizadas se adicionó únicamente 0.5 ml de  $H_2O_2$  y se tomó muestra al tiempo de 15, 30 60 y 90 minutos para analizar la cantidad de  $H_2O_2$  presente en el reactor, el perfil que sigue la descomposición de peróxido para las demás pruebas realizadas es similar al que se presenta en el gráfico 4.23.

---

---

## CONCLUSIONES

Los catalizadores sintetizados a partir de metatungstos son buenos catalizadores para el proceso de ODS pues presentan gran actividad catalítica y es posible obtener una producción y conversión de más del 97 % de compuestos órganoazufrados.

Con la microscopía electrónica de barrido se encontró que los catalizadores presentan mayor carga de tungsteno, probablemente se deba a pequeñas aglomeraciones de  $\text{WO}_3$  sobre la superficie del catalizador.

Con la reducción a temperatura programada se encontró que es posible reducir el  $\text{WO}_3$  a  $\text{WO}_2$ . Los catalizadores reducidos presentan mayor actividad catalítica que los catalizadores oxidados. Lo cual puede ser atribuido a que las especies obtenidas a altas temperaturas son más estables.

El incremento de la concentración de  $\text{WO}_3$  soportado en la alúmina ocasiona un aumento en la actividad catalítica, a mayor cantidad de fase activa soportada se tiene mayor producción de sulfonas de DBTs. Dicho efecto sucede en catalizadores oxidados o reducidos. Esto ocurre porque al aumentar la cantidad de tungsteno se incrementa el número de sitios activos y se espera que para contenidos mayores se obtenga una disminución porque se supera la monocapa teórica, al tener gran cantidad de W sobre la superficie puede ocurrir sinterización al momento de calcinar los catalizadores, lo cual desfavorece la actividad catalítica.

En todas las pruebas de actividad el 4,6-DMDBT es el menos reactivo, este compuesto presenta menor conversión y producción que el DBT o el 4-MDBT, pues el 4,6-DMDBT tiene dos metilos que provocan mayor impedimento estérico.

La presión afecta de manera significativa en el proceso de la ODS, el efecto que presenta la presión es una disminución en la actividad catalítica y varía conforme al gas que se utilice para presurizar el sistema y la presión de operación, a mayor presión es más notable la caída de actividad catalítica.

En las pruebas realizadas con  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  la actividad catalítica disminuye al aumentar la presión, en las pruebas realizadas con  $\text{CO}_2$  este comportamiento ocurre con menor

---

---

intensidad, cuando se aumenta la presión la conversión y producción se ve considerablemente favorecida, probablemente se deba a la formación de un disolvente expandido.

Con las pruebas realizadas para verificar la actividad de los catalizadores en función del tiempo, se encontró que los catalizadores con cuatro meses de edad presentan una disminución en la actividad catalítica. Debido probablemente a la hidratación de los catalizadores recién calcinados.

Con la recalcinación del catalizador W8 se encontró que es posible recuperar actividad, pero no comprueba del todo la hipótesis planteada.

La actividad catalítica en la prueba realizada a tres fases (con W8) es menor que en la prueba realizada a dos fases (sólo W8), ambas efectuadas a presión atmosférica y 60 °C. En las pruebas a tres fases los DBTs primero deben ser extraídos de la fase diesel a la fase disolvente, cuando se encuentran presentes en el disolvente de extracción reaccionan con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produciendo sulfonas, mientras que en las pruebas realizadas a dos fases los DBTs se encuentran en contacto directo con el agente oxidante reaccionando y produciendo sulfonas de DBTs. Se considera que en la prueba a tres fases se tienen problemas mayores de transferencia de masa.

El efecto que presenta la presión en las pruebas de actividad realizadas a tres fases es: 1) disminución en la producción de sulfonas de DBTs, 2) la cantidad de compuestos órganoazufrados removidos de la fase diesel a la fase disolvente en las pruebas con CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> es prácticamente la misma que se removió en la prueba a presión atmosférica.

---

---

## REFERENCIAS

- [1] METROGAS S.A., Contaminación por uso de combustibles. Santiago de Chile. Recuperado de [www.metrogas.cl/industria/asesoria\\_ambiental\\_1](http://www.metrogas.cl/industria/asesoria_ambiental_1).
- [2] Hidrodesulfuración de compuestos procedentes del petróleo. Recuperado de [www.ugr.es/~iquimica/PROYECTO\\_FIN\\_DE\\_CARRERA/lista\\_proyectos/p155.htm](http://www.ugr.es/~iquimica/PROYECTO_FIN_DE_CARRERA/lista_proyectos/p155.htm).
- [3] Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Quian, W.; Ishihara, A.; Imai, T. y Kabe, T. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy y Fuels*, Vol. 14, No.6 (2000) pp.1232-1239.
- [4] NOM-086-SEMARNAT-SENER. Norma oficial mexicana de contaminación atmosférica especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.
- [5] Díaz, F. Catalizadores, ¿La piedra filosofa del siglo XX? 2da ed. Ed. Fondo de cultura económica. México (1997). pp. 20,21, 28, 61,63.
- [6] López, R. Catalizadores sólidos, departamento de ingeniería química, Universidad de Vasco. Recuperado de [www.cvb.ehu.es/open\\_course\\_ware/castellano/experimentales/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias\\_tema\\_06.pdf](http://www.cvb.ehu.es/open_course_ware/castellano/experimentales/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias_tema_06.pdf).
- [7] Aida, T.; Yamamoto, D.; Iwata, M. y Sakata, K. Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel. *Rev. Heteroatom Chem.* (2000). pp. 22, 241, 256.
- [8] Otsuki, S. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy y Fuels*, Vol. 14, No.6 (2000) pp.1232-1239.

- 
- 
- [9] Gómez, H. y Cedeño, L. Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International journal of chemical reactor engineering*.
- [10] Attar, A. y Corcoran, W. Desulfurization of organic sulfur compounds by selective oxidation. 1. Regenerable and nonregenerable oxygen carriers. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1978, 17, 102-109.
- [11] Ramírez, F.; Torres, E.; Gómez, R. y col. Desulfurization of diesel by oxidation-extraction scheme: Influence of the extraction solvent. *Catalysis Today* 98. (2004), 289-294.
- [12] *Hydrocarbon Engineering*, reimpresión mayo (2007), [www.e2env.com/HE.pdf](http://www.e2env.com/HE.pdf)
- [13] Tolentino, L. Producción in situ de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofenicos. (Tesis de licenciatura 2013). UNAM, Facultad de química, UNICAT.
- [14] Ford, W.; Janakat, E.; Liotta, L.; Eckedrt, A. Local polarity in CO<sub>2</sub>- expanded acetonitrile: A nucleophilic substitution reaction and solvatochromic probes. *The journal of organic chemistry*. (2008). pp. 73, 3364-3368.
- [15] Cabrera, N. *Fundamentos de química analítica básica. Análisis cuantitativo* 2da ed. Ed. Univeersidad de Caldas. Colombia (2007). pp. 265-267.
- [16] Connors, K. *Curso de análisis farmacéutico*. 2da ed. Ed. reverté. España (1981). pp. 1, 34, 39, 41.

---

---

## APÉNDICE A

### PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS SUSTANCIAS

➤ **ACETONITRILO (CH<sub>3</sub>CN)**

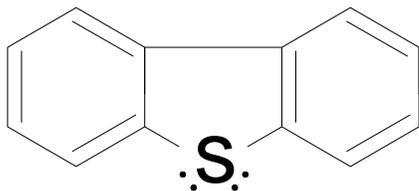
- Marca: J.T. Baker.
- Pureza: 99.9%.
- Peso Molecular: 41.05 g/mol.
- CAS No. 75 – 05 – 8.
- Aspecto: Líquido incoloro.
- Olor: Característico.
- Punto de ebullición: 81 °C.
- Punto de fusión: -45 °C.
- Presión de vapor: 9.6 kPa (20 °C)
- Densidad: 0.78 g/cm<sup>3</sup>.
- Miscibilidad: agua, metanol, metil–acetato, etil– acetato, acetona, éter, soluciones de acetamida, cloroformo, cloruro de etileno, así como hidrocarburos insaturados y saturados.

➤ **PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

- Marca: Reproquifin.
- Pureza: 30%.
- Peso Molecular: 34.01 g/mol.
- CAS No. 7722 – 84 – 1.
- Aspecto: Líquido incoloro.
- Olor: Característico.
- Punto de ebullición: 107 °C.
- Punto de fusión: -26 °C.
- Presión de vapor: 18 KPa (20 °C)
- Densidad: 1.11 g/cm<sup>3</sup>.

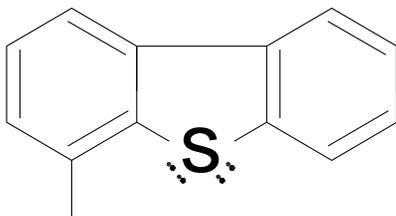
---

➤ **DIBENZOTIOFENO (DBT, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S)**



- Marca: Aldrich.
- Pureza: 98%.
- Peso Molecular: 184.26 g/mol.
- CAS No. 132 – 65 - 0.
- Punto de ebullición: 332 °C.
- Punto de fusión: 97 °C.
- Polaridad: esta molécula es ligeramente polar pues existen electrones libres del átomo de azufre que genera un momento bipolar.

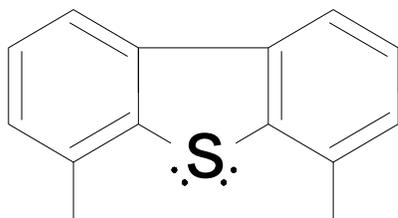
➤ **4-METILDIBENZOTIOFENO (4-MDBT, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>S)**



- Marca: Sigma - Aldrich.
- Pureza: 96%.
- Peso Molecular: 198.28 g/mol.
- CAS No. 7372 – 88 – 5.
- Punto de ebullición: 298 °C.
- Punto de fusión: 64 – 68 °C.
- Polaridad: esta molécula genera un momento bipolar por los electrones libres del azufre además de la descentralización del grupo metilo respecto a los anillos.

---

➤ **4,6-DIMETIL DIBENZOTIOFENO (4,6-DMDBT, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>S)**



- Marca: Sigma – Aldrich.
- Pureza: 97%.
- Peso Molecular: 212.31 g/mol.
- CAS No. 1207 – 12 – 1.
- Punto de fusión: 153 – 157 °C.
- Polaridad: es una molécula que genera un momento dipolar por los electrones libres del azufre además de la descentralización de sus dos grupos metilo respecto a los anillos.

---

---

## **APÉNDICE B**

### **CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES**

#### **CROMATOGRAFÍA DE GASES**

La cromatografía de gases es una técnica analítica que puede ser utilizada para separar compuestos orgánicos basada en sus volatilidades. También proporciona información cualitativa y cuantitativa de los componentes presentes en una mezcla.

Para analizar la cantidad de compuestos órganoazufrados durante la reacción, se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 series II, provisto con un sistema de inyección automático de muestras y con una columna capilar PONA (goma de metil silicona, 50 m x 0.2 mm x 0.5  $\mu$ m de grosor).

#### **CURVA DE CALIBRACIÓN**

Las curvas de calibración fueron elaboradas y proporcionadas por el UNICAT, departamento de ingeniería química, facultad de química, UNAM. Únicamente se muestran las curvas de calibración para el compuesto DBT, para el 4-MDBT y 4,6-DMDBT las curvas son similares.

Para poder conocer la concentración de DBT y sulfonas de DBT a partir del número de conteos obtenidos en el cromatógrafo, se realizaron tres curvas de calibración:

1) Acetonitrilo con DBT, utilizando concentraciones de 1, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 gramos de DBT por litro de Acetonitrilo,

2) Acetonitrilo con sulfona de DBT, utilizando 1, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 gramos de sulfona de DBT por litro de Acetonitrilo

3) Decano con DBT, utilizando concentraciones de 1, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 gramos de DBT por litro de decano.

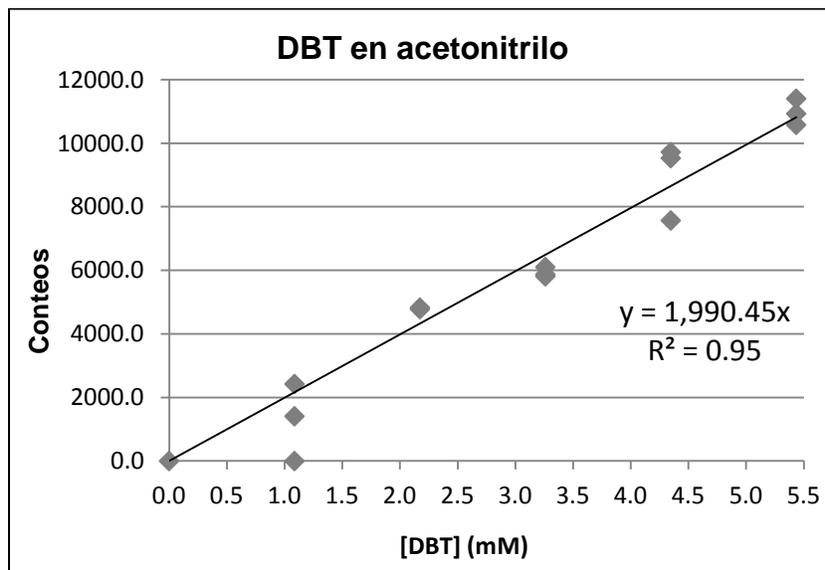
Para cada una de las disoluciones, se realizaron 4 mediciones en el cromatógrafo de gases, y de esta manera, se obtuvieron los siguientes datos:

<i>Disoluciones DBT en acetonitrilo</i>				
Concentración	Concentración	Conteos		
(g/L)	(mmol/L)	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
1	5.435	10580.80	10930.90	11403.20
0.8	4.348	7570.90	9534.02	9724.24
0.6	3.261	5875.91	5814.53	6104.80
0.4	2.174	3707.68	4780.09	4827.81
0.2	1.087	1410.31	2425.21	-----
0	0.000	0.00	0.00	0.00

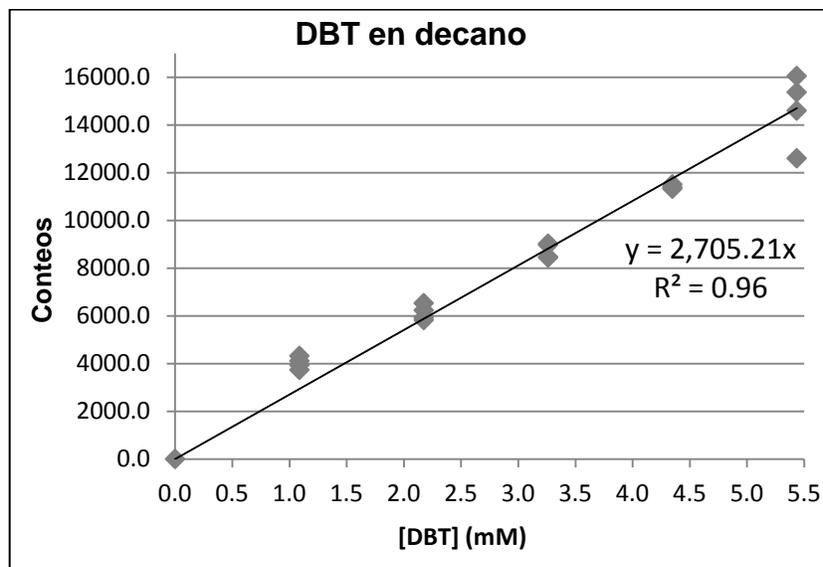
<i>Disoluciones DBT en decano</i>					
Concentración	Concentración	Conteos			
(g/L)	(mmol/L)	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4
1	5.435	15369.30	12600.80	16048.90	14599.20
0.8	4.348	11392.50	9891.09	11509.20	11325.80
0.6	3.261	9022.48	8464.56	8447.37	8974.36
0.4	2.174	5823.04	6234.39	6530.52	5922.43
0.2	1.087	3938.99	4319.90	3734.88	4109.74
0	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00

<i>Disoluciones de sulfona de DBT en acetonitrilo</i>					
Concentración	Concentración	Conteos			
(g/L)	(mmol/L)	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
1	4.630	9617.30	11160.40	10277.30	7979.29
0.8	3.704	7851.12	8057.54	8240.97	6113.72
0.6	2.778	6152.37	6863.56	6718.13	4931.92
0.4	1.852	4990.53	5735.05	5408.61	2915.38
0.2	0.926	2201.66	2607.72	1840.46	1424.79
0	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00

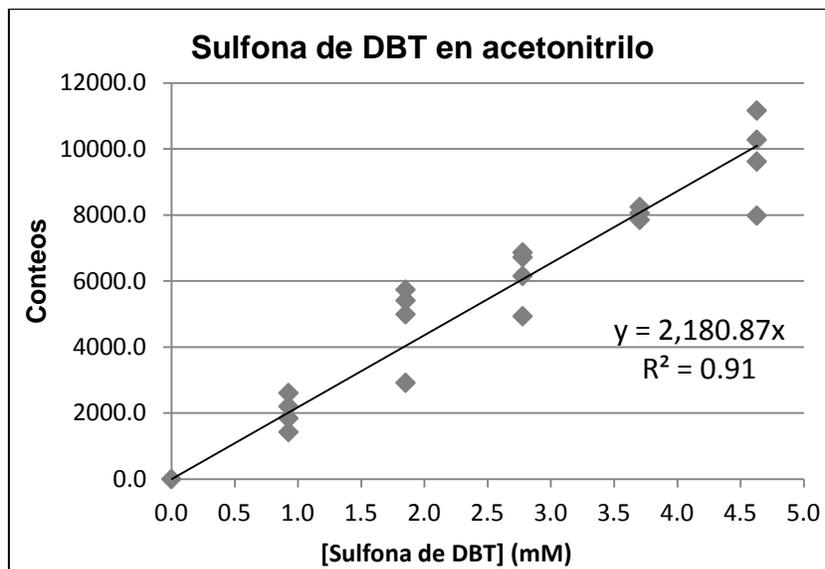
A partir de estos datos, se realizó un análisis previo utilizando coeficientes de desprecio reportados para un 90% de confianza, de acuerdo al número de datos experimentales obtenidos, para determinar si era factible el desprecio de algunos datos experimentales. Una vez realizado lo anterior, se obtuvieron las siguientes gráficas de calibración:



Curva de calibración para las disoluciones de DBT en acetonitrilo. Nota: Se despreció un punto para  $C=2.17$  mM.



Curva de calibración para las disoluciones de DBT en decano. Nota: Se despreció un punto para  $C=4.34$  mM.



Curva de calibración para las disoluciones de sulfona de DBT en acetonitrilo. Nota: Se despreció un punto para  $C=3.7$  mM.

---

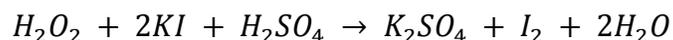
---

## APÉNDICE C

### YODOMETRÍA

La reacción de desulfuración oxidativa ocurre al reaccionar  $H_2O_2$  con los compuestos órganoazufrados que se pretenden remover. Para asegurar que la reacción ocurra se debe tener como reactivo en exceso al  $H_2O_2$ , para poder mantener una relación de O/S cercana a 6 durante el transcurso de la reacción es necesario valorar la cantidad de  $H_2O_2$  al tiempo de 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción.

La cantidad de  $H_2O_2$  se puede determinar por medio de yodometría, en este método analítico una solución en exceso de yoduro de potasio reacciona con el agente oxidante en medio ácido [15]:



En la reacción anterior se produce yodo, el cual es valorado con tiosulfato de sodio. En la siguiente reacción se muestra la relación entre el  $I_2$  con  $Na_2S_2O_3$  en medio ácido.



Para esta reacción se dispone del almidón como indicador reversible y sensible, el yodo con el almidón forma un complejo de color azul, el cual cambia de color azul a incoloro en la reacción. [16]

La cantidad de  $H_2O_2$  se obtiene de forma indirecta, conociendo el volumen gastado de tiosulfato de sodio y su concentración, se determina la cantidad de  $I_2$  formado al reaccionar KI con  $H_2O_2$ , en las reacciones anteriores tenemos que al conocer los moles formados de  $I_2$  podemos conocer los moles de  $H_2O_2$ , de esta forma conocemos la cantidad de agente oxidante en la reacción de ODS al tiempo de 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción.

#### SOLUCIONES EMPLEADAS EN LA YODOMETRÍA

**$H_2SO_4$ :** Se prepara una solución de ácido sulfúrico con una relación 1:20 v/v utilizada como medio ácido.

**KI:** Se prepara una solución con concentración de 0.24 M, esta solución se encuentra en exceso para asegurar que el  $H_2O_2$  reaccione por completo.

---

---

**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Para el análisis yodométrico se prepara una solución de 0.013M. Las soluciones estándares de tiosulfato, por otro lado, no son estables a pH ácido. La mejor estabilidad se da a pH 9-10. Para mantener el pH en un valor óptimo se añade 0.1 g de carbonato de sodio por litro de disolución. El oxígeno y el bióxido de carbono pueden ocasionar la descomposición del tiosulfato, por lo que es necesario preparar esta solución con agua destilada recién hervida para así eliminar estos gases disueltos. Después de ser preparada se debe guardar en la oscuridad y se debe valorar cada mes para verificar su concentración.

**Almidón:** Se usa almidón como indicador en los análisis yodométricos, el almidón soluble forma un complejo de color azul con el yodo. Se debe añadir cuando ha reaccionado la mayor parte del yodo para que el color azul desaparezca al final de la titulación.

Para preparar la solución de almidón se disuelve 0.1g de almidón en 50 ml de agua hirviendo, la solución se deja en ebullición por algunos minutos y después se deja enfriar para almacenar.

**Molibdato de amonio:** Se utiliza para catalizar la reacción, se prepara una solución al 20% p/v.

#### **PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA YODOMETRÍA.**

1. Colocar en un matraz 20 ml solución ácida, 2.5 ml de yoduro de potasio y agregar de 2 a 3 gotas de molibdato de amonio.
2. Tomar una alícuota de 0.5 ml de la fase disolvente del sistema de reacción y agregar al matraz previamente preparado.
4. Valorar con la solución de tiosulfato de sodio.
3. Si existe yodo presente la solución cambiara de color café a amarillo durante la valoración; cuando el color sea amarillo pálido se deberá agregar el almidón (2 ml). La valoración continúa hasta que la coloración de la solución desaparezca. En caso de no tener peróxido de hidrógeno presente la solución se mantendrá incolora y se debe agregar 0.5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al reactor.