



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL EFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES PARA
LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA**

TESIS

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

PRESENTA

Jesús Vladimir Ahedo Sánchez

MÉXICO, D.F.

2015





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Luis Cedeño Caero

VOCAL: Profesor: Rogelio Cuevas García

SECRETARIO: Profesor: Rodolfo Ruíz Trejo

1er. SUPLENTE: Profesora: Aida Gutiérrez Alejandre

2° SUPLENTE: Profesor: José Gabriel Téllez Romero

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT, LABORATORIO 225,
EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Luis Cedeño Caero

SUSTENTANTE:

JESÚS VLADIMIR AHEDO SÁNCHEZ

Índice:

Tabla de contenido

Capítulo I: Introducción	1
Capítulo II: Antecedentes	4
2.1 - Panorama de los combustibles fósiles	4
2.2 - Emisiones de automotores vehiculares	6
2.3 - Óxidos de Azufre	6
2.4 - Metodos de desulfuración de combustibles: hidrodesulfuración	7
2.5 - Desulfuración oxidativa (ODS)	9
2.6 - Recuperación de sulfonas	12
2.7 - El carbón activado	13
2.8 - Llantas usadas como material precursor para carbón activado	14
2.9 - Activación del carbón	16
2.10 - Adsorción en sólidos mesoporosos	18
2.11 - La fisisorción de nitrógeno (BET)	21
2.12 - Soportes	23
2.12.1 - Soportes carbonosos	24
2.13 - Catalizadores de compuestos metálicos sobre carbón	25
2.14 - Objetivos	27
2.14.1 Objetivos generales	27
2.14.2 Objetivos particulares	27
Capítulo III: Metodología Experimental	28
3.1 - Activación física	28
3.2 – Activación química	28
3.3 – Preparación de catalizadores	30
3.4 – Caracterización de catalizadores	33

3.4.1 – Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	33
3.4.2 – Reducción a temperatura programada (TPR)	33
3.4.3 – Propiedades texturales (método BET)	33
3.5 – Pruebas de ODS	34
Capítulo IV: Resultados y discusión	36
4.1 – Caracterización de los materiales precursores:.....	36
4.2 – Activación física	38
4.3 – Activación química	43
4.4 – Caracterización de catalizadores y pruebas ODS	63
Conclusiones	82
Referencias	86
Ápndice	91

Capítulo I

Introducción

Comúnmente el carbón activado es un producto obtenido a partir del carbón amorfo, el cual se ha sometido a un tratamiento de activación con el fin de incrementar su área superficial hasta 1500 metros cuadrados por gramo de carbón. Este carbón puede obtenerse de diversas materias primas orgánicas, sin embargo, cada vez se proponen nuevos materiales para desarrollar carbón activado, uno de ellos son los residuos de llantas (neumáticos) usadas. Estos residuos representan un grave problema de contaminación debido a su dificultad para reciclarlos, así que se han propuesto diferentes alternativas para reutilizarlos como precursores de combustibles, usarlos en asfaltos modificados, reciclarlos en productos sencillos, etc. El carbón activado puede llegar a tener muchos usos industriales, varios de ellos basados en su gran área superficial, por ejemplo en varias investigaciones se ha estudiado su uso como soporte catalítico de diversos procesos [Rodríguez-Reinoso, 1988]. La intención de este trabajo es estudiar su uso como soporte de catalizador en un proceso conocido como desulfuración oxidativa (**ODS**).

Actualmente la refinación y uso del petróleo es la principal forma de obtener cantidades energéticas viables para las demandas globales. Al ser una actividad tan importante, se debe de controlar la calidad de los combustibles obtenidos en éstos. El contenido de azufre en los combustibles es uno de los principales aspectos que es regulado, debido a que el alto consumo de combustible provoca una mayor cantidad de emisiones de óxidos de azufre (SO_x), gases responsables de la lluvia ácida, así como de contaminación atmosférica [Babich I.V., 2003].

Hoy en día uno de los procesos más utilizados para la desulfuración del petróleo es la hidrodesulfuración (**HDS**), la cual se lleva a cabo tratando el combustible con

hidrógeno a altas presiones y temperaturas. A pesar de su efectividad, se ha reportado que para esta tecnología existen especies que son difíciles de remover, por lo tanto la conversión de éstas será determinante en el porcentaje de azufre remanente. Es por ello que condiciones más drásticas de temperatura y presión son necesarias para la remoción de estas especies del combustible. Este proceso es conocido como hidrodesulfuración profunda. Sin embargo estas condiciones más severas de tratamiento traen como consecuencia reacciones indeseadas, además de que inversiones muy grandes tienen que ser realizadas en las refinerías para alcanzar las condiciones necesarias que necesita la HDS profunda. Se prevé que dentro de un futuro no muy lejano, el azufre no podrá alcanzar niveles de 5 ppm en el combustible debido a estrictas normas ambientales [Quian, 2008]. Es por ello que se sugieren nuevos procesos que no utilizan hidrógeno como lo son la extracción, precipitación, oxidación o la adsorción para eliminar los compuestos azufrados.

Una de estas técnicas es el proceso llamado oxidesulfuración o desulfuración oxidativa (ODS). Este proceso es considerado como un proceso posterior a la HDS, ya que los compuestos refractarios en la última son altamente reactivos en la ODS.

La ODS consiste en dos etapas: la oxidación de compuestos azufrados para producir sulfóxidos y posteriormente sulfonas, en presencia de un catalizador sólido, para después ser extraídas con un solvente orgánico. El orden de estas etapas (extracción y oxidación) puede cambiar o se pueden llevar a cabo al mismo tiempo. Las condiciones de operación de la ODS requieren temperaturas y presiones bajas, en comparación con la HDS, menos de 120°C y presión atmosférica [Ismagilov y col., 2011].

En este trabajo se realizaron estudios comparando diferentes soportes para el proceso de ODS. Se emplearon catalizadores donde la fase activa que se utilizó fue óxido de vanadio y solo se cambiaba el soporte para evaluar el efecto que éste tenía en los resultados de conversión catalítica (producción de sulfonas). Los

soportes utilizados fueron alúmina, titania y diferentes tipos de carbón activado, uno comercial (Sigma-Aldrich) y otros obtenidos en el laboratorio a partir de dos materiales provenientes de llantas usadas, uno precalcinado a 250°C y el otro fue caucho sin ningún tipo de tratamiento. El concepto de ODS es simplificado en este trabajo ya que se consideró que los compuestos azufrados habían sido extraídos y solamente se buscó oxidar estos compuestos.

En el capítulo II se muestran las causas por las que es necesario contar con combustibles limpios de azufre, así como una descripción del proceso de desulfuración oxidativa y de las simplificaciones que se realizaron en este trabajo. También en este capítulo se muestran generalidades del carbón activado, antecedentes de soportes carbonosos, así como varios métodos para su obtención y análisis textural.

En el capítulo III se presenta la metodología experimental para los experimentos realizados, así como los equipos que se utilizaron para cada proceso. Se describen cinco actividades: activación física del carbón, activación química del carbón, preparación de catalizadores, caracterización de catalizadores y pruebas de actividad en ODS.

En el capítulo IV se presentan todos los resultados de la preparación de los carbones activados (propiedades texturales) y se mencionan cuales de estos representarían una buena opción para ser usados como soporte catalítico. Se muestran también los resultados de la preparación (rendimiento) y caracterización de los catalizadores preparados, además de los resultados de oxidación catalítica de cada uno de ellos.

Finalmente se enuncian las conclusiones observables a partir de los experimentos realizados, así como posibles beneficios a la sociedad. También se muestran algunas recomendaciones para trabajos posteriores en la obtención de carbón activado para su uso como soporte catalítico.

Capítulo II

Antecedentes

En este capítulo se presentan las razones por las que es necesario obtener combustibles con porcentajes casi nulos de azufre, además se exponen las principales afectaciones ambientales que se presentan a raíz del uso de combustibles fósiles. También en este capítulo se mencionan generalidades del proceso más usado para desulfurar los combustibles (HDS), así como de un posible proceso (ODS) que podría acompañar a éste último para lograr una eficacia mayor en la desulfuración del combustible. Se presentan generalidades del carbón activado, de los procesos para obtenerlo, de su posible obtención a partir de llantas usadas y acerca de su posible uso como soporte catalítico.

2.1 - Panorama de los combustibles fósiles

Actualmente el panorama de los combustibles fósiles ha sido debatido por varias razones, principalmente ambientales. El mundo necesitará de energía y han surgido nuevas formas de proveerla, sin embargo, esta demanda es mayúscula y la cantidad de energía producida por estas nuevas formas difícilmente podrá sustituir a los combustibles fósiles. La Agencia Internacional de la Energía pronostica que los combustibles fósiles seguirán predominando mundialmente, pues prevén que la demanda aumentara un 36% entre 2008 y 2035, de cerca de 12,300 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) a más de 16,700 Mtep, es decir, un 1.2% anual en promedio [International Energy Agency]. Por ello es imperativo poner atención a la calidad de los combustibles fósiles que se obtendrán en un futuro.

El azufre es un compuesto presente en el crudo. Su eliminación del crudo se ha convertido en un problema debido a las regulaciones mundiales en las que se

establecen cada vez menores cantidades de azufre en los combustibles. También porque que cada vez el contenido de azufre en el crudo es mayor. En las dos décadas pasadas los contenidos promedio de azufre en los crudos refinados en Estados Unidos incrementaron 265 ppm por año, mientras que los grados API de éstos descendieron 0.16° API por año, a pesar de ello el total de crudo refinado aumentó de 12.47 millones de barriles por día en 1981 a 15.13 en el 2001 [Song y col., 2003]. El petróleo mexicano difícilmente será excluido de este fenómeno de pérdida de calidad, ya que los requerimientos energéticos serán cubiertos mediante petróleos más pesados y con mayores contenidos de azufre. Estos combustibles al ser quemados generan emisiones contaminantes sumamente agresivas al ambiente [Pulido R., 1995]. La calidad en el crudo mexicano se puede observar en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Reservas mexicanas de crudo [Cedeño Caero, 2013].

Reserva	Gravedad (°API)	Contenido de azufre (% en peso)
Olmeca	38	0.9
Istmo	33	1.4
Maya	22	3.6
Ku-Maloob-Zaap	12	5

Dada esta información, el mundo seguirá necesitando combustibles, y éstos tienen que ser cada vez más limpios y regulados. México no ha pasado esto por alto y existen normas que regulan las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental [NOM-086-SEMARNAT-2006].

El azufre es un compuesto que se debe de regular en su contenido dentro de los combustibles, ya que este representa la mayor fuente de contaminación ambiental debido a las emisiones de óxidos de azufre (SOx). En México los niveles máximos de azufre permitidos por esta norma son de 30 ppm para gasolina y de 15 ppm para diesel.

2.2 - Emisiones de automotores vehiculares

La contaminación vehicular se distingue de otras fuentes de contaminación en que las emisiones de contaminantes se liberan en la inmediata cercanía de las personas expuestas. Por ejemplo, los vehículos son 300 veces más efectivos en contribuir a la exposición humana a los contaminantes que las emisiones de algunas chimeneas [Colville y col., 2001]. Las áreas urbanas y sus alrededores son seriamente afectadas por la contaminación vehicular, con impactos en la salud humana y por daños ambientales sobre diferentes materiales.

Además de los impactos locales, el transporte es una fuente muy importante y creciente de gases de efecto invernadero responsables del calentamiento global.

2.3 - Óxidos de Azufre.

Los óxidos de azufre, emitidos principalmente como dióxido de azufre (SO_2), se forman por la oxidación de azufre presente en el combustible durante su combustión. Normalmente cerca del 100% del contenido de azufre en el combustible se emitirá como SO_2 . En el mundo industrializado las fuentes de transporte tienden a ganar una mayor proporción del total de las emisiones [Colville y col., 2001].

En tanto que el petróleo crudo puede tener relativamente un elevado contenido de azufre, la fracción empleada en los combustibles vehiculares contiene un menor porcentaje de azufre, ya que el proceso de refinación elimina una porción significativa. Sin embargo, los combustibles de vehículos pesados y maquinaria estacionaria (diesel) frecuentemente tienen un contenido de azufre mucho mayor. En los últimos 10 años las regulaciones en los países industrializados han comenzado a reducir significativamente los niveles permitidos de azufre en todo tipo de combustible del sector transporte.

Una fracción del SO_2 en la corriente de escape del diesel puede ser oxidada para formar el trióxido de azufre (SO_3). El SO_3 reacciona fácilmente con el agua para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4) y sulfatos en forma de partículas. El SO_2 también puede ser oxidado en la atmósfera para formar SO_3 por reacción con otros componentes de una atmósfera urbana contaminada. Algunos modelos han estimado que en Estados Unidos más del 12% del SO_2 emitido en zonas urbanas se convierte en partículas de sulfatos en la atmósfera [Darlington y col., 1999]. La formación secundaria de partículas significa que los vehículos que usan gasolina y diesel pueden ser responsables hasta en ocho veces más de las emisiones primarias (que emiten directamente) por las partículas de sulfato presentes en la atmósfera. Las partículas de emisiones primarias son las que normalmente se toman en cuenta en los inventarios de emisiones.

El dióxido de azufre es un irritante respiratorio que puede agravar las condiciones cardiopulmonares y contribuir a enfermedades respiratorias. El ácido sulfúrico formado a partir de SO_2 es una especie crítica en la formación de la lluvia ácida. Esta lluvia contribuye al daño de ecosistemas acidificando el suelo de estos, dañando estructuras, destruyendo la pintura de los automóviles, etc. [Zhao y col., 2007].

2.4 - Métodos de desulfuración de combustibles.

Actualmente el proceso de **hidrodesulfuración** (HDS) es el proceso predominante para la eliminación de azufre, donde a una elevada temperatura se hace reaccionar a las fracciones de petróleo con H_2 , así se convierten los compuestos azufrados en sulfuro de hidrógeno (H_2S). El proceso convencional de HDS es usualmente llevado a cabo con catalizadores que contienen sulfuros de Co-Mo o Ni-Mo soportados en alúmina.

Compuestos azufrados son usualmente encontrados en todas las fracciones de la destilación del crudo. Las fracciones con un punto de ebullición más alto (pesadas)

En la figura 2.1 se aprecian los niveles de efectividad del proceso de HDS, antes y después de él, además se puede comparar con la HDS profunda, (la HDS profunda consta de condiciones de proceso más severas para alcanzar niveles más altos de eliminación de azufre). Se observa que los compuestos más difíciles de remover son aquellos que tienen un anillo aromático en su estructura como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

A pesar de que la HDS remueve bastantes compuestos azufrados, es necesaria una HDS profunda para cumplir con los niveles de ultra bajo azufre demandados en las normas ambientales, esto representa que las condiciones de la HDS tendrían que ser más severas para lograr este cometido. Sin embargo estas condiciones pueden conducir a reacciones indeseadas, por ejemplo cuando la corriente de gasolina es tratada a una presión mayor, el número de octano disminuye. También una temperatura mayor implica la formación de coque y con éste se origina una desactivación de los catalizadores de HDS. Además las condiciones de la HDS profunda pueden ser limitadas dependiendo de cada unidad de tratamiento [Babich, 2003].

Por estos motivos es necesario perfeccionar esta técnica con catalizadores avanzados, o incluir nuevos métodos para obtener niveles de azufre deseados. Uno de ellos es el proceso de desulfuración oxidativa (ODS).

2.5 - Desulfuración oxidativa (ODS)

El proceso consiste en la oxidación selectiva de compuestos azufrados heterocíclicos de las fracciones de diesel, mediante la presencia de agentes oxidantes para producir sulfóxidos y sulfonas (figura 2.2), con su posterior recuperación mediante procesos como extracción con un solvente polar, adsorción, destilación o descomposición térmica. Las condiciones de este proceso son normalmente a presión atmosférica y temperaturas menores

a 120°C, lo que representa una ventaja respecto a condiciones de operación, comparadas con las condiciones de HDS.

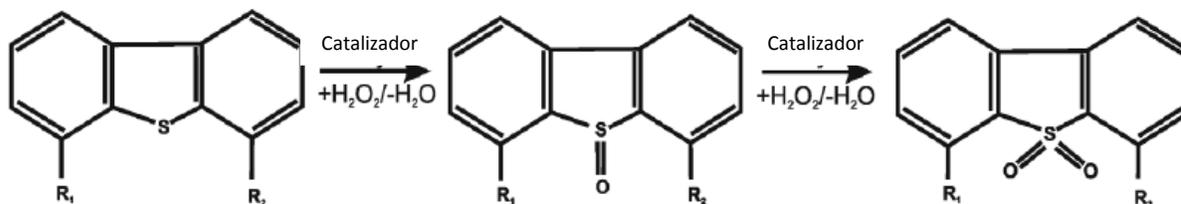


Figura 2.2. Esquema simplificado de la reacción de desulfuración oxidativa [Ismagilov y col., 2011].

La ODS tiene ventajas sobre la HDS que la constituye como un posible proceso complementario de ésta, ya que los compuestos menos reactivos de la HDS, como los dibenzotiofenos sustituidos, son altamente reactivos en este proceso debido a la alta densidad electrónica en el átomo de azufre. Aunque las reactividades para este proceso cambian con el agente oxidante y el catalizador [Otsuki y col., 2000].

El proceso de ODS puede realizarse en una o dos etapas, si se realiza en dos etapas puede llevarse a cabo la reacción de oxidación y después la remoción de los productos oxidados. Sin embargo en la mayoría de los casos el proceso de oxidación y extracción ocurre simultáneamente (una etapa) en un sistema de 3 fases (L-L-S), donde los compuestos de azufre se extraen y se oxidan en la fase disolvente de acuerdo a la figura 2.3.

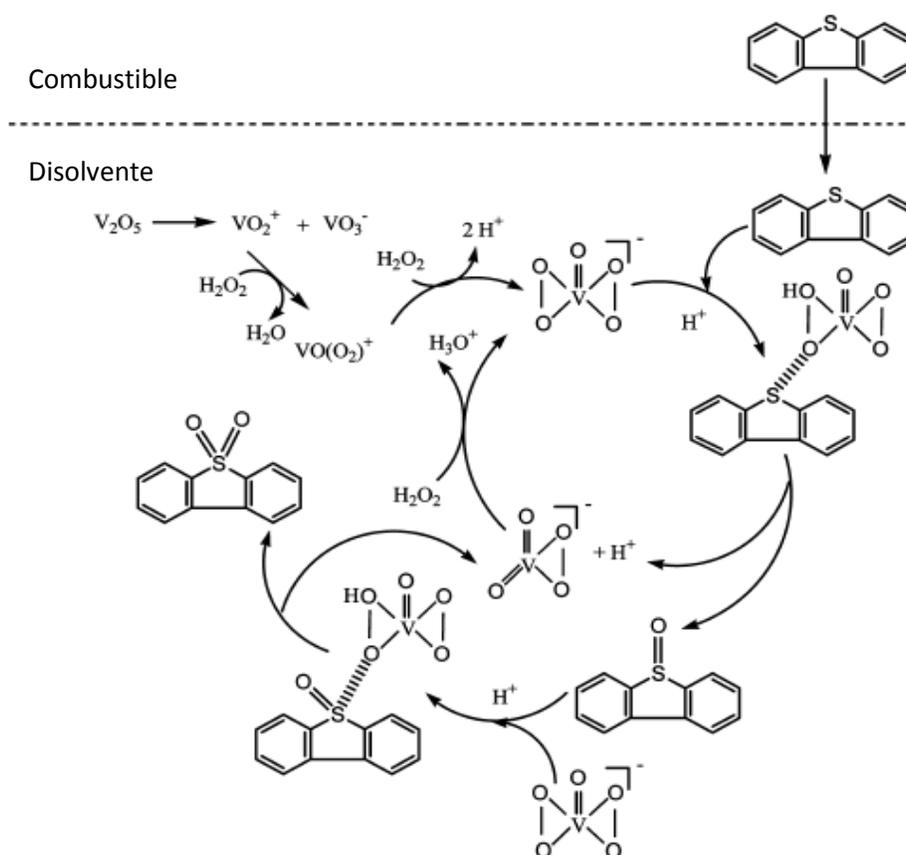


Figura 2.3. Mecanismo propuesto para la ODS de DBT utilizando como catalizador V_2O_5 - H_2O_2 , en un líquido iónico. [Xu y col., 2009].

En la figura 2.3, la fase activa (V_2O_5) se oxida en $VO(O_2)^+$ y $VO(O_2)_2^-$ en presencia de H_2O_2 . Durante la reacción el compuesto $VO(O_2)_2^-$ es la especie activa que le transfiere el átomo de oxígeno al compuesto de azufre, oxidándolo a sulfóxido para después oxidarlo en sulfona. En este sistema, debido al exceso de H_2O_2 , el compuesto de $VO(O_2)_2^-$ puede ser regenerado, formando así un sistema cerrado. Este es un mecanismo de 3 fases (L-L-S), donde de la fase combustible es extraído el DBT a una fase disolvente, en presencia de un catalizador sólido.

Actualmente existen varios estudios donde se han tratado de optimizar las condiciones y las variables en este proceso, tales como el agente oxidante, el

disolvente de extracción o los catalizadores con los que se llevan a cabo las oxidaciones. Los agentes oxidantes que se utilizan en la ODS son peróxido de hidrógeno, perácidos, hidroperóxidos, óxidos de nitrógeno, oxígeno u ozono [Murata y col., 2004; Moreau y col., 1997]. El proceso de oxidación se lleva a cabo en la presencia de catalizadores homogéneos como ácido acético, ácido fórmico u otros ácidos orgánicos, y heterogéneos como óxidos de V, W, Mo, Mn, Co y Fe soportados en alúmina, sílice, titania o zirconia. [Rang y col., 2006; Cedeño y col., 2008].

2.6 - Recuperación de sulfonas

Las propiedades químicas de las sulfonas son considerablemente diferentes de sus precursores y dada su alta solubilidad en compuestos polares, se pueden remover fácilmente mediante extracción o adsorción. Este proceso se lleva a cabo prácticamente a condiciones ambientales y presenta ventajas económicas [Cedeño y col., 2005].

Actualmente existen patentes para la recuperación de sulfonas del proceso de ODS. Una de ellas propone la remoción de sulfonas mediante adsorbentes mesoporosos de sílice, con una distribución de poro muy estrecha, diseñada especialmente para la remoción selectiva de sulfonas de los combustibles oxidados, donde estas sulfonas estaban presentes debido a la conversión de organoazufrados (Patente de Estados Unidos 8562821B2).

Las sulfonas pueden ser usadas como intermediarias en la síntesis de moléculas orgánicas más complejas. También se usan como precursores para la preparación de agentes tensoactivos e inclusive se usan como material en desarrollo de agentes plastificantes [Oldenhove y col., 1999]. Existen patentes que también proponen usos para las sulfonas como protectores de película de pintura o microbicidas (Patente de Estados Unidos 3,901,935).

2.7 - El carbón activado

El carbón activado es un término general que denomina a toda una gama de productos derivados de materiales carbonosos. Es un material que tiene un área superficial excepcionalmente alta. Es un producto obtenido a partir de carbón amorfo, el cual se ha sometido a un tratamiento de activación con el fin de incrementar su área superficial hasta 300 veces debido a la formación de poros, pudiendo alcanzar una área de 1200 -1500 m²/g de carbón.

El carbón activado se obtiene por carbonización y activación de diferentes materiales, especialmente de origen vegetal (orgánicos), con el fin de obtener un alto grado de porosidad. La elevada superficie facilita la adsorción física de gases y de sustancias dispersas en líquidos. Las propiedades de cada carbón activado son otorgadas por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción del mismo.

En la actualidad, el carbón activado es utilizado para remover color, olor y sabor de una infinidad de productos, por lo cual lo puede encontrar en aplicaciones tan sencillas como peceras o filtros para refrigerador, hasta en complejos sistemas industriales como modernas plantas de tratamiento de aguas residuales.

La composición química del carbón activado es aproximadamente un 75-87% de carbono, 1-18% de cenizas (inorgánicos), 3-10% de oxígeno y 4-8% de hidrógeno, claro que cambiará dependiendo de cada material precursor que se utilice, así como del tipo de activación y la duración de este proceso [Juma y col., 2006].

El carbón activado puede contener sustancias minerales en cantidades que fluctúan entre el 1 y el 18% y que básicamente son sílice, aluminio, hierro, azufre, metales alcalinos y alcalinotérreos [Rodríguez-Reinoso, 1986].

2.8 - Llantas usadas como material precursor para carbón activado.

El manejo y el control de los residuos sólidos es cada vez más difícil debido a que se producen en gran cantidad. Entre estos materiales se encuentran las llantas usadas. Según la EPA, al fin del 2003, sólo los Estados Unidos generaron aproximadamente 290 millones de llantas usadas, mientras que la SEMARNAT estima que en México 40 millones de llantas son generadas anualmente [EPA, 2010]. Millones de estos residuos terminan en tiraderos clandestinos donde estos residuos se acumulan. Estos tiraderos representan un problema de salud pública, ya que representan un foco de infección debido a la proliferación de plagas de animales nocivos, tales como mosquitos que pueden transmitir enfermedades como dengue y malaria, entre otras. Estos tiraderos representan también un riesgo latente de problemas de incendio y contaminación de agua, ya que una vez iniciado el fuego en las llantas, éste es difícil de extinguir, y cuando agua es usada para intentar apagar este tipo de incendios, esta se contamina, contaminando a su vez el suelo donde se filtra posteriormente. Además la combustión, si no es llevada a cabo de una manera controlada, puede emitir gases tóxicos a la atmósfera como ácido nítrico y sulfúrico, que irritan la piel, los ojos y membranas mucosas.

De acuerdo a la EPA, en el 2003 se consumieron 223 millones de llantas de las 290 producidas de la siguiente manera:

- 130 millones (44.7%) fueron usadas como combustible.
- 56 millones (19.4%) fueron recicladas y usadas en proyectos de ingeniería civil.
- 18 millones (7.8%) fueron tratadas y convertidas en diferentes productos.
- 12 millones (4.3%) fueron tratadas y usadas en asfalto modificado a partir de este material.
- 9 millones (3.1%) fueron exportadas (las llantas exportadas generalmente terminan en la frontera con México).

- 6.5 millones (2.0%) fueron recicladas en productos sencillos
- 3 millones (1.7%) fueron usadas en otros rubros

El alto contenido volátil de carbón y su poder calorífico (33-35 MJ/kg) hacen a las llantas usadas un material apto para recuperar energía, debido a esto, la pirolisis (que consiste en la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno) de estos compuestos ofrece un método ecológicamente atractivo para descomponer una variedad de residuos, incluidas las llantas. En este proceso la materia orgánica volátil de la llanta (alrededor del 60%) es descompuesta en líquidos y gases de un bajo peso molecular que pueden ser usados como combustibles.

Los productos de la pirolisis son residuos sólidos (30-40%), residuos líquidos (40-60%) y gases (5-20%). Estos residuos sólidos pueden ser usados como carbón activado. Los residuos líquidos consisten en una compleja mezcla de componentes orgánicos, a pesar de esto, estos residuos pueden ser usados como fuente de algunos productos químicos. La fracción gaseosa está compuesta de gases como H₂, H₂S, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, etc. Esta fracción gaseosa puede ser usada como combustible en este mismo proceso [Juma y col., 2006]. En la tabla 3.1 se mencionan algunas reacciones involucradas en la pirolisis de una llanta.

Tabla 3.1 Reacciones químicas llevadas a cabo a lo largo de la carbonización. [https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/jaimefa/jaimecuevas/clase8.pdf].

Temperatura (Rango °C)	Reacción química
100-120	Deshidratación
250	Desoxigenación y desulfuración, disociación molecular de agua y CO ₂ . Comienza la liberación de sulfuro de hidrógeno
340	Rotura de enlaces en compuestos alifáticos, comienza la liberación de metano y otros compuestos alifáticos ligeros.

Temperatura (rango °C)	Reacción química
400	Roturas de enlaces C-O y C-N
400-600	Generación de aceites y alquitranes. Carbonización de baja temperatura
600	Generación de hidrocarburos gaseosos de cadena corta e hidrocarburos aromáticos (derivados del benceno)
>600	Generación de compuestos aromáticos volátiles

Estudios han demostrado que con una pirólisis controlada se pueden obtener productos como carbón activado y estos carbones han tenido usos tales como adsorbente de fenoles, p-clorofenoles, butano, gas natural y metales [Mui y col., 2004].

La composición química de la llanta involucra la presencia de diferentes materiales y su estructura física compacta dificulta el desarrollo de la porosidad del carbón. En consecuencia, las llantas deben ser activadas utilizando temperaturas superiores a 750° C y tiempos de activación superiores a 2 horas en una atmósfera de CO₂, este proceso es llamado activación física. También existe la activación química, la cual utiliza soluciones de ácido fosfórico o de hidróxido de potasio como agentes activantes [Cantillo y col., 2011].

2.9 - Activación del carbón

El proceso de carbonización se lleva a cabo en atmósfera de CO₂, durante este proceso se eliminan compuestos volátiles contenidos en este precursor, aumentando el contenido en carbono. La activación puede efectuarse por tratamiento con un gas o vapor oxidante (CO₂ o H₂O) a temperatura elevada (activación física) o mediante la introducción de un agente activante como H₃PO₄

en el material original y posterior tratamiento térmico en atmósfera inerte (activación química).

Durante la activación se quema algo de carbón para dar una estructura porosa más desarrollada, esta estructura dependerá del material precursor y del tiempo de activación. Los tiempos cortos sólo gasifican pequeñas porciones del material y el porcentaje de carbón disminuye. Una diferencia entre los dos métodos de activación, por activación física o por activación química, es que los agentes activantes gaseosos operan desde fuera hacia dentro, proporcionando una partícula más activada en la parte externa. Esta característica se acentúa más en partículas de mayor tamaño. Los carbones activados químicamente ofrecen una estructura mesoporosa más homogénea, debido al método en que se incorporan los agentes activantes [Rodríguez-Reinoso, 1988].

La activación química de carbones se lleva a cabo por impregnación del material precursor con el agente activante por determinado tiempo. El carbón resultante se calienta de 600 a 950°C. Los agentes activantes más comunes son el cloruro de zinc y el ácido fosfórico. En este trabajo se escogió el último para otorgar acidez en el soporte. La activación de materiales carbonosos gasifica principalmente los alquitranes y el material no grafitico, siendo mínimo el ataque al material grafitico. La gasificación abre la estructura interna de las partículas de carbón, proporcionando una estructura porosa con diferentes distribuciones en el tamaño de poros, en función del tratamiento elegido. [Rodríguez-Reinoso, 1988]

La estructura porosa de un carbón activado está formada por un amplio rango de tamaños de poro, aunque se dividen en tres grupos en función de sus dimensiones, de acuerdo a la IUPAC.

- Microporos: menos de 2nm
- Mesoporos: entre 2 y 50 nm
- Macroporos: más de 50 nm

Los macroporos del carbón activado actúan como vías de transporte de las moléculas de reactivos hacia poros más estrechos. Los mesoporos parten de los macroporos, ramificándose a partir de ellos y sirven de camino hacia los microporos. Por último los microporos son los que predominan en un carbón activado comercial, sin embargo existen carbones que han sido preparados con un alto porcentaje de mesoporos [Li y col., 2014].

Complementando la estructura porosa, los carbones activados poseen una química superficial de gran importancia para sus propiedades finales. La capacidad para adsorber está determinada por su estructura porosa pero fuertemente influenciada por la naturaleza de su química superficial. En un carbón activado, la química superficial viene determinada por el orden aleatorio de sus cristales de grafito, estos crean sitios activos (electrones desapareados y valencias no saturadas completamente) que influyen en la capacidad de adsorción. A su vez, los carbones activados poseen en su superficie cantidades apreciables de heteroátomos, como oxígeno, asociados a sitios activos. Los grupos superficiales de oxígeno son los más influyentes en el comportamiento químico de un carbón activado [Rodríguez-Reinoso, 1988].

2.10 - Adsorción en sólidos mesoporosos:

La adsorción ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento o el empobrecimiento de uno o más componentes en una interfase. Cuando un sólido poroso, como por ejemplo un carbón, es expuesto en un recipiente cerrado a un gas con cierta presión, el sólido comienza a adsorber el gas. Este proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido y una disminución de la presión. Esto continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza en un valor p y el peso del sólido alcanza su valor máximo. Entonces a partir de un diferencial de presión, de los volúmenes de la muestra y el recipiente, y utilizando la ley del gas ideal, se puede determinar la cantidad de gas adsorbido.

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y el gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: física y química, las que dan lugar a la fisisorción y a la quimisorción respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo Van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes, de alrededor de -20 kJ/mol para la fisisorción y cerca de -200 kJ/mol para la quimisorción.

La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa m de la muestra, y depende de la temperatura T , la presión p del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Si esto se realiza a una temperatura constante, se puede definir una relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa p/p_0). Esta relación es una isoterma de adsorción. Se pueden encontrar varias isotermas de adsorción para una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad, la mayoría de estas isotermas, pueden ser agrupadas en seis clases (representadas en la figura 2.4), de acuerdo a la IUPAC.

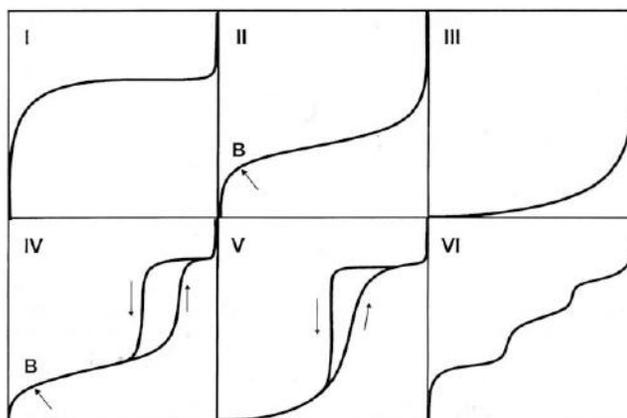


Figura 2.4. Los seis tipos de isotermas, según la clasificación de la IUPAC.

Los seis tipos de isotermas se describen brevemente a continuación:

- Tipo I: Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones.
- Tipo II: Esta clase de isoterma es característica de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.
- Tipo III: Esta isoterma es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es muy común encontrarse este tipo de isothermas.
- Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos.
- Tipo V: Al igual que en la isoterma del tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia de su lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vacío de los poros.
- Tipo VI: También llamada isoterma escalonada es la menos común de todas. Se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato.

Según la geometría del poro puede ocurrir que la condensación capilar se produzca a una presión diferente a la que se produce la evaporación del poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción. Existen diversos factores a los que se debe este fenómeno, como la geometría del poro o debido a un efecto de bloqueo de poro. Así como las isothermas tienen una clasificación según la IUPAC, las histéresis también la tienen y se ilustra en la figura 2.5.

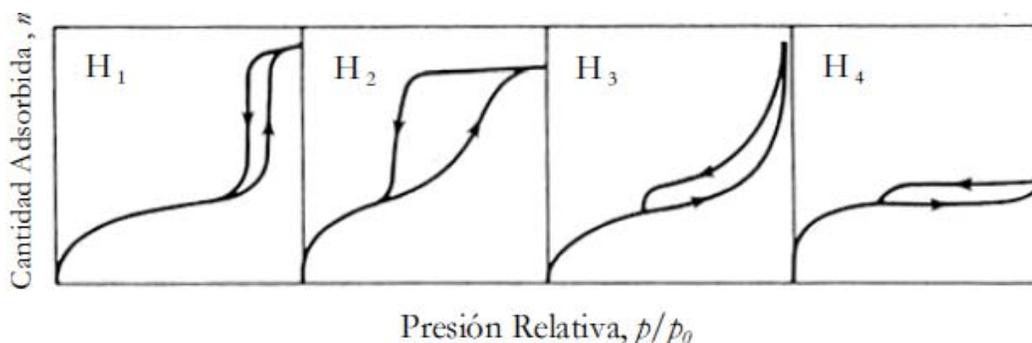


Figura 2.5 Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

De acuerdo a la figura 2.5, la H₁ presenta un ciclo angosto, con sus ramas de desorción y adsorción paralelas entre sí. La tipo H₂ se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho. Cada una de estas histéresis está asociada con una o varias estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H₁ es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, mientras que la mayoría de los óxidos inorgánicos (sílice por ejemplo) producen la tipo H₂, que por cierto, es la más común. Los lazos tipo H₃ se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placas paralelas. La tipo H₄ también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros se encuentra mayoritariamente en el rango de los microporos.

Lo anterior indica que se pueden clasificar los materiales porosos de acuerdo a las isotermas que se obtienen de cada uno. A continuación se muestra la técnica que permite calcular estas isotermas (fisisorción de nitrógeno).

2.11 - La fisisorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaño de poro de catalizadores. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado. Al ponerse en contacto se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las

moléculas en fase gaseosa, este equilibrio depende de la presión del gas y de la temperatura. De la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión, a temperatura constante, se puede construir la isoterma de adsorción.

Para determinar isotermas de adsorción se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello se introduce una cierta cantidad de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio a la presión de equilibrio. Así se construye la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener adsorbidos, esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la teoría desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas. Supone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Además considera que no existen sitios preferenciales de adsorción, es decir todos los sitios tienen la misma energía superficial.

Todos los análisis acerca de la distribución del tamaño de poro se realizaron con el método de distribución de poro por adsorción Barret, Joyner y Helena (BJH). Para el análisis de la distribución de tamaño de poro se pueden usar las dos ramas, adsorción o desorción, matemáticamente el método es perfectamente válido para cualquiera de las dos ramas. El problema de la interpretación de los datos provenientes de los lazos de histéresis es un problema de datos. Durante muchos años fue habitual el uso de la rama de desorción para el cálculo de la distribución de tamaños, pero hoy se sabe que dependiendo del sólido, se puede

tener una distribución alejada de la realidad. Para determinar que rama usar hay que tener presente tres problemas relacionados entre sí:

- Efectos de red (bloqueo de poros).
- Condensación demorada.
- Inestabilidad del condensado por debajo de una cierta presión crítica p/p_0 .

En sistemas en donde estuvieran presentes efectos de bloqueo de poros (la mayoría de los materiales naturales), la distribución de tamaño derivada de la rama de desorción dará una información errónea de la estructura porosa. En síntesis, es preferible la utilización de la rama de adsorción para el cálculo de la distribución de tamaño, a menos que no existan efectos de bloqueo de poro o estos sean despreciables.

2.12 - Soportes

Una de las características más importantes de los catalizadores es la composición química, pero otros factores son de gran importancia también, como los son el área superficial, la estabilidad química y sus propiedades mecánicas.

Las ventajas de utilizar soportes son varias. En el caso de metales soportados se puede obtener una gran área superficial por unidad de peso del metal utilizado, por otra parte, un catalizador soportado proporciona un medio en el que se difunden los reactivos a través de los poros a la fase activa. También puede mejorar la disipación de los calores de reacción, retardando la sinterización de la fase activa y aumentando la resistencia al envenenamiento.

En un principio la única misión de estos materiales era la de soporte físico, sin ninguna intervención en el mecanismo de reacción. Con el tiempo se ha comprobado que además de su misión física, el soporte proporciona una alta área superficial en la que se puede dispersar la fase activa y mejorar la resistencia

mecánica del catalizador. Además el soporte también puede contribuir a la actividad y selectividad catalítica.

La selección del soporte se convierte en un paso vital en el momento de preparar un catalizador heterogéneo, y está determinado por ciertos parámetros como lo son:

- Selectividad: el soporte no debe catalizar reacciones indeseadas, aunque existen ejemplos donde contribuyen favorablemente a la reacción [Thomas J.M., 1999].
- Estabilidad frente a la reacción y condiciones de regeneración: es necesario conocer la reactividad del soporte en las condiciones de reacción y las de su posible regeneración, así como la de posibles interacciones con la fase activa.
- Área superficial y porosidad: se suelen seleccionar soportes con área superficial alta, aunque no siempre es favorable. Estos soportes con área superficial alta pueden influir en la reacción catalítica por participación directa o por efecto de las velocidades de difusión de reactivos y productos durante la reacción.

La estructura porosa del soporte es de gran importancia al introducir la fase activa sobre el mismo, dado que influye en su dispersión sobre la superficie del soporte, y por tanto, en su capacidad catalítica.

2.12.1 Soportes carbonosos:

La utilización del carbón como soporte ocupa una porción pequeña dentro de toda la industria catalítica, sin embargo su utilización ha ido creciendo debido a ventajas que presentan éstos soportes [Kogan y col., 1995].

Algunas ventajas que representa usar soportes carbonosos son las siguientes:

- Presentan gran flexibilidad para el diseño de catalizadores con propiedades específicas. Esto está determinado por su estructura porosa, la cual determina su capacidad de adsorción.
- El carbón es resistente a los medios ácidos o básicos.
- El soporte puede ser preparado desde polvo hasta pellets, favoreciendo el uso de los catalizadores soportados sobre carbón tanto en reactores de lecho fijo como en reactores de lecho fluidizado.
- Los carbones se pueden fabricar con un bajo costo (carbón activado) comparado con los tradicionales soportes como alúmina, sílice o zeolitas.
- Se puede quemar el soporte para recuperar la fase activa, especialmente si esta es cara.

Pese a estas ventajas, los carbones pueden llegar a presentar impurezas inorgánicas, provenientes del material precursor, que pueden influir en el comportamiento del catalizador, ya que pueden producir reacciones no deseadas. Una solución para este problema es lavar los materiales con ácidos (clorhídrico o fluorhídrico) para reducir las impurezas. [Lei y col., 2002]. Otra desventaja que presentan los estos soportes es que solo se pueden usar en reacciones catalíticas donde el carbón no sea reactivo y en condiciones no tan severas, donde el carbón sea estable.

2.13 - Catalizadores de compuestos metálicos sobre carbón:

Duchet y col. (1983) compararon catalizadores de Mo y W soportados sobre carbón, alúmina y sílice para la hidrodesulfuración de tiofeno y obtuvieron mejores actividades por mol de metal en los catalizadores soportados sobre carbón. A menor porcentaje de metal, mayor es la diferencia respecto a la alúmina y sílice, consecuencia de la fuerte interacción de estos soportes con las pequeñas partículas de óxidos metálicos formadas cuando el contenido de metal es bajo.

Las diferentes estructuras de los sulfuros de molibdeno y tungsteno, formados sobre alúmina y sobre carbón, son consecuencia de la fuerte interacción con la alúmina y por pequeñas partículas tridimensionales libres de interacción en el caso del carbón.

Estos resultados pueden extrapolarse a la preparación de catalizadores sulfurados bimetalicos. En el caso de catalizadores Co-Mo sobre alúmina existe una interacción de la fase activa con el soporte, mientras que en el caso del catalizador soportado sobre carbón, el componente Co-Mo tiene una interacción muy débil con el soporte.

Abotsi y Scaroni (1989) concluyeron que los catalizadores soportados en carbón pueden representar ventajas sobre los catalizadores que se usaban en HDS, aunque la influencia de las propiedades de este tipo de soportes (área superficial, estructura porosa, química superficial, etc.) no se ha llegado a establecer de forma clara.

Las desventajas de los soportes carbonosos en este tipo de catalizadores se encuentran en que, al ser microporosos algunos de ellos, ciertas moléculas muy grandes no se pueden difundir a través de los poros, por lo que no pueden reaccionar. Otra desventaja es la poca resistencia mecánica al obtener carbones activados de alta área superficial. Esto se puede evitar utilizando nuevos materiales carbonosos (activados no microporosos). Algunos trabajos han concluido que los materiales mesoporos parecen los más adecuados [Rodríguez-Reinoso, 1992].

Existen casos de catalizadores de vanadio soportados sobre carbón, estos principalmente se han utilizado para la remoción de NO, SO₂ y HCl de gases de incineración. Dentro de estos procesos, los autores destacan una actividad mayor de los catalizadores soportados en carbón sobre aquellos que utilizan alúmina como soporte [Zhu y col., 1999; Hui-Hsin y col., 2003].

2.14 - Objetivos:

Obtener carbón activado mediante diferentes procesos. Evaluar su posible uso como soporte catalítico en el proceso de ODS. Comparar este carbón con otros soportes existentes.

2.14.1 - Objetivos Generales

- Sintetizar y caracterizar un carbón activado utilizando como precursor un carbón proveniente de residuos de llantas usadas.
- Evaluar el comportamiento que este carbón activado tenga al usarlo como soporte catalítico en las pruebas de ODS, utilizando óxidos de vanadio como fase activa.

2.14.2 - Objetivos Particulares

- Obtener un carbón activado con una cantidad mayor de mesoporos que de microporos.
- Obtener un carbón activado con un rendimiento mínimo del 40% a partir del material precursor (caucho).
- Comparar la actividad catalítica en ODS de VOx sobre diferentes soportes, entre ellos el carbón activado sintetizado y uno comercial (Sigma-Aldrich).

Capítulo III

Metodología experimental

En esta sección se presenta la metodología empleada para realizar cada parte de la investigación. Dentro de este proyecto se pueden distinguir cinco metodologías de procedimientos experimentales: activación física (carbonización) y química del carbón, preparación de catalizadores, caracterización de éstos y pruebas de actividad catalítica en ODS de compuestos dibenzotiofénicos.

3.1- Activación física:

La activación física se realizó en un equipo de reducción a temperatura programada (TPR) donde la muestra se llevó a diferentes temperaturas finales (donde permaneció durante dos horas a esa temperatura), con diferentes rampas de calentamiento y con distintos gases acarreadores (CO_2 y N_2) con un flujo fijo de $28.5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Después de cada proceso se midió el área BET y el volumen de poro de cada carbón mediante fisisorción de N_2 .

El equipo consta de un reactor de cuarzo en forma de U, un detector de conductividad térmica y un equipo de calentamiento.

Cabe destacar que existen preparaciones donde este proceso es único, es decir, solo se realizó activación física, pero también existen preparaciones donde este proceso físico es complemento de la activación química (3.2).

3.2- Activación química:

Para este procedimiento se dispuso de un prelavado que constaba de una solución de H_3PO_4 . La primera prueba se realizó con un porcentaje de 60% peso

ácido/carbón, por ejemplo, la muestra inicial de carbón fue de 2 gramos, entonces se añadieron 1.2 gramos de ácido fosfórico. Las demás pruebas se realizaron con una relación del 180%.

El equipo es un rotavapor que mantenía agitada la solución del carbón con el ácido, esta solución se encontraba en un matraz bola de 500 mL. El matraz estaba en un baño de aceite que debía permanecer a 120°C por 48 horas [Cantillo y col., 2011]. Una vez cumplidas las 48 horas, la muestra se llevó al equipo de reducción a temperatura programada (TPR), que es la segunda parte de esta activación, donde se realizó el mismo proceso descrito en el punto 3.1. La tercera parte consistía en un lavado con ácido. Se escogió lavar el carbón resultante con una solución de HCl 2M con un tiempo de agitación de 6 horas [Lei y col., 2002], con la finalidad de remover los componentes inorgánicos remanentes en el carbón. Se consideró que estaba lavado cuando el agua procedente del enjuague tenía el mismo pH que el agua destilada utilizada. La última parte consistió en secar este carbón por 24 horas a 105°C.

En la parte experimental se pueden distinguir tres series de preparaciones de carbones activados, teniendo como diferencia los materiales precursores. La primera se realizó a partir de un carbón precalcinado a 250°C. La segunda se hizo con caucho sin ningún tratamiento previo como precursor. La tercera fue hecha con las mejores condiciones que se concluyeron necesarias para obtener las mejores propiedades texturales, esto con la finalidad de obtener el carbón que se utilizó como soporte catalítico para las pruebas de ODS. Las condiciones para esta tercera preparación son mencionadas en la parte de discusión de resultados referente a esta preparación. La tercera preparación se realizó con el carbón precalcinado a 250°C. En estas tres series de preparaciones se utilizaron ambos métodos de activación, ya sea solo activación física o activación química con complemento del proceso físico (todas las activaciones químicas utilizaron este complemento). En la sección de resultados se indica por cual método de activación fue preparada cada muestra.

La nomenclatura para nombrar a los carbones preparados consta de números, de acuerdo a la serie de preparación en que fueron obtenidos, y del orden en el que se obtuvieron. En la primera preparación se obtuvieron catorce carbones, y se nombraron asignándoles un número del 1 al 14. A algunas muestras se les realizó el lavado con HCl, y para distinguir esta muestra lavada se le agrega una "L", por ejemplo se tiene la muestra 14 y 14L. En la segunda preparación se obtuvieron tres carbones nombrándolos 21, 22 y 23, mientras que en la tercera preparación se obtuvieron dos carbones que se nombraron 31 y 32. Todos los carbones de la segunda y tercera preparación fueron lavados. En total se obtuvieron diecinueve carbones, de los cuales se lavaron ocho. De todos estos carbones solo se utilizaron 31L y 32L para la preparación de catalizadores.

3.3- Preparación de catalizadores

El método de preparación por impregnación, es uno de los más utilizados para la preparación de catalizadores. Para catalizadores de vanadio soportados sobre carbón se sugiere este método [Zhu y col., 1999; Hui-Hsin y col., 2003]. La metodología es la siguiente:

- 1) Se prepara una solución con la fase precursora, de acuerdo al contenido de fase activa que se quiera depositar en el soporte. Se utilizó como sal precursora metavanadato de amonio (NH_4VO_3), Como esta sal es poco soluble en agua se disolvió en una solución de ácido oxálico 2M.
- 2) Se pone en contacto esta solución con el soporte catalítico por 24 horas (tiempo de maduración). Como el método de impregnación es volumen de poro, la cantidad de solución es la calculada para no tener un exceso y que el soporte quede totalmente en contacto con ella.
- 3) Después del tiempo de maduración, el catalizador es secado por 24 horas a 120°C , esto para eliminar cualquier exceso de solución.
- 4) Por último, el catalizador es llevado a temperatura de 400°C por dos horas en un ambiente dinámico o estático (mufla con atmósfera controlada o con

simple aire) para obtener el óxido del metal de transición correspondiente (etapa de calcinación).

Se realizaron dos tipos de calcinaciones, dinámica y estática. Para la primera se utilizó un equipo que constaba de un reactor de cuarzo en forma de U con flujo continuo de N₂, con una rampa de calentamiento de 5 °F/min desde temperatura ambiente hasta 400°C, permaneciendo a esta temperatura durante dos horas. Para la segunda se utilizó una mufla convencional, sin atmósfera controlada, con una rampa de calentamiento de 5 °F/min desde temperatura ambiente hasta 400° C, permaneciendo a esta temperatura por dos horas.

Los distintos soportes que se utilizaron en este trabajo, se mencionan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Soportes utilizados en el trabajo.

Soporte	Área (m ² /g)
Carbón Sigma Aldrich	1050
Carbón Llanta 31L*	84
Carbón Llanta 32L*	216
Alúmina (Polvo)	207
Titania	96

*Estos carbones fueron obtenidos por el precursor de llanta.

Debido a la cantidad de carbón obtenida a partir de la llanta (relativamente poca), se propuso estudiar la preparación a partir de un carbón activado Sigma-Aldrich (carbón comercial) con el fin de observar variables importantes en la preparación de catalizadores y no cometer errores. El método de preparación que se propuso a partir de lo observado con el carbón comercial se repitió con los catalizadores que utilizaban soportes convencionales como alúmina o titania.

En el caso del carbón se debe poner especial atención en el último paso de elaboración del catalizador (calcinación), debido a que si la calcinación no se realiza de la manera adecuada, se puede llegar a perder bastante masa de

carbón, por lo que el catalizador no estaría soportado, solo sería fase activa (en este caso V_2O_5) con trazas de carbón.

Se obtuvieron once catalizadores de la siguiente forma:

- V_1/CN_2 : Catalizador preparado con 5% en peso de vanadio elemental, utilizando carbón sigma como soporte y calcinado en un ambiente dinámico (atmósfera de N_2).
- V_1/C : Catalizador preparado con 5% en peso de vanadio elemental, utilizando carbón sigma como soporte y calcinado en mufla convencional.
- V_2/C : Catalizador impregnado con una solución existente de la cual se desconocía su contenido de vanadio, utilizando carbón sigma como soporte y calcinado en mufla convencional.
- V_5/C_{31L} : Catalizador preparado con 5% en peso de vanadio elemental, utilizando al carbón 31L como soporte y calcinado en un ambiente dinámico (atmósfera de N_2). A partir de este catalizador todos los demás fueron calcinados de igual manera, en ambiente dinámico.
- V_5/C_{32L} : Catalizador preparado con 5% en peso de vanadio elemental, utilizando al carbón 32L como soporte.
- V_5/C_{sig} : Catalizador preparado con 5% en peso de vanadio elemental, utilizando al carbón sigma como soporte. Este catalizador es igual a V_1/CN_2 pero se decidió repetir la preparación para verificar los resultados obtenidos.
- V_7/C_{sig} : Catalizador preparado con 7% en peso de vanadio elemental, utilizando al carbón sigma como soporte.
- V_{10}/C_{sig} : Catalizador preparado con 10% en peso de vanadio elemental, utilizando al carbón sigma como soporte.
- V_{15}/C_{sig} : Catalizador preparado con 15% en peso de vanadio elemental, utilizando al carbón sigma como soporte.
- V_5/Ti : Catalizador preparado con 5% en peso de vanadio elemental, utilizando titania como soporte.

- V_6/Al : Catalizador preparado con 6% en peso de vanadio elemental, utilizando alúmina como soporte. Este catalizador había sido preparado anteriormente para otros estudios, sin embargo se decidió utilizarlo, pues se creía que una unidad de porcentaje mayor no afectaría significativamente las comparaciones con los otros soportes.

Estos once catalizadores se dividieron en dos series, A y B, de acuerdo al orden en que se prepararon. La serie A consta de tres catalizadores (V_1/CN_2 , V_1/C y V_2/C), esta serie se preparó para observar detalles en la preparación de catalizadores con soportes carbonosos. La serie B consta de los demás.

3.4.- Caracterización de catalizadores

3.4.1- Análisis elemental por SEM - EDX

La composición elemental de los catalizadores fue determinada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio JEOL JSM-5900 LV equipado con un sistema de análisis elemental de energía dispersiva de rayos-X (EDX).

3.4.2 – Reducción a temperatura programada (TPR)

Este equipo consta de un reactor de cuarzo en forma de U, un detector de conductividad térmica y un equipo de calentamiento. Una vez que la muestra por analizar se encuentra en el reactor, se hace pasar por éste una mezcla de H_2/Ar (70% H_2 V/V) a un flujo constante de $26\text{ cm}^3/\text{min}$, después es calentado desde temperatura ambiente hasta 900°C con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Este sistema permite caracterizar el sistema catalítico por medio de una reducción para conocer el grado de interacción de la fase activa con el soporte.

3.4.3 – Propiedades texturales (método BET).

De acuerdo a lo mencionado en el capítulo II, se realizaron estudios para medir el área superficial, volumen de poro y distribución de poros de los carbones

obtenidos mediante fisiorción de nitrógeno. Para esto se utilizó un equipo analizador de área Gemini VII 2390 de la marca Micrometrics.

3.5.- Pruebas de ODS

En las pruebas catalíticas de ODS se simplificó el concepto de ODS, ya que se omitió el proceso de extracción, y solo se simuló el proceso de oxidación, suponiendo que se había realizado anteriormente el proceso de extracción de las especies azufradas a la fase disolvente.

Para llevar a cabo las pruebas se utilizó un reactor intermitente (250 mL), un termopar, una chaqueta con agua a 60°C, un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores. En cada corrida se introdujo 50 mL de una mezcla reactiva de DBT's (1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1 g de 4,6-DMDBT en un litro de acetonitrilo), también se agrega 0.5 mL del agente oxidante, H₂O₂ (30% V/V), y 0.1g de catalizador. La reacción comienza cuando se agrega el agente oxidante. El agente oxidante se vuelve a agregar cuando la relación molar O/S se encontraba debajo de 6, esto para asegurar la presencia del agente oxidante. La relación estequiométrica O/S es de 2. La relación O/S fue determinada mediante yodometría. El reactor cuenta con agitación constante a 750 rpm.

El avance de reacción se siguió tomando muestras a 15, 30, 60 y 90 minutos, estas muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases, el cual mostraba cantidades presentes de azufrados y sulfonas. Este cromatógrafo de gases (GC-FID) es de la marca HP, modelo 5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP 7673 y con una columna PONA (Goma de Metil Silicona, 50m x 0.2mm x 0.5 µm de espesor de película) de 50 m. Los productos de reacción y reactivos fueron identificados por su tiempo de retención y

corroborados en un GC con detector PFPD (Varian CP-3800) y con un espectrofotómetro de masas (GC-MS, HP G/1800B).

El criterio para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores es la producción de sulfonas. Como se conoce la cantidad inicial de cada compuesto azufrado de la mezcla reactiva y la cantidad de sulfona en cualquier tiempo (t), se puede calcular el porcentaje de sulfona producida.

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

Capítulo IV

Resultados y discusión

En este capítulo se consideran tres series de preparaciones de carbón activado: la primera que incluye activaciones físicas y químicas a partir de caucho precalcinado a 250°C (C4P), la segunda que se realizó a partir de caucho sin ninguna clase de tratamiento (caucho) y la tercera fue realizada con las condiciones que se consideraron óptimas para la obtención de una cantidad considerable de carbón con determinadas propiedades texturales. El carbón obtenido se caracterizó y dos catalizadores se prepararon con carbones de la tercera serie, esto para evaluar la utilidad del carbón como soporte catalítico. Para esto se realizaron pruebas de ODS y se compararon los resultados con los obtenidos por otros óxidos de metales usados como soportes en este proceso (alúmina y titanía).

4.1- Caracterización de los materiales precursores

Se realizaron pruebas de caracterización a dos materiales precursores: caucho sin ningún tipo de modificación (caucho) y caucho precalcinado a 250°C (C4P). Se realizó un estudio para medir el área de cada material, se obtuvieron micrográficas correspondientes a cada uno (figura 4.1), así como análisis elemental para conocer los elementos contenidos en cada muestra (gráficas 4.1 y 4.2).

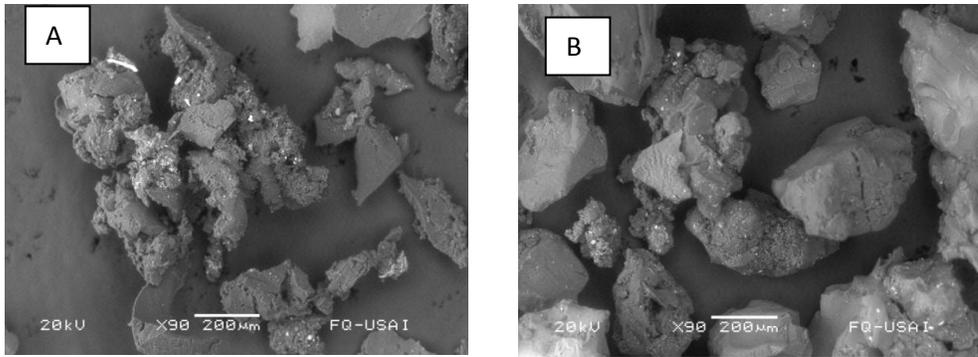
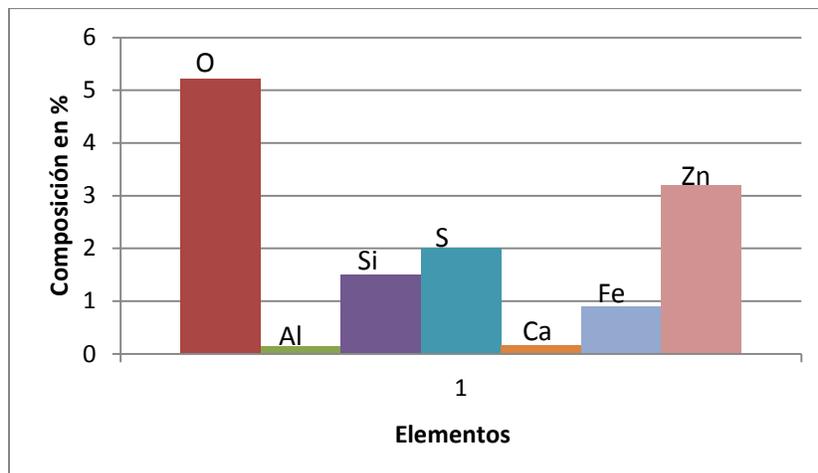
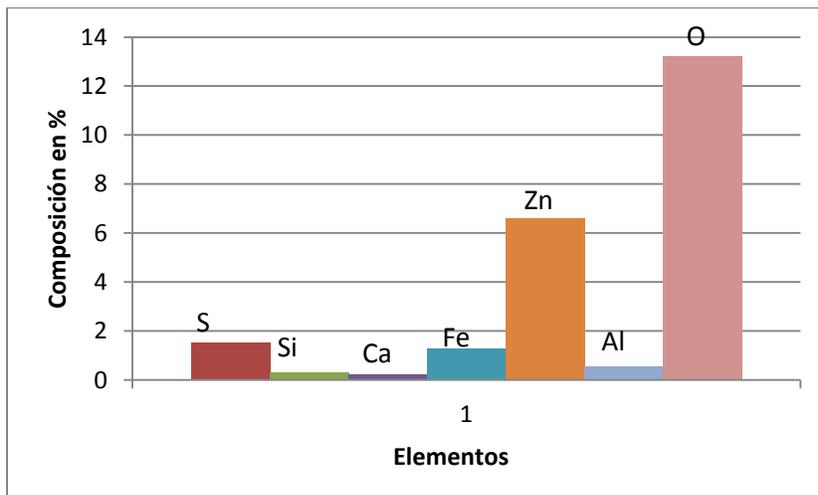


Figura 4.1. Micrografía SEM con aumento de 90 veces de: A (caucho) y B (C4P).



Gráfica 4.1. Elementos presentes en la muestra de caucho



Gráfica 4.2. Elementos presentes en la muestra de C4P

En la figura 4.1, observando la morfología del carbón A (caucho), se notan algunas partes brillantes, correspondientes quizá a compuestos inorgánicos o a otras impurezas. En la micrografía del compuesto B se observa que estas partes brillantes disminuyen, además de que se nota un poco más homogéneo el sistema. Se realizó un estudio de medición de área y el resultado es de $0.43 \text{ m}^2/\text{g}$ y de $0.68 \text{ m}^2/\text{g}$ para el caucho y C4P respectivamente.

En las gráficas 4.1 y 4.2 se exhibe la composición de estas muestras, donde el Zn es el compuesto inorgánico más abundante. Una cantidad apreciable de oxígeno está contenido en las muestras. Obviamente el porcentaje restante es el que corresponde al carbón en ambas muestras.

Se observa en la gráfica 4.2 que aumenta el porcentaje de los elementos en comparación a la gráfica 4.1, debido a que el porcentaje de carbón disminuye en C4P. Entonces la temperatura de 250°C parece ser suficiente para volatilizar parte de este carbón.

A partir de estos dos materiales se realizaron las activaciones físicas y químicas.

4.2- Activación física

Las condiciones para la activación física correspondiente a la primera etapa, son mostradas en la Tabla 4.1. Se exhibe el peso inicial y final de las muestras en los tratamientos, la rampa de calentamiento, la temperatura que alcanzó y el número de calcinaciones (algunas muestras se calcinaron nuevamente después de haber terminado el tratamiento, esto se hizo sin desmontar el equipo, solo se dio tiempo de que se enfriara gradualmente hasta llegar a la temperatura ambiente para volver a calentar). Los resultados de esta etapa como son el volumen de microporo, el área del microporo y mesoporo, así como su rendimiento se muestran en la tabla 4.2. Cabe destacar que se presta atención al área mesoporosa y rendimiento como principales resultados a tomar en cuenta en las muestras.

En la tabla 4.1 todas las muestras fueron calcinadas por dos horas en una atmósfera de CO₂. Para las demás activaciones, sean físicas o químicas, se incluirán las condiciones y los resultados en un formato parecido al de las tablas 4.1 y 4.2.

Tabla 4.1. Condiciones de la activación física (como único tratamiento)

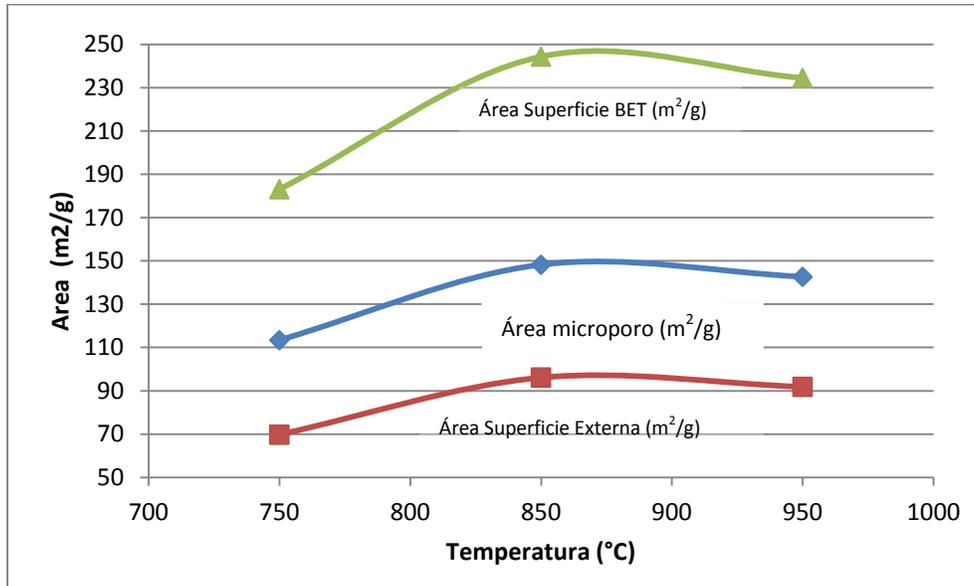
Muestra	Temperatura (°C)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Rampa de Calentamiento (°C/min)	No. Calcinationes
1	850	2	0.818	10	1
2	850	0.5	0.088	10	2
3	950	2	0.322	10	1
5	750	2	0.58	10	1
6	750	2	*	10	2
7	750	*	0.263	10	2
8	850	2	0.394	5	1
9	850	0.461	0.247	5	2

*De la muestra 7 no se registró un peso inicial, ya que enseguida de la primer calcinación (muestra 6), la segunda calcinación se llevó a cabo sin pesar el resultante del primer tratamiento. Es por ello que el rendimiento de las muestras 6 y 7 no pudo ser obtenido.

Tabla 4.2. Resultados de la activación física (como único tratamiento)

Muestra	Volumen Microporo (cm ³ /g)	Área Microporo (m ² /g)	Área Mesoporo (m ² /g)	Área Superficie BET (m ² /g)	Rendimiento (%)
1	0.07	148	96	244	40.88
2	0.09	195	191	387	17.6
3	0.07	142	91	234	16.1
5	0.05	113	69	183	29
6	0.07	148	99	247	-
7	0.05	98	57	155	-
8	0.09	189	125	315	19.68
9	0.09	192	165	357	53.62

A partir de los resultados de la tabla 4.2, se realizaron algunos análisis simples de los efectos que tienen las variables que se modificaron: la temperatura final en la gráfica 4.3, el número de calcinaciones en la gráfica 4.4 y la rampa de calentamiento en la gráfica 4.5.

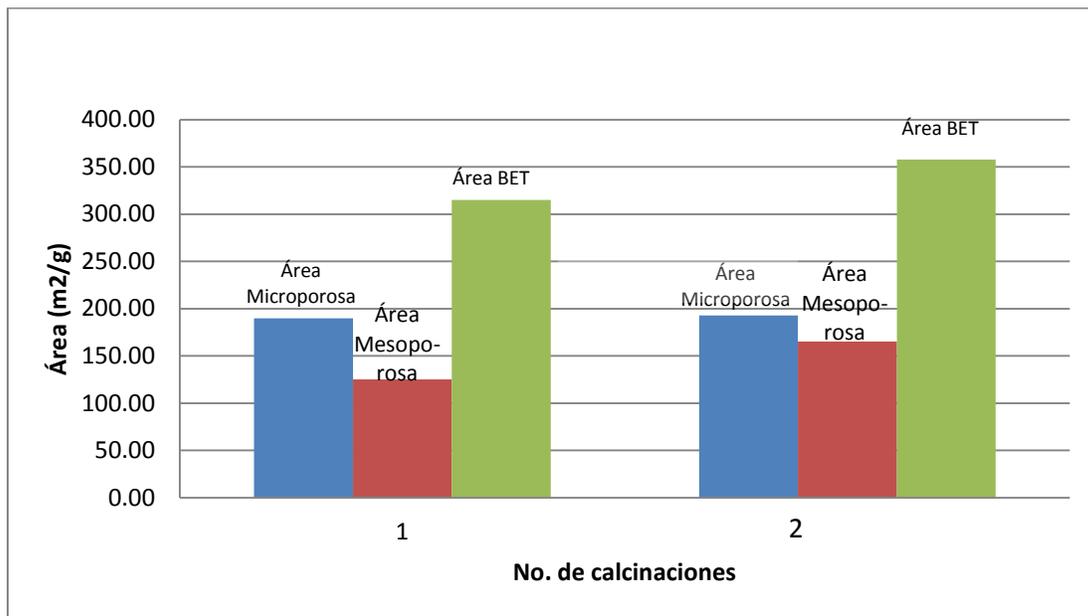


Gráfica 4.3. Efecto de la temperatura en el área

En la grafica 4.3, se compararon las muestras 1,3 y 5 para analizar el efecto de la temperatura final, pues estas muestras son muy parecidas, excepto en el valor de su temperatura final. Al comparar las temperaturas de 750 y 850, se observa que en esta última hay un aumento en el área al aumentar la temperatura. Se podría pensar entonces que al aumentar la temperatura habrá un incremento de área, pues se eliminarían compuestos que impiden una correcta activación. Fue por esto que se llevó una muestra a la temperatura de 950, sin embargo el área decrece. Pero a esta temperatura la activación del carbón se ve desfavorecida, puesto que el carbón se empieza a descomponer. Esto se comprobó al verificar los rendimientos de cada activación pues el rendimiento de la muestra de 950°C fue el menor comparado con los rendimientos de las otras dos muestras.

El mismo efecto se registra con en el volumen de microporo, se obtiene un mayor volumen a la temperatura de calcinación de 850°C.

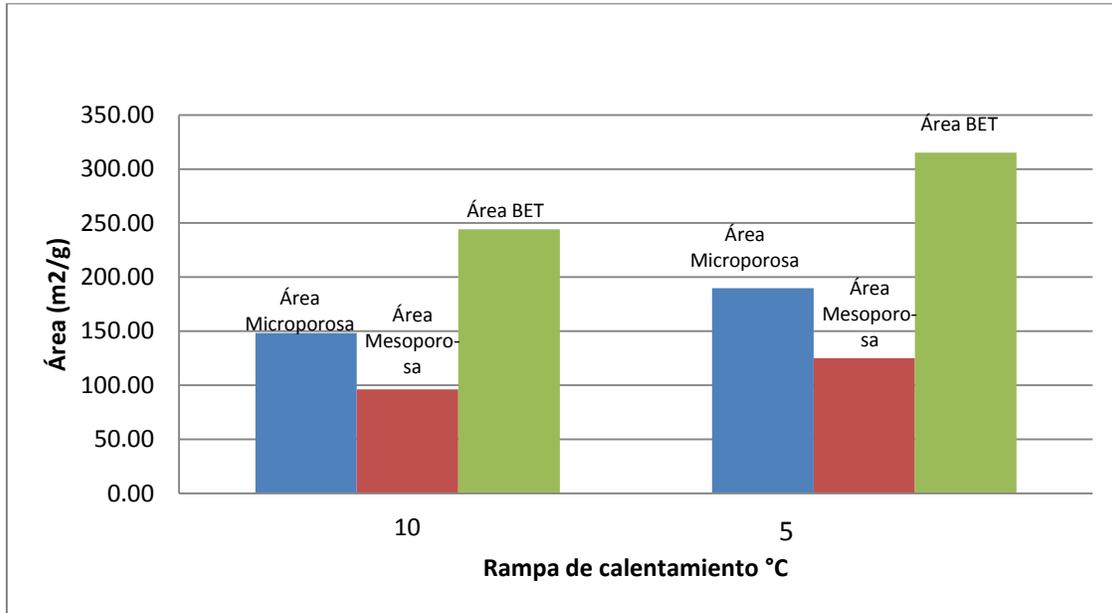
Ahora la otra variable que se puede analizar es el número de calcinaciones manteniendo las demás variables constantes. Para ejemplificar se tomó el caso de la temperatura de calcinación a 850°C (muestras 8 y 9) en la gráfica 4.4.



Gráfica 4.4. Efecto del número de calcinaciones en el área a 850°C

De acuerdo a la gráfica 4.4 las propiedades texturales aumentan de la muestra 8 a la 9, tanto el volumen de microporo, como el área, esto se debe a que si han quedado impurezas o restos de materiales orgánicos que impiden una activación de manera adecuada, en la segunda calcinación se eliminan. En la gráfica 4.4 se aprecia que aumentando el número de calcinaciones, el área aumenta, sin embargo no lo hace de una manera muy significativa, y considerando los gastos que supondría una segunda calcinación, se propuso realizar solo una calcinación en adelante.

También se realizó un análisis de la rampa de calentamiento en la gráfica 4.5.



Gráfica 4.5. Efecto de la rampa de calentamiento.

En la gráfica 4.5 se tomaron las muestras 1 y 8 para hacer el análisis, donde a diferencia de la rampa de calentamiento, las demás variables tienen los mismos valores para estas dos muestras. Se observa en la gráfica 4.5 que el área BET aumenta un valor considerable (71 metros), por lo que se consideró utilizar la rampa de 5 °C/min para las posteriores activaciones (segunda y tercera serie de preparaciones, pero para las restantes de esta primera preparación se trabajó con 10 °C/min para poder realizar comparaciones con más muestras). De acuerdo a la tabla 4.2 las propiedades texturales aumentan (volumen microporo y área porosa) con una rampa de calentamiento menor debido a la condición más suave de calentamiento, que facilita la remoción de impurezas y desarrolla mejores propiedades texturales.

4.2- Activación Química:

Las condiciones de las activaciones químicas se muestran en la tabla 4.3 mientras que los resultados se exhiben en la tabla 4.4. Cabe destacar que en la tabla 4.2 se omiten datos de variables que fueron las mismas para todas esas muestras, como el tiempo de contacto con la solución ácida (48 horas), la rampa de calentamiento de 10 °C/min y un tiempo de calcinación de dos horas.

Tabla 4.3. Condiciones experimentales de activación química de la primer etapa.

No. Muestra	Solución H ₃ PO ₄ (%)	Temperatura (°C)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Atmósfera	Rendimiento
10	60	750	1.7745	0.5881	CO ₂	33.14
11	60	500	1.7787	0.51	CO ₂	28.67
12*	60	750	0.7	0.4918	CO ₂	70.25
13	180	750	1.4207	0.6179	CO ₂	43.49
14	180	750	1.4277	0.5626	N ₂	39.40

*Muestra 12 es el conglomerado de las muestras 11 y 10 que no estaban en el fondo del reactor, sino que formaban un tapón en las paredes. Estos conglomerados se juntaron y se hicieron las pruebas correspondientes como muestra 12.

Tabla 4.4. Resultados experimentales de activación química de la primer etapa antes del lavado con HCL.

No. Muestra	Volumen Microporo (cm ³ /g)	Área Microporo (m ² /g)	Área Mesoporosa (m ² /g)	Área Superficie BET (m ² /g)	Área Microporosa (%)	Área Mesoporosa (%)
10	0.003	7	20	28	27	72
11	0.000068	0.34	6	7	4	95
12	0.02	55	142	197	27	72
13	0.05	110	172	282	39	60
14	0.01	23	20	44	53	46

Se pensó que después de las 48 horas de contacto con la solución al 60% de ácido, se tendría un mejor resultado comparado con la activación física, por el hecho de que el tiempo de contacto supondría una pre-activación de la materia prima [Cantillo y col., 2011]. Para comparar la activación química y física, se tomó la muestra 10 de la tabla 4.4 y la muestra 5 de la tabla 4.2, que están a las mismas condiciones, solo con la excepción del tratamiento con la solución ácida, y se comparó su área. De la muestra 5 se obtiene un área BET de $183 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que en la muestra 10 se obtuvo $28 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo al comparar con la muestra 13, esta aumenta a $282 \text{ m}^2/\text{g}$, y la única diferencia entre la muestra 13 y 10 es la cantidad de ácido en el pretratamiento.

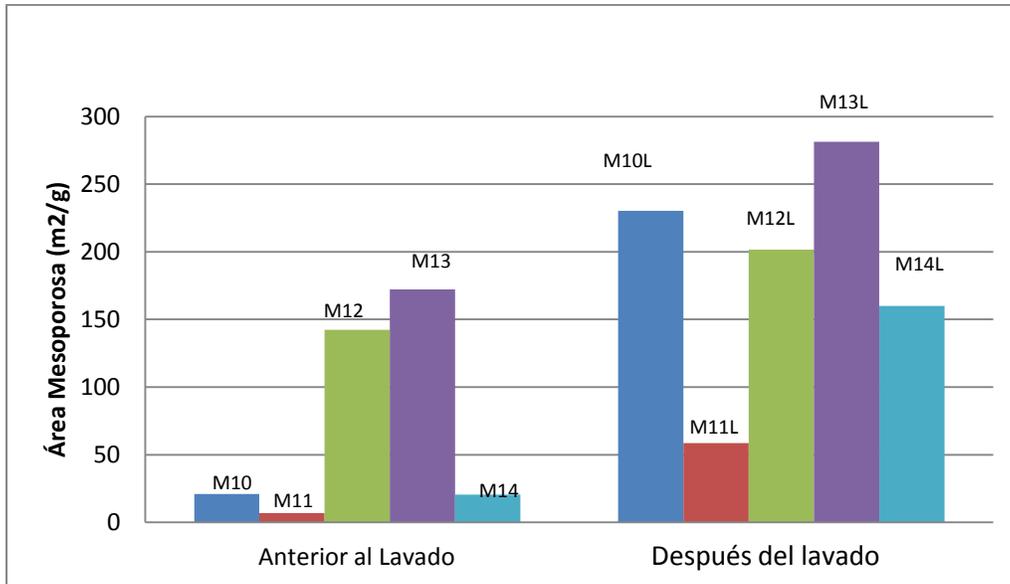
Las muestras 13 y 14 también se compararon con el propósito de apreciar que atmósfera proporcionaba mejores resultados en esta parte física de la activación. Los resultados indican que la muestra calcinada en atmósfera de N_2 obtuvo un área menor que la muestra calcinada en atmósfera de CO_2 . Entonces una atmósfera oxidante resulta mejor que una atmósfera inerte si se pretende obtener áreas mayores, al menos para este material precursor (C4P). El volumen de microporo también es menor con la atmósfera inerte que con la oxidante. Como en las otras muestras, habría que desarrollar las isoterms de adsorción-desorción y observar la distribución de los tamaños de poro para realizar un mejor análisis.

Todas las muestras de la tabla 4.4 fueron lavadas con HCl y sus propiedades texturales se exhiben en la tabla 4.5.

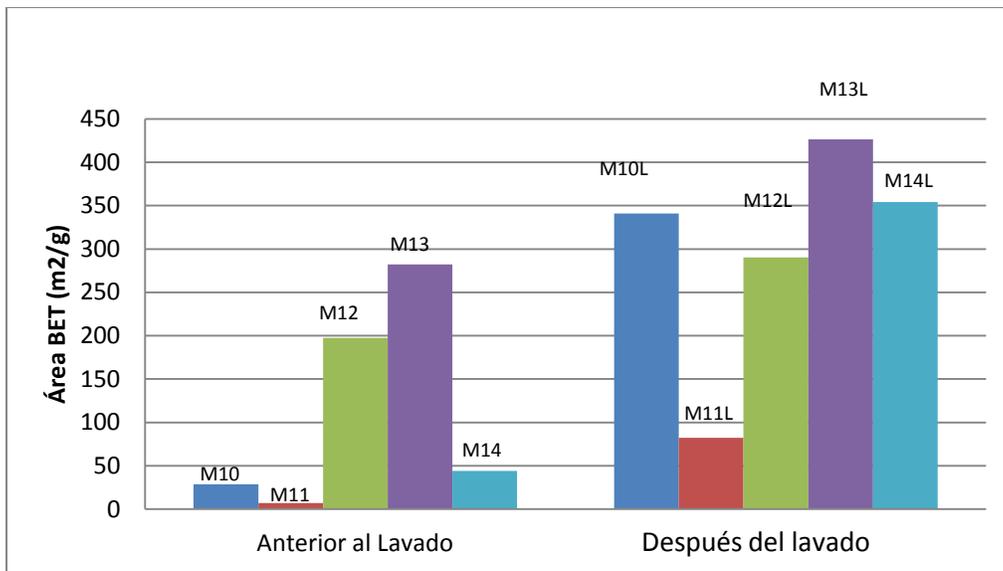
Tabla 4.5 Resultados activación química después del lavado con HCl

No. Muestra	Volumen Microporo (cm^3/g)	Área Microporo (m^2/g)	Área Mesoporosa (m^2/g)	Área Superficie BET (m^2/g)	Área Micoporosa (%)	Área Mesoporosa (%)
10L	0.047	110	230	341	32	67
11L	0.01	23	58	82	29	70
12L	0.038	88	201	290	30	69
13L	0.064	145	281	426	34	65
14L	0.088	194	160	354	54	45

En la tabla 4.5 se agrega una letra “L” al final del numero de muestra para indicar que han sido lavadas. Con los resultados de la tabla 4.5 se observa claramente un aumento en las propiedades texturales debido al lavado. Se muestra la gráfica 4.5 donde se compara el área mesoporosa de las muestras antes y después del lavado, mientras que en la gráfica 4.6 se compara el área BET.



Gráfica 4.5. Área mesoporosa antes y después del lavado.



Gráfica 4.6. Área BET antes y después del lavado.

Al observar los resultados de las gráficas 4.5 y 4.6, se aprecia claramente la influencia del lavado en el aumento del área. La literatura sugiere que se debe realizar el lavado para eliminar impurezas inorgánicas [Lei y col., 2002] y formar la estructura porosa adecuada.

Un análisis de microscopia de barrido se realizó a las muestras 13 y 14 (figura 4.2), así como a sus muestras lavadas (figura 4.3).

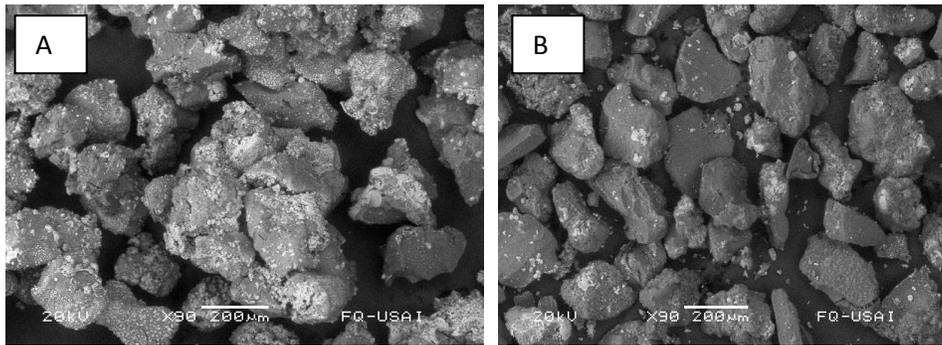


Figura 4.2. Micrografía SEM con aumento de 90 veces de: A) la muestra 13 y B) la muestra 13 lavada

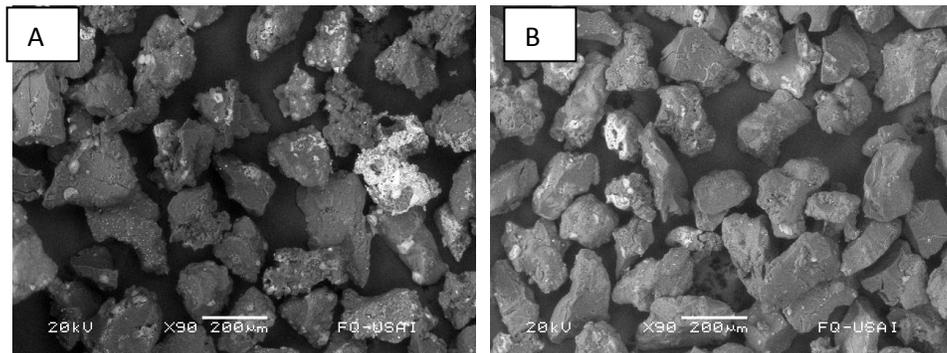
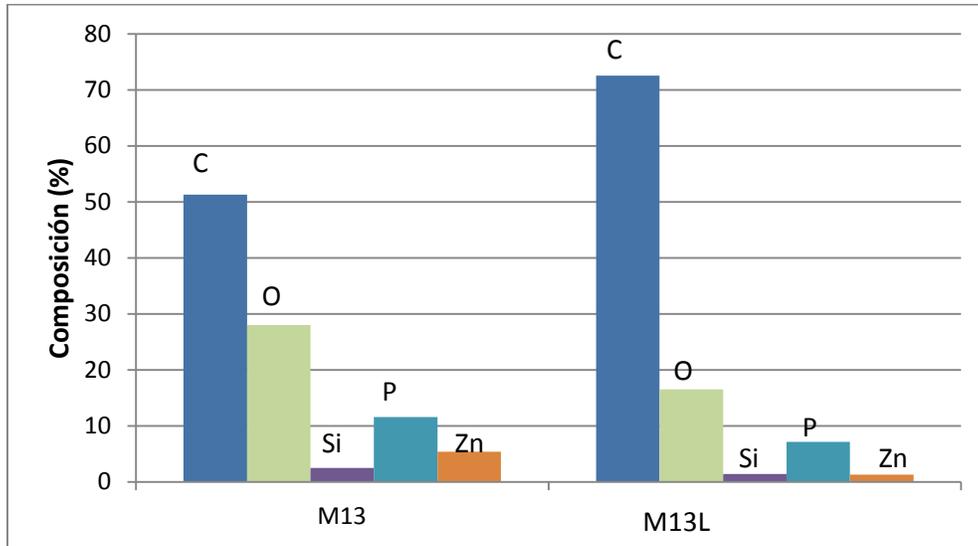


Figura 4.3. Micrografía SEM con aumento de 90 veces de: A) la muestra 14 y B) la muestra 14 lavada.

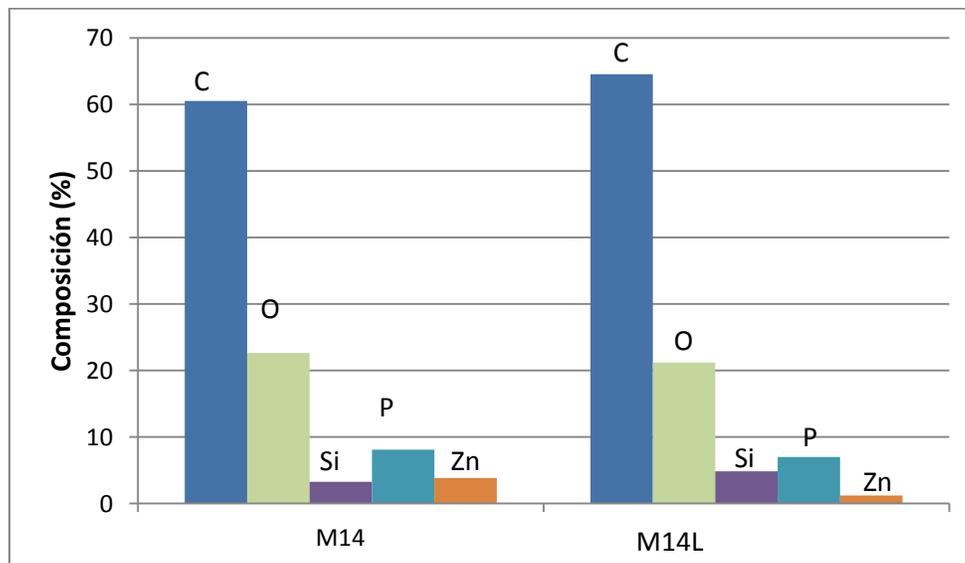
En las figuras 4.2 y 4.3 se obtienen en las muestras lavadas una superficie más homogénea sin los compuestos blancos que se observan en las muestras sin lavar. De acuerdo a los resultados de área, al eliminar este compuesto blanco, se

favorece la porosidad y aumenta el área. Muy posiblemente se trate de remanentes inorgánicos presentes en las muestras.

También se realizó un análisis elemental de las muestras 13 y 14 (gráfica 4.6 y 4.7 respectivamente). Se agruparon con sus muestras lavadas para observar el efecto del lavado.



Gráfica 4.6. Elementos presentes en las muestras 13 y 13 lavada.



Gráfica 4.7. Elementos presentes en las muestras 14 y 14L

Al observar las gráficas donde se comparan los porcentajes de los elementos presentes en las muestras 13 y 14 (4.6 y 4.7), se aprecia la disminución de varios componentes presentes, como silicio, fósforo, oxígeno y zinc, debido a esto el carbono presenta un aumento en su porcentaje. Este resultado se puede atribuir a la disminución de los otros componentes que se hayan logrado remover con el lavado de HCl, así el carbón podría “mejorar” superficialmente, es decir, la superficie de éste ya no será afectada por otros componentes inorgánicos. Esto es representado perfectamente por las dos muestras.

Todos estos resultados se encuentran en el marco de la primera serie de preparaciones. Como ya se ha mencionado, la diferencia entre la primera y segunda serie de preparaciones es el material precursor, pues en la segunda se utilizó caucho sin ningún tratamiento previo.

En la segunda serie de preparaciones se decidió trabajar con la activación química en la muestra 22 y repetir la activación física con las muestras 21 y 23, ya que no se había realizado activación física con las muestras de caucho. Estas pruebas se hicieron con el caucho, pensando que la activación bastaría para obtener un carbón poroso, sin necesidad de realizar un pretratamiento a la materia prima, pues esto elevaría el costo de obtención del carbón activado. Las condiciones experimentales y resultados de la segunda preparación se muestran en las tablas 4.6 y 4.7 respectivamente. Para esta segunda etapa se trabajó con una rampa de calentamiento de 5°C/min y un tiempo de calcinación de dos horas en una atmósfera de CO₂ para las tres muestras.

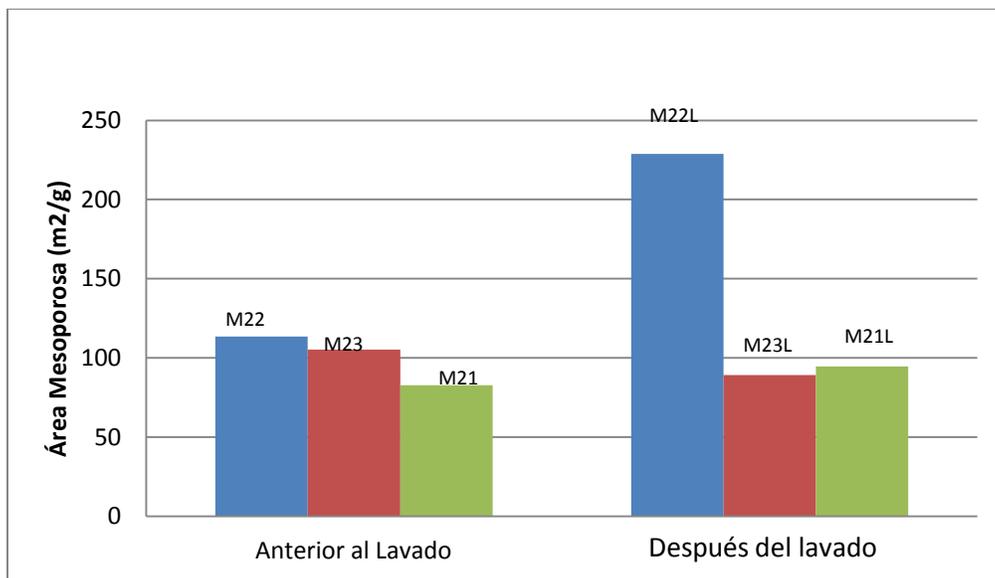
Tabla 4.6. Resumen de las condiciones experimentales de la segunda serie de preparaciones.

No. Muestra	Solución H ₃ PO ₄ (%)	Tiempo 1er etapa (hr)	Temperatura (°C)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Rendimiento
21	-	-	750	4	1.4965	37.38
22	180	48	850	4.1	0.7516	18.34
23	-	-	850	4	1.7521	43.76

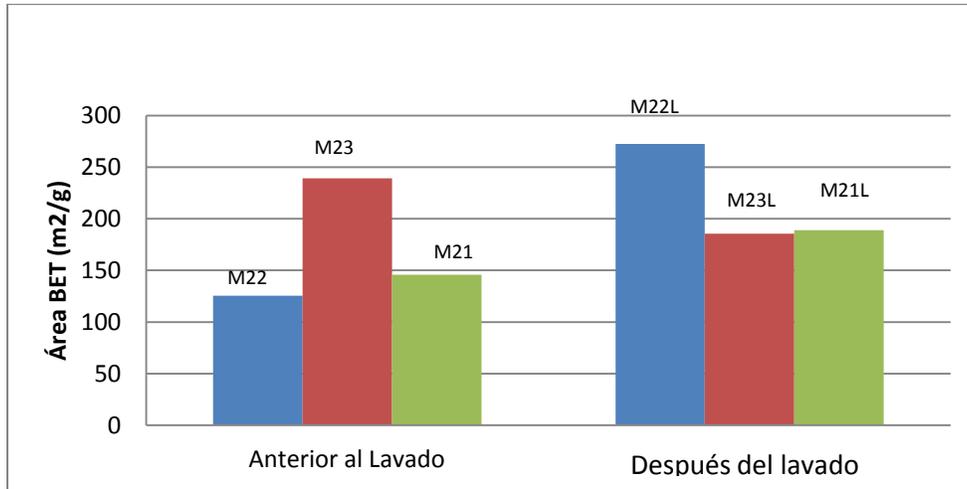
Tabla 4.7. Resultados texturales de la segunda serie de preparaciones.

No. Muestra	Volumen Microporo (cm ³ /g)	Área Microporo (m ² /g)	Área Mesoporosa (m ² /g)	Área Superficie BET (m ² /g)	Área Microporosa (%)	Área Mesoporosa (%)
21	0.03	63	82	145	43	56
22	0.00	11	113	125	9	90
23	0.06	133	105	239	56	44
21L	0.04	94	94	188	49	50
22L	0.02	43	228	272	16	83
23L	0.04	96	89	185	51	48

Se realizaron las mismas gráficas de la primera serie de preparaciones. Se graficó el área antes y después del lavado (gráfica 4.8 y 4.9) de todas las muestras de la tabla 4.7, así como análisis elementales (gráfica 4.10) y micrografías (figura 4.4) de las muestras 22 y 22L.

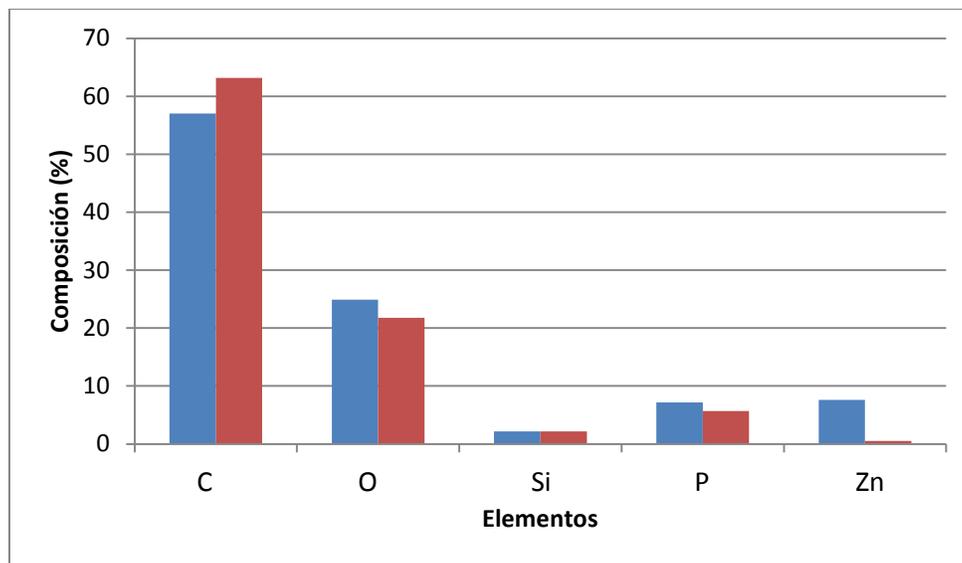


Gráfica 4.8. Área mesoporosa antes y después del lavado en la segunda etapa



Gráfica 4.9. Área BET antes y después del lavado en la segunda etapa.

Igual que en la primer etapa, se observa una notable influencia del lavado con HCl en el área, excepto para la muestra 23, pues ésta redujo su área. Se desconoce la razón por la que esta disminución haya sucedido. Sólo se muestran las micrografías (figura 4.4) y análisis elemental de la muestra 22 y 22L (gráfica 4.10) por ser la muestra que obtuvo un área mayor.



Gráfica 4.10. Elementos presentes en las muestras 22 y 22L. (Todas las columnas del lado izquierdo pertenecen a la muestra 22, mientras que las del lado derecho a la muestra 22L).

Se aprecia claramente que todos los componentes inorgánicos disminuyen, algunos de manera significativa como el Zinc y otros lo hacen discretamente como el Silicio. Esta disminución resulta en un aumento del carbón. Obviamente no se genera carbón, pero al disminuir el contenido de los otros componentes, el porcentaje de carbón aumenta.

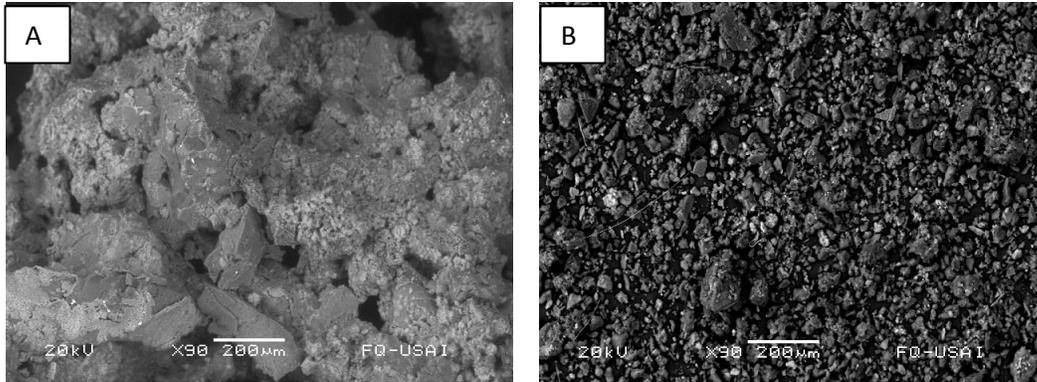


Figura 4.4) Micrografía SEM con aumento de 90 veces de: A) la muestra 22 y B) la muestra 22 lavada

En la figura 4.4 es muy marcada la diferencia de la muestra lavada y no lavada. La muestra 22 es parecida a un sólido poroso aglomerado en un solo conjunto, mientras que en la muestra lavada se observan partículas más pequeñas, como un polvo si se comparan con la muestra sin lavar. La importancia del lavado es evidente para obtener una morfología diferente en las muestras y alcanzar un área superficial mayor.

Se agruparon todos los resultados de todas las muestras lavadas en la tabla 4.8, ya que éstas representaron las muestras con un área mayor, pues más adelante se seleccionarán las condiciones para obtener un carbón con un rendimiento mayor al 40% y porcentaje mayoritario de mesoporos.

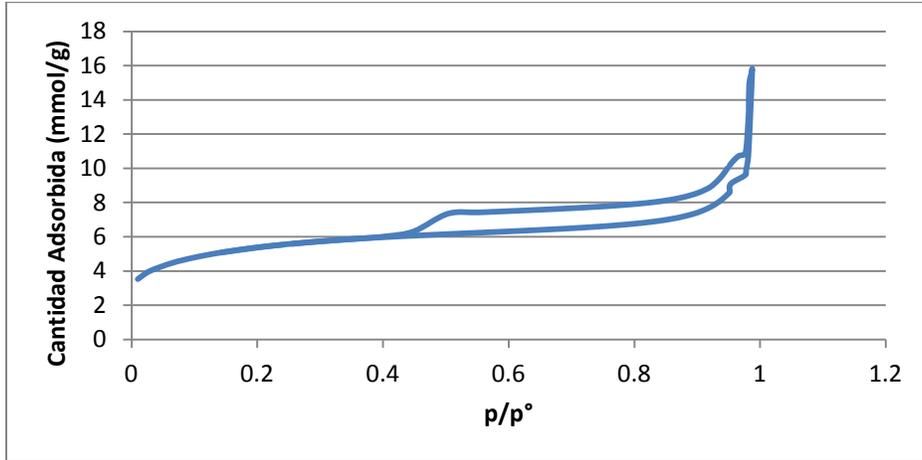
Para seleccionar el método de preparación del soporte adecuado también se evaluaron las isothermas de adsorción y la distribución de los tamaños de poro en las muestras que presentaron las áreas mayores.

Tabla 4.8. Resumen de propiedades texturales pertenecientes a las muestras después de lavar.

No. Muestra	Volumen Microporo (cm ³ /g)	Área Microporo (m ² /g)	Área Mesoporosa (m ² /g)	Área Superficie BET (m ² /g)	Área Microporosa (%)	Área Mesoporosa (%)
M10L	0.047	110	230	341	32	67
M11L	0.01	23	58	82	29	70
M12L	0.02	55	204	259	21	78
M13L	0.064	145	281	426	34	65
M14L	0.08	194	160	354	54	45
M21L	0.028	63	82	145	43	56
M22L	0.017	43	228	272	16	83
M23L	0.044	96	89	185	51	48

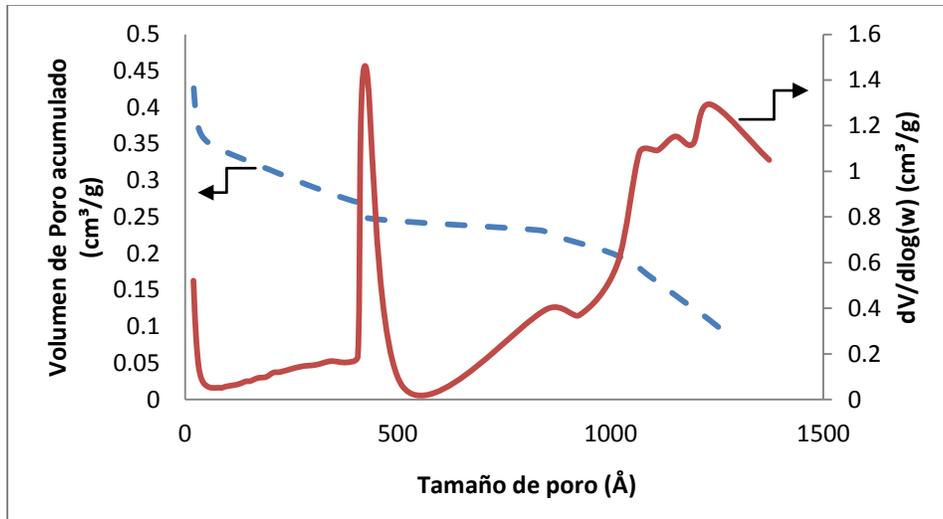
Haciendo un análisis acerca de los datos de las tablas 4.8, 4.7 y 4.5, se observa una influencia del lavado para producir los mesoporos, pues en los tratamientos químicos se obtuvo un mayor porcentaje de área mesoporosa. Esto se debe a que la oxidación del carbón con el ácido eleva la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente, entonces se puede llegar a obtener un carbón de poros más anchos, con mesoporos mayores a 2 nm [Rodríguez-Reinoso, 1992].

Ahora se analizarán las isotermas de adsorción y la distribución de tamaños de poro de las muestras más significativas de la activación física y química (M13L y M14L dentro de la química, mientras que M9 por la física). Estas muestras fueron seleccionadas por que poseen la mayor área superficial.



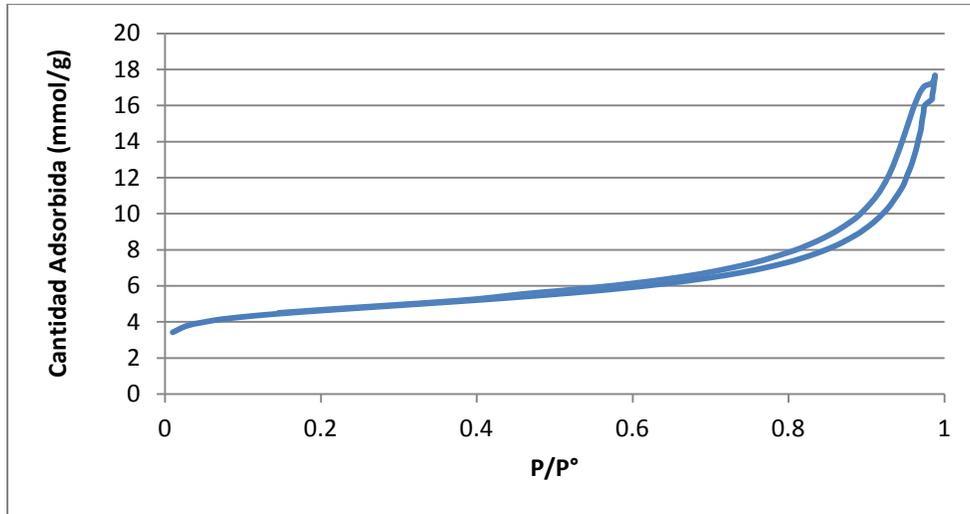
Gráfica 4.11. Isotherma de adsorción M13L (Muestra 13 lavada).

En la gráfica 4.11 se observa un ciclo de histéresis ancho. Esta histéresis es característica de poros en forma de bote de tinta, con cuerpos grandes, radios variables, cuellos pequeños y estrechos [Greggs., 1982].



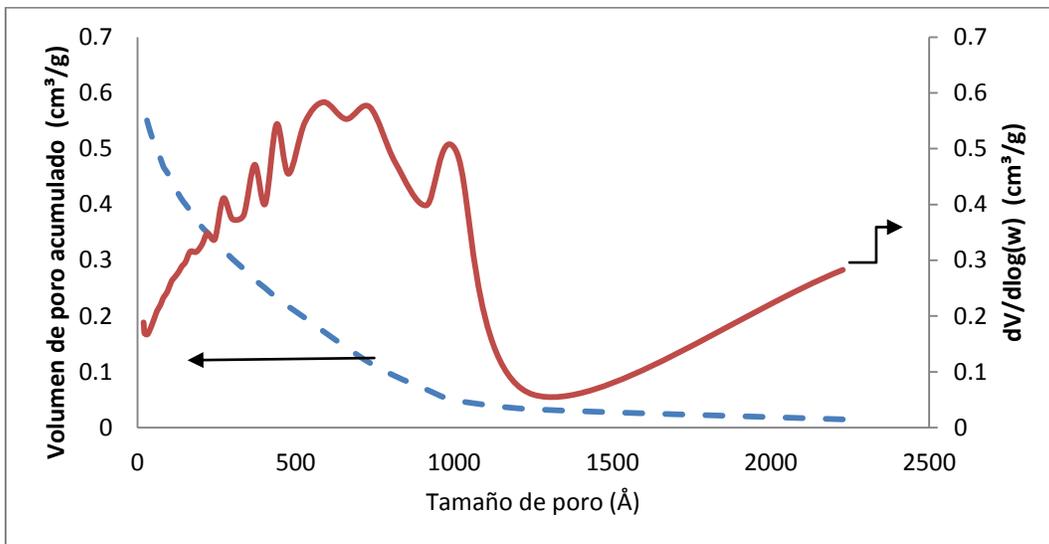
Gráfica 4.12. Distribución de tamaños de poro M13L

Se observa en la gráfica 4.12 una distribución que tiende a los mesoporos y macroporos en gran medida, mientras que la proporción de microporos de esta muestra no representa un valor tan grande como otras muestras.

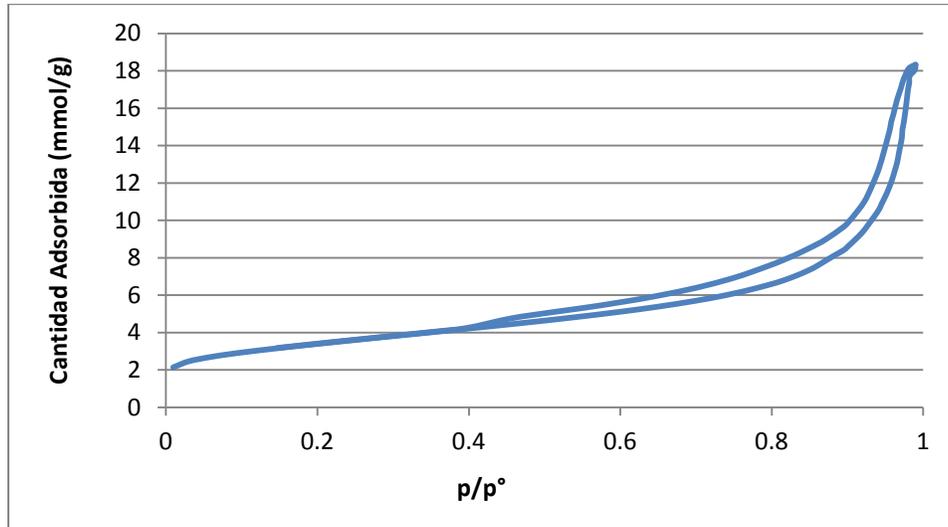


Gráfica 4.13. Isotherma de adsorción de la muestra 9 (M9) correspondiente a activación física.

En la gráfica 4.13 se puede observar un ciclo de histéresis correspondiente a adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes, sin embargo en la gráfica 4.14 no se observa una distribución angosta.

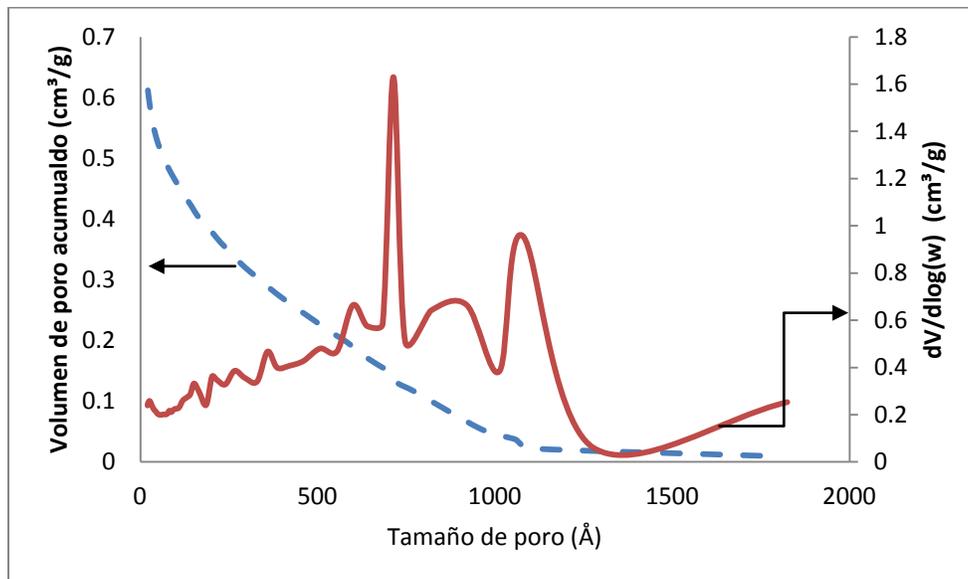


Gráfica 4.14. Distribución del tamaño de poro muestra M9



Gráfica 4.15. Isotherma adsorción de muestra M22L

En la gráfica 4.15 se observa un ciclo de histéresis diferente al de las gráficas 4.11 y 4.13. Cada carbón presenta diferentes ciclos de histéresis a pesar de algunas similitudes que existen en las muestras.



Gráfica 4.16. Distribución del tamaño de poro muestra M22L

Al analizar las gráficas de distribución de tamaño de poro de M13L, M9 y M22L (4.12, 4.14 y 4.16), se observa que después del lavado se obtiene una mayor proporción de mesoporos y macroporos que de microporos en la gráfica 4.12.

En la muestra M9 (gráfica 4.14) se observa una mayor cantidad de microporos inicialmente, y aunque la distribución mesoporosa de M2 no es despreciable, si se encuentra en menor proporción que M13L. En la muestra M22L (gráfica 4.16), la mayoría son mesoporos y macroporos. *Coloma F.* [1996] menciona que el tamaño adecuado del poro debe ser superior a los **20nm** para que no presente efecto de redes (bloqueo de poros por la misma fase activa del catalizador en el momento de impregnación), y así el material sea el óptimo para ser usado como soporte catalítico.

Mediante el análisis anterior, se decidió que el método de preparación que se utilizaría era el de la muestra 13L, ya que realizando una evaluación, que incluía como parámetros la área mesoporosa, el rendimiento y la distribución de tamaño de poro, se concluyó que era la mejor. El rendimiento la muestra 22L era el de menor valor y aunque su porcentaje de área mesoporosa era cercano al 90%, de un total de 282 m²/g, su rendimiento del 20% fue una importante razón para no escogerla, ya que se buscaba un rendimiento mayor, con el fin de que las activaciones fueran un proceso que se pudiera escalar a una mayor proporción de manera rentable. La muestra M9 (activación física) obtuvo un porcentaje de área mesoporosa del 46%, de un total de 357 m²/g, con la desventaja de que se necesitaron dos calcinaciones para este objetivo; desde el punto de vista operativo, tampoco sería conveniente este procedimiento por los costos involucrados en cada calcinación. Por último la muestra 13L tiene un porcentaje de área del 65%, de un total de 426 m²/g, además presenta una buena distribución de poros y su rendimiento fue del 43.5%, uno de los mayores rendimientos obtenidos. Por todo lo anterior se decidió utilizar las condiciones de preparación de la muestra 13L para la preparación de los carbones de la tercera serie. Cabe destacar que como se quiere verificar su uso como soporte catalítico, se debe obtener una cantidad mayor a las obtenidas anteriormente.

Antes de pasar a los resultados de la tercera preparación se muestran los resultados de los gases de salida, mediante espectroscopia de masas, de la etapa física correspondientes a la muestra 22 (figura 4.5). Esta es una técnica analítica

de gran potencial que nos permite elucidar estructuras químicas, se basa en la medición de la relación masa de especies moleculares. El equipo se utilizó durante el tratamiento físico de las muestras 21, 22 y 23 (calentamiento hasta 850°C con una rampa de calentamiento de 5°C en atmósfera de CO₂), pero solo se exhibe el resultado de la muestra 22.

Si se pretende escalar este proceso, es de vital importancia conocer los gases de salida para tener conciencia de los efluentes que salen de la activación. Es sabido que la pirolisis de caucho genera gases tóxicos, entonces un tratamiento de estos efluentes es de vital importancia para poder realizar el tratamiento físico de la activación de manera segura. De acuerdo a estudios realizados por la EPA en el 2010, equipos como precipitadores electrostáticos y filtros avanzados, conocidos como “baghouses” (nombre genérico para Air Pollution Control Equipment), deben ser usados bajo condiciones muy estrictas de combustión para minimizar los gases provenientes de la pirolisis de caucho hasta en un 94%.

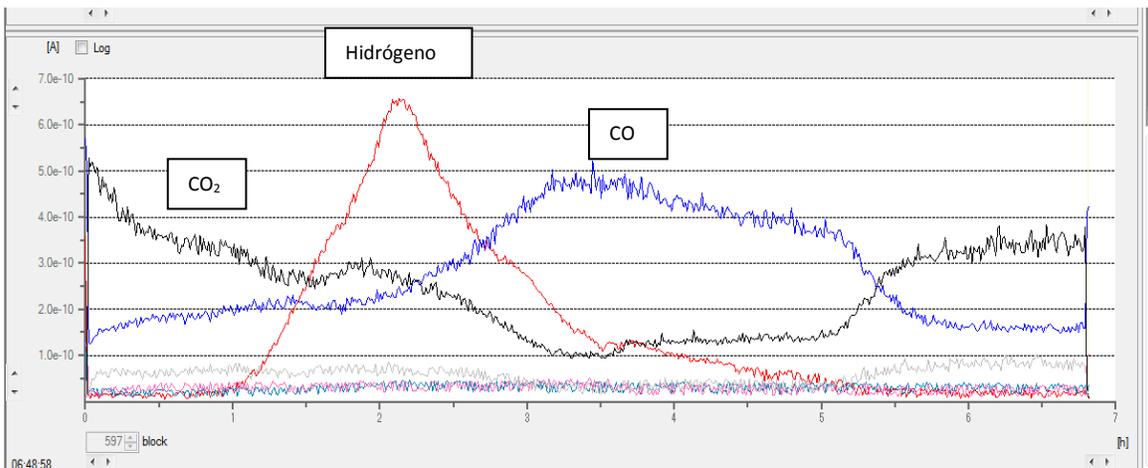
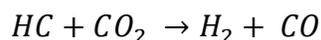


Figura 4.5. Análisis de espectroscopia de masas de la muestra 22 (Captura de pantalla del equipo de espectroscopia de masas).

Se observa en la figura 4.5 como en el inicio del experimento se nota el incremento de CO_2 , esto por ser el gas acarreador. Alrededor de los 62 minutos (331°C de acuerdo a la rampa) el hidrógeno comenzó a tener un crecimiento, el cual fue aumentando considerablemente durante todo el calentamiento, hasta 850°C , donde obtuvo su máximo y empezó a disminuir. También a la temperatura de 850°C un compuesto de peso correspondiente a 28 g/mol empieza a aumentar. Por simple lógica se puede descartar que este compuesto sea nitrógeno, pues este gas está prácticamente ausente del sistema, entonces se puede tratar de monóxido de carbono, de igual peso molecular que el N_2 . Esto se entiende fácilmente con la siguiente reacción:



HC representa el caucho, proveniente de un hidrocarburo, y que al quemarse en presencia de CO_2 , genera una cantidad considerable de hidrógeno y daría origen al CO .

Finalmente se muestran los resultados de la tercera serie de preparación. Las condiciones que se escogieron para llevar a cabo esta preparación fueron las que se presentan en la tabla 4.9. En la tabla 4.9 no se incluyen algunas condiciones que se efectuaron en esta preparación como el tiempo de contacto con la solución ácida de 48 horas, la rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y el tiempo de calcinación de dos horas.

Tabla 4.9. Resumen de condiciones de la tercera preparación.

No. Muestra	Solución H_3PO_4 (%)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Atmósfera	Rendimiento
31	180	850	9.023	4.56	CO_2	50.53
32	180	850	8.234	3.765	CO_2	45.72

Cabe destacar que durante el proceso de activación química la muestra fue de 15 gramos, se agregó la solución de ácido y permaneció 48 horas a 120°C . Una vez finalizada esta etapa, para la activación física se tuvo que dividir la muestra en dos

(31 y 32) ya que el volumen total de la muestra representaba dificultad para manejar el equipo de reducción a temperatura programada, donde la etapa de calcinación se llevó a cabo. Es decir, no toda la muestra podía ser activada en el reactor de cuarzo existente, entonces la muestra se dividió en dos fracciones para su activación. La única diferencia entre ellas fue que la muestra 32 tiene un día más de secado a la temperatura de 120°C.

Los resultados texturales se muestran en la tabla 4.10. También se incluyen los resultados de estas muestras después del lavado con HCl.

Tabla 4.10. Propiedades texturales de la tercera preparación.

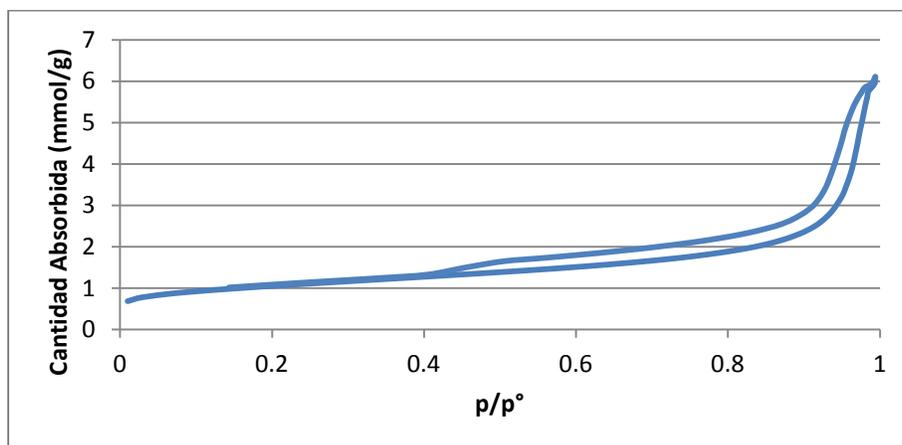
No. Muestra	Volumen Microporo (cm ³ /g)	Área Microporo (m ² /g)	Área Mesoporosa (m ² /g)	Área Superficie BET (m ² /g)	Área Microporosa (%)	Área Mesoporosa (%)
31	0.01	7	34	41	17	83
32	0.01	15	101	116	13	87
31L	0.01	19	65	84	23	77
32L	0.03	76	140	216	35	65

De acuerdo a la tabla 4.10 se observa que el área mesoporosa y el área BET son menores a lo esperado, además de que existe una marcada diferencia en los resultados de las muestras 31 y 32, así como con sus respectivas muestras lavadas (31L y 32L). La única diferencia entre las muestras 31 y 32 es el tiempo de secado y la cantidad que se procesó en la parte física, por lo que una nueva variable parece modificar los resultados, puesto que el acomodo del carbón en el reactor para llevar a cabo la etapa física fue diferente, así como tal vez el flujo de CO₂ no es el adecuado, pues se manejó el mismo flujo que con las muestras anteriores (28.5 cm³/min), las cuales eran de un peso significativamente menor. Cabe destacar nuevamente la influencia del lavado en el incremento del área superficial.

A pesar de que se esperaban mejores resultados de área superficial, los resultados de las muestras lavadas son buenos en el contexto de soportes catalíticos, pues presentan un área mayor a la titania [Hernández Enriquez, 2011]

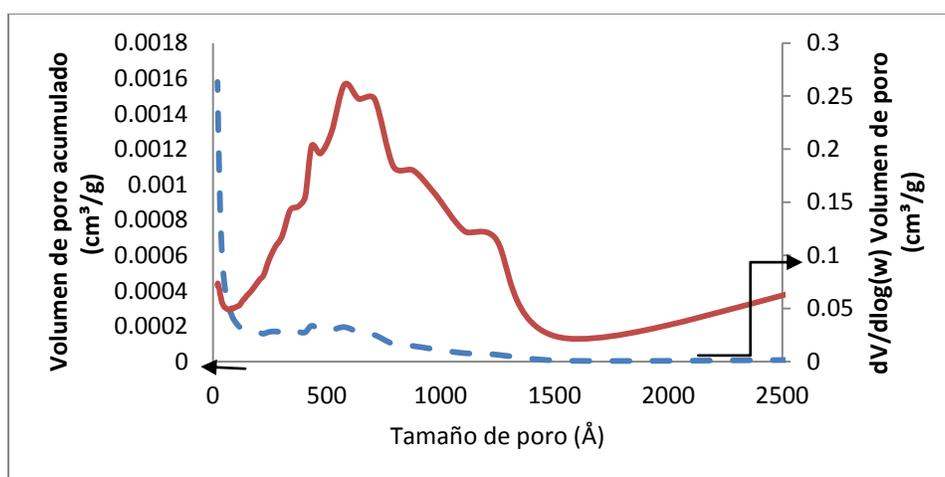
y cercana a la alúmina, dos de los principales soportes catalíticos de ODS, por lo que se trabajó con estas muestras para la preparación de catalizadores

A continuación se muestran las gráficas que contienen las isoterma de adsorción (4.17 y 4.19), así como la distribución de tamaño de poro (4.18 y 4.20) de las muestras 31L y 32L respectivamente.



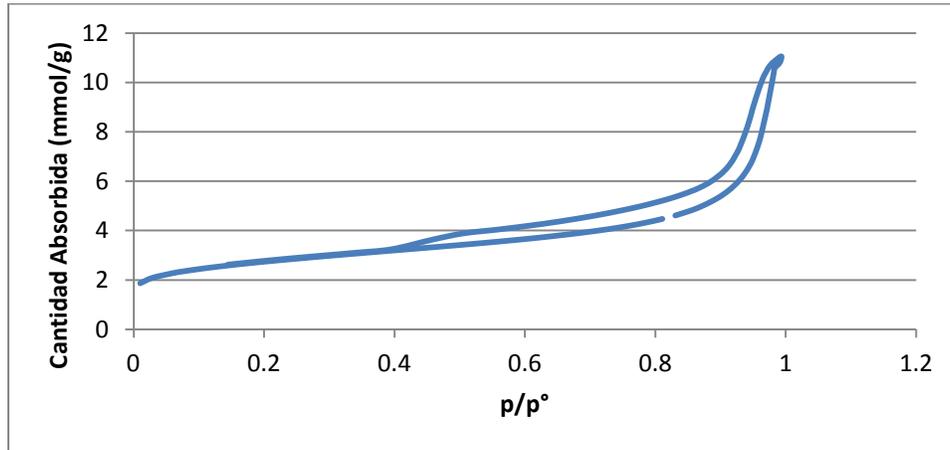
Gráfica 4.17. Isotherma de adsorción de la muestra 31L

En la gráfica 4.17 se observa un ciclo de histéresis característico de un material que tiene una distribución de volumen de poro amplia. Este ciclo de histéresis es el más amplio de todas las gráficas que presentaban el ciclo.



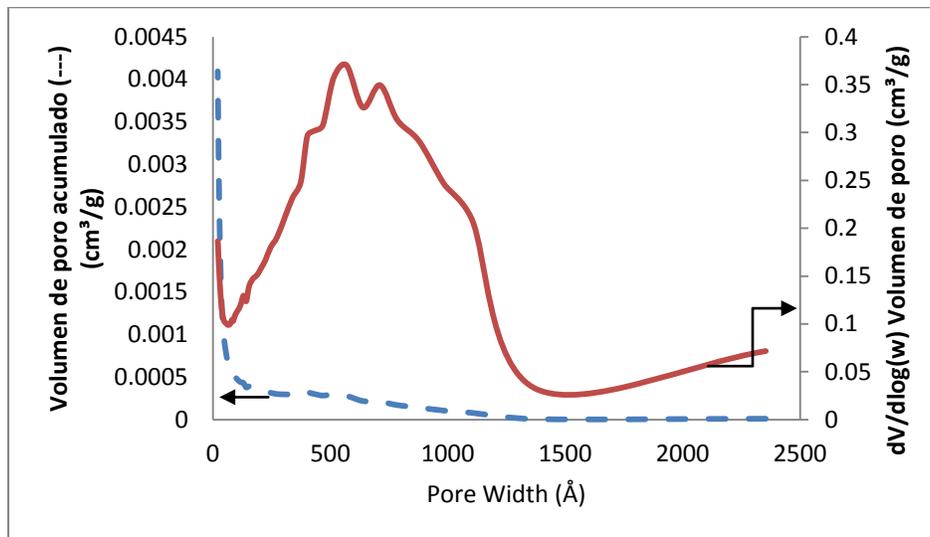
Gráfica 4.18. Distribución del tamaño de poro de muestra 31L

Al observar la gráfica 4.18 se nota una distribución de tamaños de poro con un máximo en 600 Armstrong, propio de mesoporos y macroporos, la cual es una buena característica para poder utilizar el material como soporte catalítico.



Gráfica 4.19. Isotherma de adsorción de la muestra 32L.

La gráfica 4.19 muestra una descripción parecida a la de la gráfica 4.17, un ciclo de histéresis amplio. Tiene mucho sentido pues es la misma muestra, activada físicamente en una diferente corrida a las mismas condiciones experimentales.



Gráfica 4.20. Distribución del tamaño de poro de muestra 32L

En la gráfica 4.20 se observa un gran parecido con la gráfica 4.18 por las razones anteriores (las muestras son muy parecidas), solo que en la gráfica 4.20 se nota que el máximo se encuentra en 500 Armstrong aproximadamente. En las gráficas de distribución de poros de las muestras 22L y 13L, se observaba que el volumen de poro acumulado (línea punteada) descendía gradualmente, y en las muestras 31L y 32L este volumen disminuye de manera instantánea.

Al analizar las gráficas 4.17, 4.18, 4.19 y 4.20 se observa que son muy parecidas entre ellas, es decir las isotermas de adsorción son casi iguales, además que las distribuciones del tamaño de poro también obedecen el mismo comportamiento. En la distribución del tamaño de poro se observa que las dos muestras poseen mesoporos y macroporos, idóneos para el trabajo requerido como ya se ha mencionado anteriormente, los poros deben de tener una longitud mayor a los 20 nm para que no haya bloqueo por tamaño de poro.

En la figura 4.5 se exhiben los resultados de la técnica de microscopía electrónica de barrido para los dos carbones lavados (31L y 32L)

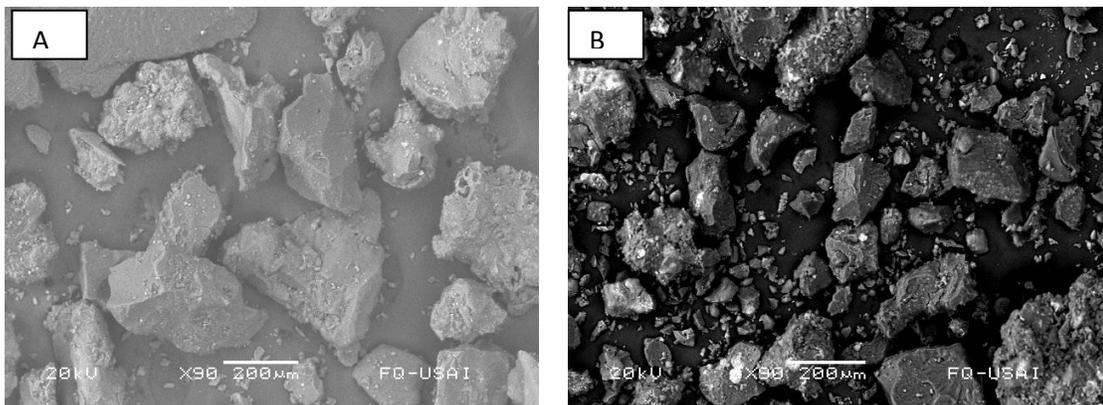
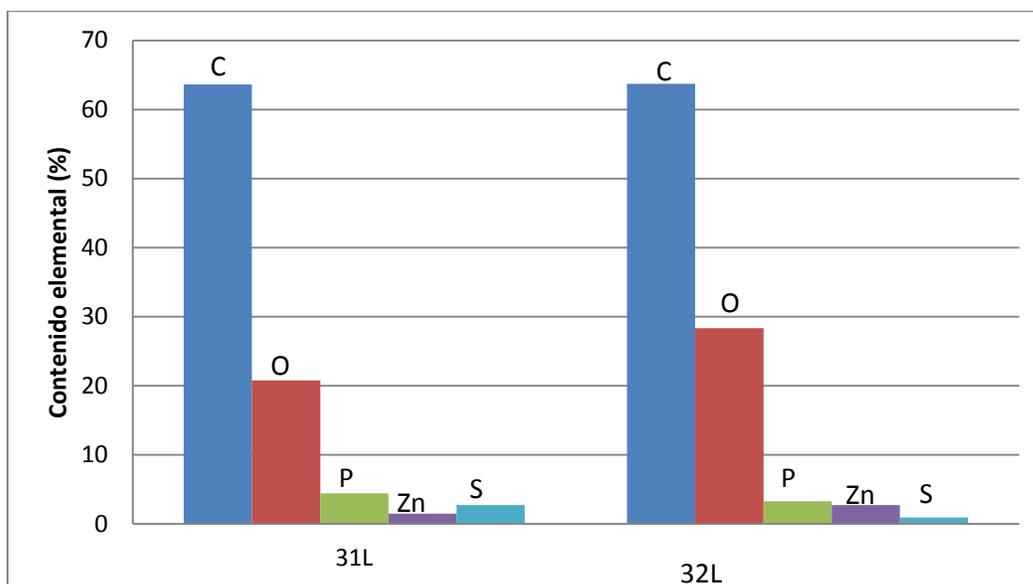


Figura 4.5. Micrografía SEM con aumento de 90 veces de: A) la muestra 31 lavada y B) la muestra 32 lavada.

En la figura 4.5 se observa que la muestra 32L contiene partículas más pequeñas de carbón que la muestra 31L. También se realizó un análisis SEM-EDX para conocer el contenido porcentual de elementos presentes en las muestras lavadas (gráfica 4.21).



Gráfica 4.21. Elementos presentes en las muestras 31L y 32L

Al observar la gráfica 4.21 se nota que prácticamente el contenido de carbón es el mismo en las dos muestras, solo difieren en el contenido de oxígeno, pues de los demás elementos prácticamente se tiene el mismo porcentaje. Nuevamente, se podría explicar debido a la poca diferencia que existe entre estas muestras.

Estos dos carbones (31L y 32L) se utilizaron como soportes en la preparación de dos catalizadores con una carga de vanadio elemental del 5% en peso.

4.3 - Catalizadores y pruebas ODS

En esta sección se muestran las microfografías realizadas a los catalizadores y mapeos a la superficie del catalizador para analizar la distribución de los elementos presentes, esto mediante SEM-EDX (microscopia electrónica de barrido). También se presentan los resultados de actividad catalítica de todos los catalizadores en términos de producción de sulfonas.

Habría que recordar que para la preparación de catalizadores, se dividieron los catalizadores en dos series A y B. La serie A consta de tres catalizadores (V_1/CN_2 , V_1/C y V_2/C), esta se realizó con el fin de observar condiciones críticas en el

momento de su preparación, puesto que se quería evitar desperdiciar el soporte carbonoso obtenido de la llanta. El rendimiento fue la principal característica que se analizaba en ellos (tabla 4.11). La serie A se realizó con un carbón comercial Sigma-Aldrich de la misma manera que se describe en la metodología experimental. Las diferencias entre estos tres catalizadores son las condiciones de calcinación y contenido porcentual de vanadio. Los dos primeros contienen 5% de vanadio elemental en peso, mientras que el último se impregnó con una solución existente de la cual se desconocía su contenido de vanadio. El catalizador V_1/CN_2 tiene como característica principal que se calcinó en el reactor de cuarzo con atmósfera inerte (Nitrógeno), con un flujo de 16.5 ml/min. V_1/C se calcinó en una mufla normal con atmósfera ambiente. V_2/C se calcinó de la misma manera que V_1/C .

Tabla 4.11 Rendimiento de catalizadores de la serie A.

Catalizador	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Rendimiento
V_1/CN_2	0.9987	0.9206	92.17
V_1/C	0.9978	0.2017	20.21
V_2/C	0.804	0.1523	18.94

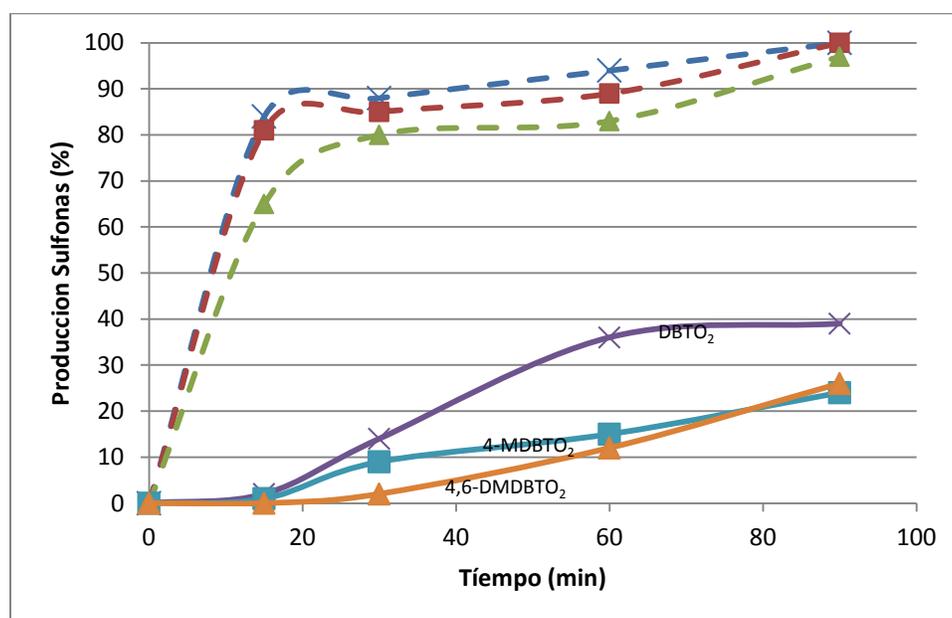
De acuerdo a la tabla 4.11 se observa que no es conveniente realizar las calcinaciones en una mufla convencional, ya que prácticamente todo el soporte se pierde. La temperatura de calcinación es de 400°C, con esta temperatura se pensó obtener una cantidad aceptable de carbón, pues éste ya había sido tratado anteriormente hasta 850°C con atmósfera de CO_2 y se suponía que la materia volátil ya había sido removida, sin embargo esto parece no ser cierto pues la atmósfera normal no resultó ser adecuada para calcinar catalizadores con soportes carbonosos.

La razón de realizar la calcinación a 400°C es que la temperatura Tamman del V_2O_5 es de 370°C, a esta temperatura las especies de vanadio mejoran su

movilidad y pueden dispersarse fácilmente en el soporte [Weckhuysen y col., 2003].

El catalizador tratado con atmósfera de nitrógeno (V_1/CN_2) posee un rendimiento aceptable, por lo que los demás catalizadores que se prepararon fueron calcinados con atmósfera inerte.

Se realizaron pruebas catalíticas de los dos primeros catalizadores (con V_2/C no se pudo debido a su poca cantidad). Además se hicieron pruebas de referencia con el carbón Sigma-Aldrich y con V_2O_5 por si solos, pensando que los catalizadores con un bajo rendimiento contenían solamente V_2O_5 con trazas de carbón. Los resultados se muestran en la gráfica 4.22 y 4.23 respectivamente.



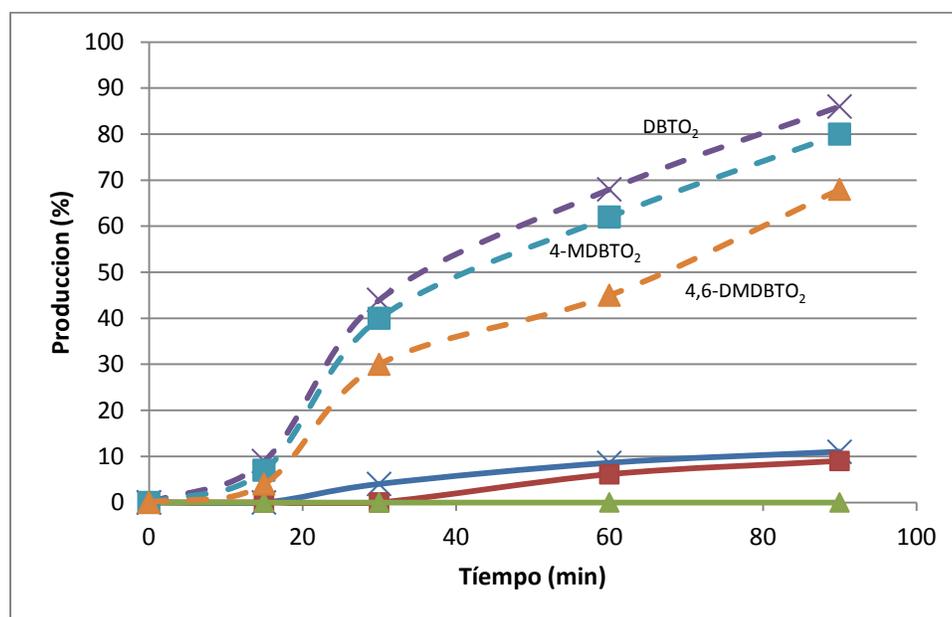
Gráfica 4.22. Producción de sulfonas utilizando V_1/CN_2 (- - -) y V/C_1 (—). DBTO₂ (X), 4-MDBTO₂ (■) y 4,6-DMDBTO₂(▲).

En la gráfica 4.22 se observa que el catalizador V_1/CN_2 es bastante efectivo puesto que al minuto 15 se obtiene una producción de sulfonas elevada con respecto a V/C_1 . Con este resultado se puede afirmar que el método de preparación es un factor en la producción de sulfonas, pues la producción de sulfonas de V_1/CN_2 es cercana al 100% para las tres especies de azufrados. Este

resultado también demuestra que el carbón activado es un buen soporte catalítico para el proceso de ODS, al menos el Sigma-Aldrich.

Cuando V/C_1 perdió la mayoría de su soporte, lo resultante se pensó que sería V_2O_5 con trazas de carbón, por lo que se decidió tener pruebas de referencia para poder comparar con los resultados de la serie A, además de que también servirían para comparar con resultados de la serie B.

La gráfica 4.23 muestra los resultados de actividad catalítica empleando V_2O_5 y carbón Sigma-Aldrich como agentes catalizadores.



Gráfica 4.23. Producción de sulfonas utilizando V_2O_5 (- - -) y carbón Sigma (—). DBTO₂ (X), 4-MDBTO₂ (■) y 4,6-DMDBTO₂(▲).

En la gráfica 4.23 se observa claramente que el carbón Sigma-Aldrich no cataliza la producción de 4,6-DBTO₂, sin embargo se nota un poco de actividad para las demás sulfonas, obteniendo hasta 10% en caso de DBTO₂. Estos resultados demuestran que el carbón Sigma es un soporte que no interviene en la reacción de manera significativa. Se aprecia que también el V_2O_5 funciona como catalizador sin ser soportado.

Cuando se calcina el soporte, impregnado de metavanadato de amonio, se tiene la siguiente reacción:



Por lo que en el soporte existe V_2O_5 dispersado, por esto se quería comprobar la efectividad de este óxido sin ser soportado. Se observa que con V_2O_5 se obtiene una buena producción de sulfonas, aunque en menor medida que con V_1/CN_2 . Esto representa que V_2O_5 es más efectivo soportado en el carbón Sigma que sin soporte.

Se presentan las micrografías y mapeos mediante SEM-EDX de diferentes catalizadores de la serie B en las figuras 4.6 y 4.7.

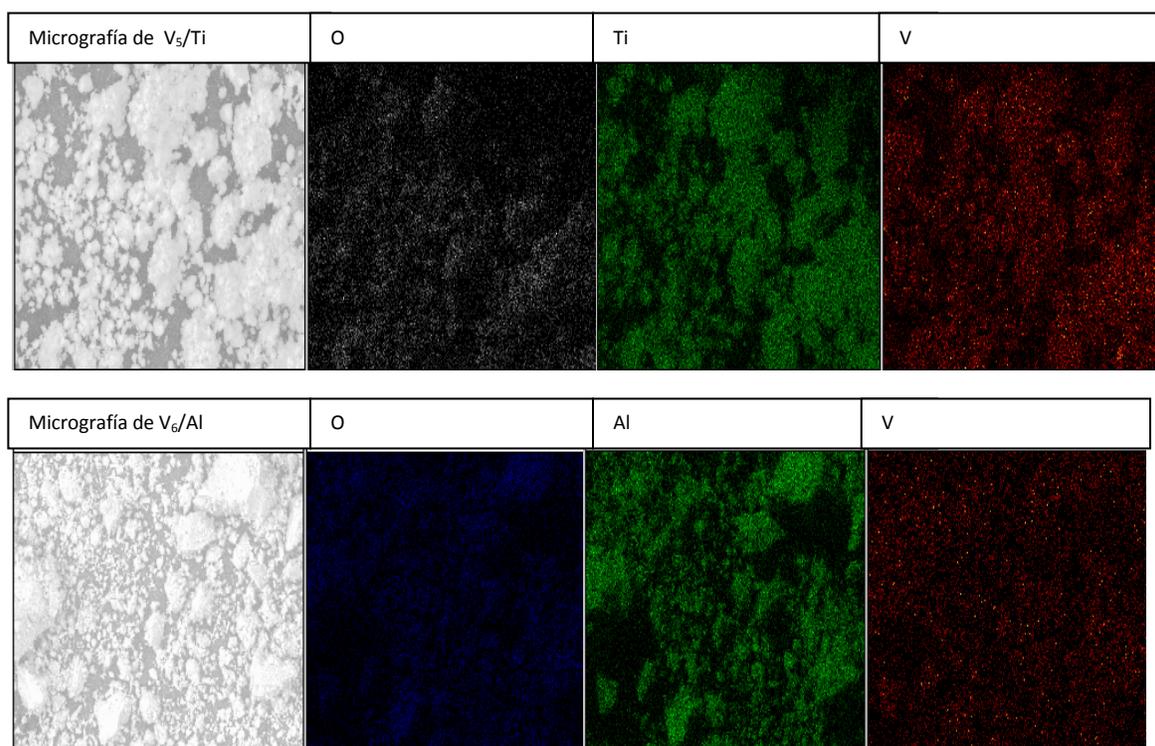


Figura 4.6 Micrografías de distintos catalizadores de la serie B con soporte no carbonoso.

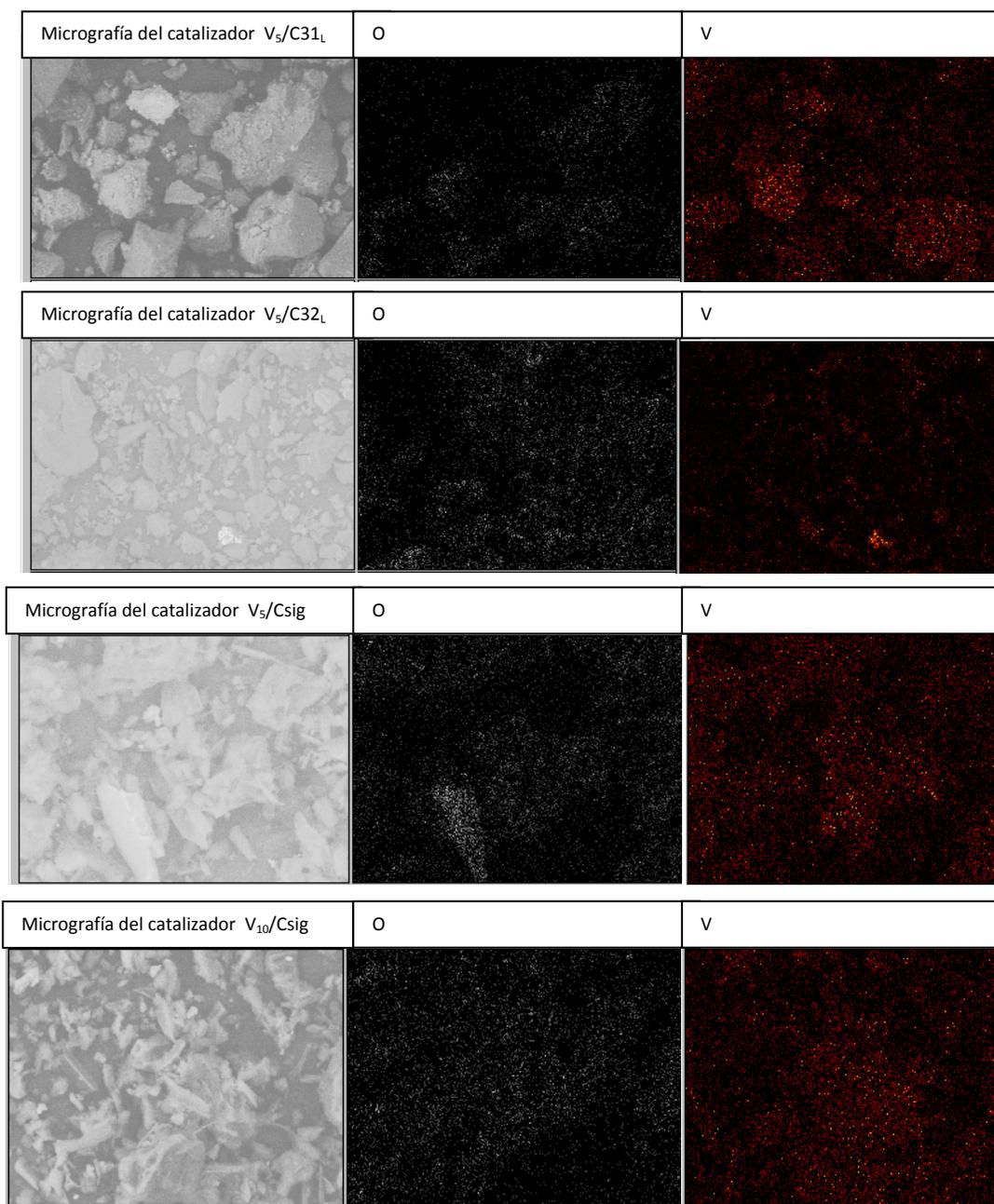


Figura 4.7 Micrografías de distintos catalizadores de la serie B con soporte carbonoso.

El recuadro de la extrema izquierda de cualquier figura (4.6 o 4.7) corresponde a una imagen de la muestra analizada (micrografía), mientras que los demás

recuadros corresponden a mapeos sobre dicha zona. Estos mapeos son imágenes que representan elementos presentes en el catalizador (el elemento es nombrado en un recuadro arriba), así se conoce como es la distribución del elemento correspondiente en el catalizador. Los elementos que tienen mapeos corresponden a O, V, y en casos de soportes no carbonosos, a Ti y Al.

En la figura 4.7 se observa que, excepto por V_5/C_{32L} , todos los catalizadores tienen una buena dispersión de vanadio sobre su superficie, lo que denota un buen método de preparación. V_5/C_{32L} tiene un menor contenido de vanadio, o al menos el vanadio no se distribuyó de una manera uniforme en la zona que se analizó del catalizador. Cada catalizador muestra una micrografía distinta, es decir, en V_5/C_{31L} se notan partículas de carbón más grandes que en V_5/C_{32L} , en las micrografías de los catalizadores soportados con carbón Sigma (V_5/C_{Sig} y V_{10}/C_{Sig}) se notan partículas en forma de filamentos delgados y alargados,

En la figura 4.6 las micrografías de los catalizadores también se observan de manera diferente. Con la alúmina (V_6/Al) se observan partículas aún más pequeñas que algunos carbones, mientras que la titania (V_5/Ti) muestra partículas como un polvo conglomerado, como si se encontrara húmedo. La distribución de vanadio en estos dos soportes es parecida, aunque en la alúmina se puede ver una distribución más homogenizada que en la titania.

La razón para ordenar los catalizadores de esa manera, es que se puedan comparar directamente aquellos que tienen cosas en común. Por ejemplo se pueden comparar los catalizadores soportados con carbón proveniente de llanta con los catalizadores soportados a partir del carbón comercial.

Se presenta la lista de todos los catalizadores de la serie B con el contenido de vanadio elemental, teórico y de acuerdo a SEM-EDX, en la tabla 4.12.

Tabla 4.12. Contenido de vanadio en la serie B de catalizadores de acuerdo a SEM-EDX.

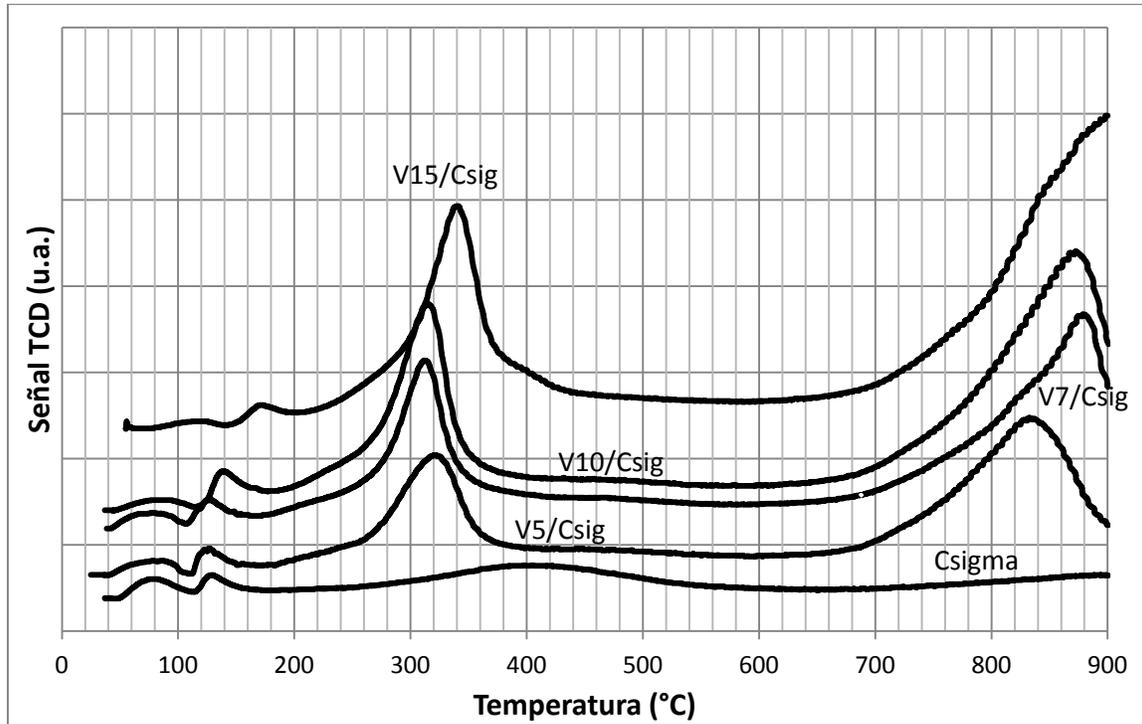
Catalizador	Contenido de vanadio de acuerdo a SEM-EDX (%)	Contenido de vanadio teórico (%)
V ₅ /C _{31L}	4.94	5
V ₅ /C _{32L}	5.18	5
V ₅ /C _{sig}	5.3	5
V ₇ /C _{sig}	6.78	7
V ₁₀ /C _{sg}	8.94	10
V ₁₅ /C _{sig}	12.36	15
V ₅ /Ti	4.82	5
V ₆ /Al	6.29	6

Todos los catalizadores de la tabla 4.12 se prepararon mediante impregnación por volumen de poro y la calcinación se realizó con atmósfera inerte (N₂). Se observa en la tabla 4.12 que ningún catalizador tiene el contenido de SEM-EDX exactamente igual al teórico.

Además del análisis SEM-EDX se realizó un análisis de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores de la serie B.

En la gráfica 4.24 se analizan todos los catalizadores soportados con carbón sigma, así como del mismo carbón sigma.

En la gráfica 4.25 se muestran los termogramas de los demás catalizadores, así como del carbón 31L.



Gráfica 4.24. Termograma de catalizadores soportados en carbón Sigma.

Este método de caracterización ofrece información acerca de cómo la fase activa interactúa con el soporte. En la gráfica 4.24 se observa como la mayoría de los termogramas muestran dos picos de reducibilidad (de las muestras que contienen vanadio), esto es algo insólito ya que en la mayoría de casos bibliográficos que se habían consultado, el pico de reducción de vanadio era único y aparecía en un rango de 250°C a 500°C [Cedeño Caero, 2008; Kanervo, 2003; Martinez-Huerta, 2006] dependiendo de la interacción que la fase de vanadio tuviera con el soporte. Estos soportes eran alúmina, titania o cerio.

En la gráfica 4.24 se observa que alrededor de 280°C aparece un pico asimétrico en cada termograma (de aquellas muestras que contienen vanadio), con una temperatura máxima de reducción de 340°C para el catalizador con una carga mayor de vanadio (15%) y de aproximadamente 310°C para los catalizadores con menor contenido de vanadio. También se observa que para todos los casos, el área del pico de reducción aumenta debido a una mayor cantidad de especies reducibles de vanadio. Además se presenta un pequeño pico observable alrededor

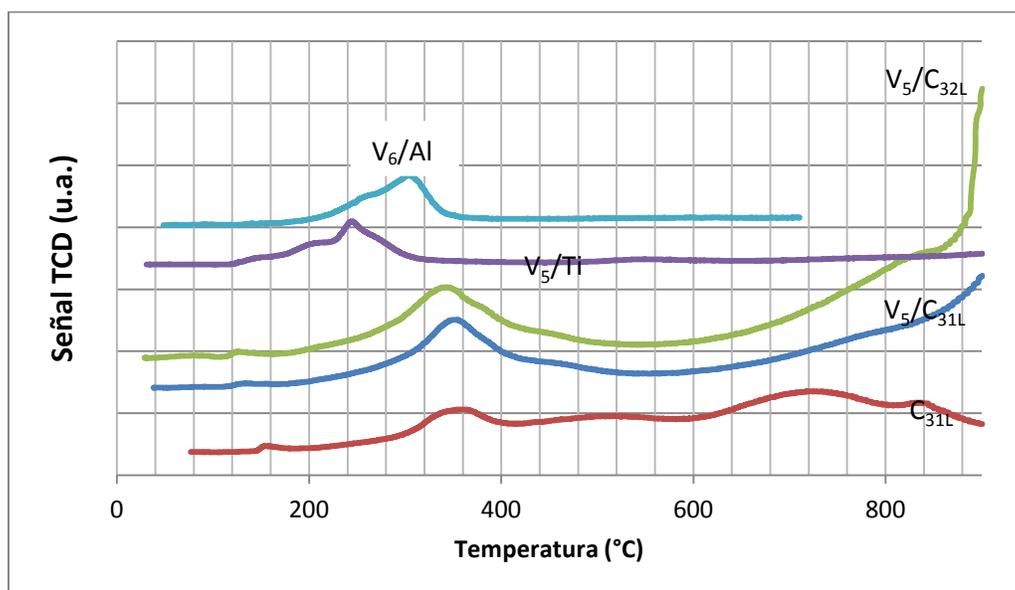
de los 120°C hasta los 160°C, sin embargo este pico pertenece a algún material presente en el carbón activado, ya que en el termograma correspondiente al carbón Sigma también aparece. Lo inusual está en la formación de un segundo pico alrededor de 750°C, el cual no aparece en el termograma del soporte, y como los catalizadores solo contienen vanadio, se supuso que se trata de alguna especie de vanadio. Se puede apreciar que el área del pico de vanadio que aparece a altas temperaturas es mucho mayor que el área del primer pico. El segundo pico es tan grande que no se puede formar por completo en los termogramas.

Kanervo y col. [2003] exhiben un termograma de un catalizador de vanadio soportado en alúmina, éste tiene 11% de vanadio en peso y el termograma tiene dos picos de vanadio reducido, uno con temperatura máxima de reducción a 462°C y el segundo (más grande) a 606°C. Los autores infieren que el primer pico pertenece a V_2O_5 amorfo presente en la superficie, mientras que el segundo pico pertenece a $AlVO_4$. Concluyen que la carga de vanadio tiene un efecto importante en este fenómeno, ya que en catalizadores con menor carga de vanadio no se presentan los dos picos. Como en los catalizadores de la figura 4.24 no se tiene alúmina como soporte, el compuesto $AlVO_4$ no se puede formar. Puede que la especie VO_4^{3+} interactúe con el carbón de forma que se genere una especie polimérica de vanadio presente en cualquier carga de vanadio, puesto que en este trabajo aparece el segundo pico desde el contenido más bajo de vanadio.

Koranne [1994] hace un análisis más extenso acerca de este segundo pico de vanadio. Este pico se presenta en catalizadores de vanadio soportados sobre alúmina y sílice con diferentes cargas de vanadio, desde 1.6 hasta 8.2% en peso, en el caso de sílice, y de 2% hasta 25% en caso de la alúmina. Cada soporte exhibe de uno a tres picos, en el caso de los catalizadores de sílice se exhiben microcristales de especies de vanadio encontrados en cada muestra de catalizador (desde pequeñas cargas) y atribuye que los picos que aparecen a una menor temperatura se deben a la reducción de vanadio superficial. En el caso de los catalizadores soportados en alúmina, estudios de NMR (resonancia magnética

nuclear de estado sólido) indican la presencia de especies tetraédricas de vanadio (VO_4) inclusive a bajas cargas, mientras que para especies con una carga mayor aparecen especies poliméricas o inclusive de bulto, siendo el segundo pico de vanadio perteneciente a estas especies. La monocapa teórica de vanadio se obtiene con un contenido de 0.1% en peso de V_2O_5 por m^2 de soporte, esto equivale a 0.056% de V por m^2 [Cedeño y col., 2008]. Para el carbón Sigma esta monocapa equivaldría a 58% de vanadio, lo cual resulta un valor exageradamente alto. Se cree que existe también alguna especie de interacción vanadio/carbón para explicar mejor estos resultados.

Los demás termogramas de la serie B se muestran en la gráfica 4.25.



Gráfica 4.25. Termograma de catalizadores de la serie B.

En la gráfica 4.25 se observa, que al igual que en la gráfica 4.24, el vanadio soportado en el carbón muestra dos picos de reducción. El primer pico aparece alrededor de los 350°C para los catalizadores soportados en carbón. El segundo pico se ve inclusive más pronunciado en la gráfica 4.25 que en la gráfica 4.24, pues este empieza alrededor de los 820°C y solo denota crecimiento, pues nunca alcanza el máximo ni decrece. En el segundo pico de vanadio para V₅/C_{32L} se muestra un hombro alrededor de los 800°C atribuible a especies poliméricas de

vanadio con una mayor interacción hacia el soporte. Se realizó una reducción del soporte 31L, en donde se observa que aparecen algunos picos muy pequeños, curiosamente aparece uno a la temperatura donde se puede pensar que tiene especies reducibles de vanadio, sin embargo se trata de otro compuesto ya que este soporte no tiene vanadio.

Al observar el termograma de V_5/Ti , se nota solamente un pico con un hombro que aparece desplazado hacia la izquierda y con una temperatura máxima de reducción de $250^\circ C$. También en el termograma de V_6/Al solamente aparece un pico con una temperatura máxima de reducción en $305^\circ C$, este pico se encuentra desplazado a la derecha comparándolo con el pico de V_5/Ti , por lo que se presume una interacción mayor de la fase activa con la alúmina que con la titanía, sin embargo este pico aparece desplazado a la izquierda comparado con los carbones.

Se calculó el porcentaje de vanadio presente en el primer pico de reducción mediante la técnica de TPR, los cálculos son mostrados en el apéndice. Los resultados en la tabla 4.13 y se comparan con los obtenidos mediante SEM-EDX.

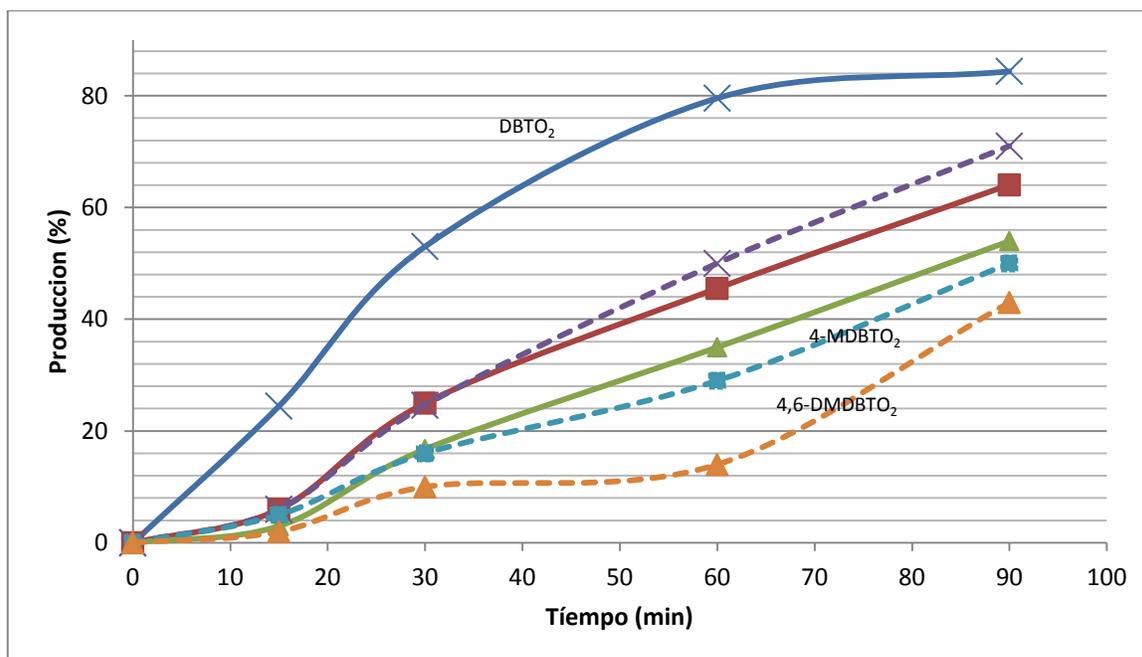
Tabla 4.13. Porcentaje de vanadio presente dentro del primer pico del TPR.

Catalizador	Contenido de vanadio de acuerdo a TPR del primer pico (%)	Contenido total de vanadio de acuerdo a SEM-EDX (%)
V_5C_{31L}	4.03	4.94
V_5C_{32L}	4.23	5.18
V_5/C_{sig}	4.21	5.3
V_7/C_{sig}	4.65	6.78
V_{10}/C_{sig}	6.62	8.94
V_{15}/C_{sig}	8.67	12.36
V_5/Ti	3.89	4.82
V_6/Al	5.85	6.29

En la tabla 4.13 se observa que los porcentajes de vanadio obtenidos en el primer pico son menores que los obtenidos en SEM-EDX, esto indica que no todo el

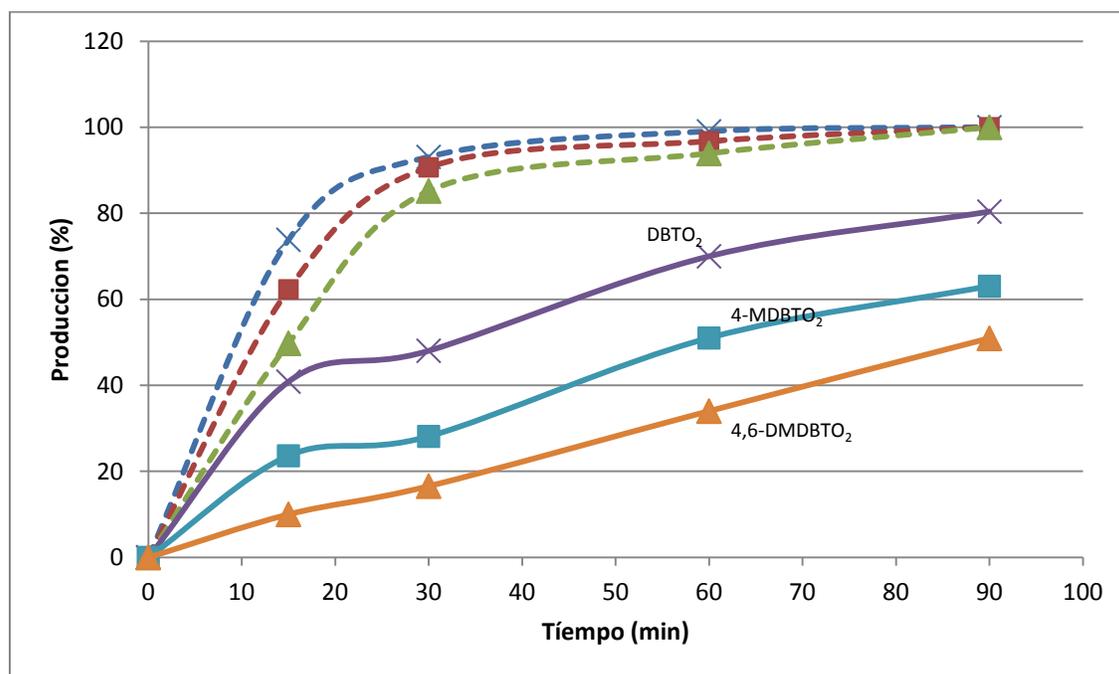
vanadio presente en los catalizadores se encuentra en el primer pico, que una fracción se encuentra en el segundo pico, obviamente solo para aquellos catalizadores que presenten un segundo pico (soportes carbonosos). El vanadio restante del análisis de SEM-EDX que no se encuentra en el primer pico, es muy poco para argumentar que existen especies poliméricas de vanadio en el segundo pico, pues para el contenido de vanadio restante, no se esperaría un segundo pico más grande que el primero. El segundo pico de reducción no terminó de definirse a la temperatura que alcanza el sistema de caracterización (900°C).

A continuación se muestran los resultados de actividad catalítica para cada catalizador de la serie B. Al igual que en las micrografías, se ordenaron las pruebas con catalizadores soportados en materiales que tenían algo en común, es decir los carbones obtenidos en el laboratorio (gráfica 4.26) , los carbones sigma (gráfica 4.27 y 4.28) y los soportes tradicionales (gráfica 4.29).

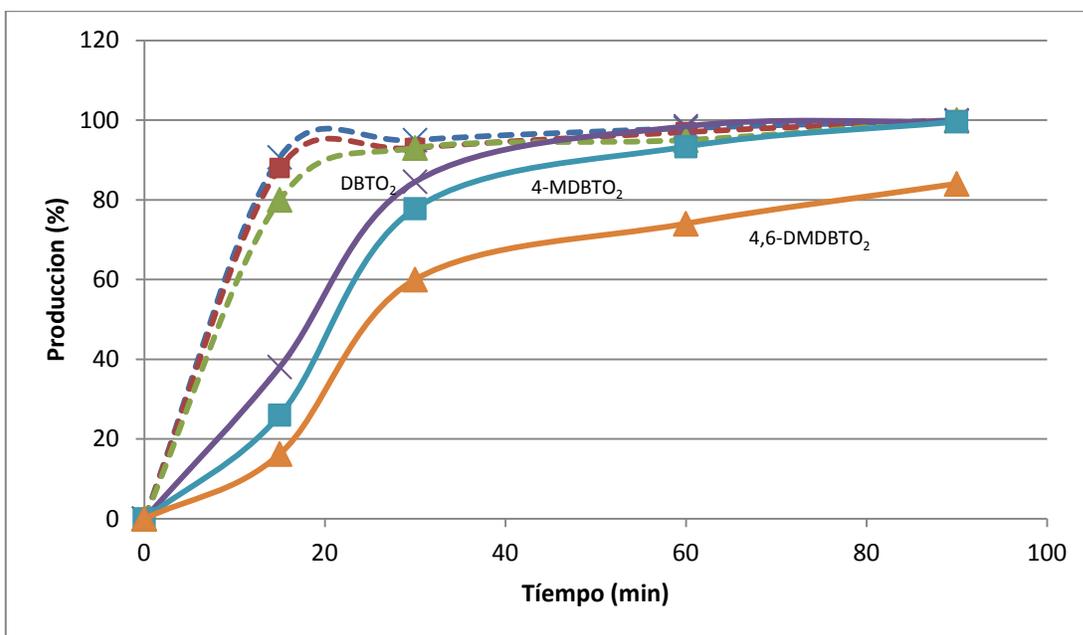


Gráfica 4.26. Producción de sulfonas utilizando V₅/C_{31L} (- - -) y V₅/C_{32L} (—). DBTO₂ (X), 4-MDBTO₂ (■) y 4,6-DMDBTO₂ (▲).

En la gráfica 4.26 se observa que el catalizador representado por la línea continua (V_5/C_{32L}) presenta una mayor producción de sulfonas que el representado por la línea segmentada (V_5/C_{31L}). Se aprecia que lo máximo que se puede obtener con V_5/C_{32L} es un 84, 65 y un 54% de las especies $DBTO_2$, 4-M $DBTO_2$ y 4,6-D $MDBTO_2$ respectivamente. Si se comparan estos resultados con los obtenidos con V_1/CN_2 de la serie A, son bajos ya que con el mismo contenido de vanadio, V_1/CN_2 obtuvo producciones de sulfonas cercanas al 99%. Entonces los carbones preparados a partir de llanta no parecen ser tan buenos soportes como lo es el carbón Sigma, puesto que la gran área de este último parece influir en los resultados de producción. Se presentan los resultados para los catalizadores preparados con carbones Sigma como soportes, en todos ellos, solo cambia el porcentaje de vanadio presente en cada uno. Se agrupó V_5 con V_{10} (gráfica 4.28) y V_7 con V_{15} (gráfica 4.27), esto para comparar el efecto de la carga de vanadio en cada uno de ellos.



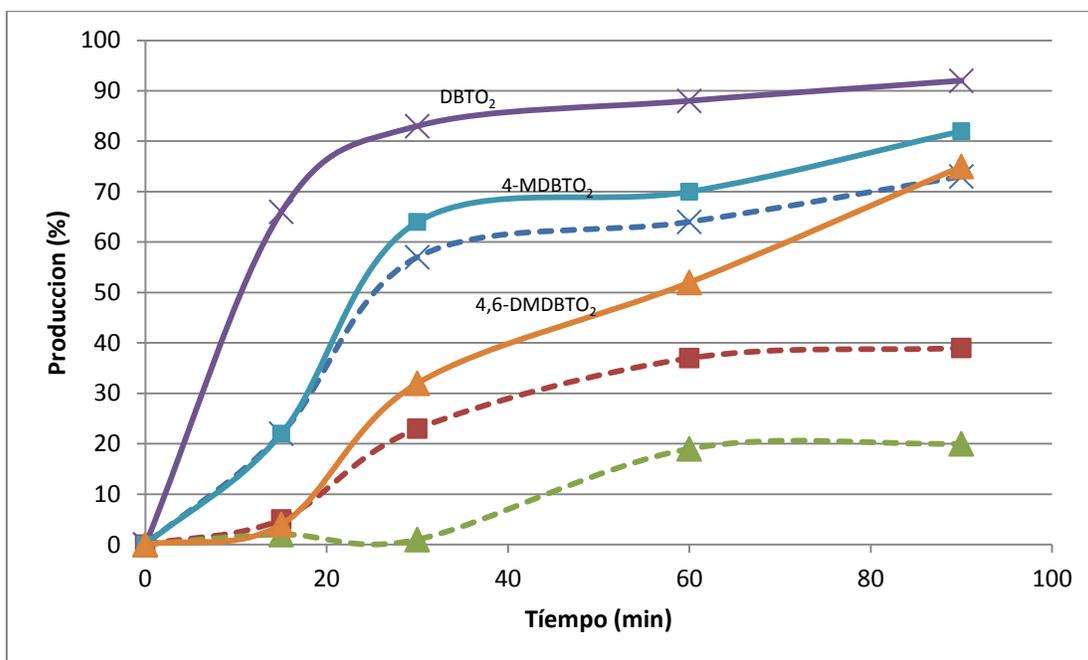
Gráfica 4.27 Producción de sulfonas utilizando V_7/C_{sig} (- - -) y V_{15}/C_{sig} (—). $DBTO_2$ (X), 4-M $DBTO_2$ (■) y 4,6-D $MDBTO_2$ (▲).



Gráfica 4.28 Producción de sulfonas utilizando V_5/C_{sig} (- - -) y V_{10}/C_{sig} (—). $DBTO_2$ (X), $4-MDBTO_2$ (■) y $4,6-DMDBTO_2$ (▲).

En las gráficas 4.27 y 4.28 se aprecia que con los catalizadores de menor contenido de vanadio se obtiene una mayor producción de sulfonas, es decir V_5/C_{sig} y V_7/C_{sig} obtienen mejores resultados que V_{10}/C_{sig} y V_{15}/C_{sig} respectivamente. Inclusive si se compara V_5/C_{sig} y V_7/C_{sig} . El primero obtiene mejores resultados al tiempo de 15 minutos, aunque los dos obtienen prácticamente la misma producción de sulfonas a los 90 minutos del experimento. Si se compara V_{10}/C_{sig} con V_{15}/C_{sig} , es evidente como decrece la máxima producción de sulfonas con el solo hecho de aumentar el porcentaje de vanadio. Esto se debe a la cantidad de cadenas de VO_4 presentes, provocando que se formen especies poliméricas de óxidos de vanadio, lo cual disminuye la actividad de los catalizadores [Cedeño y col., 2008].

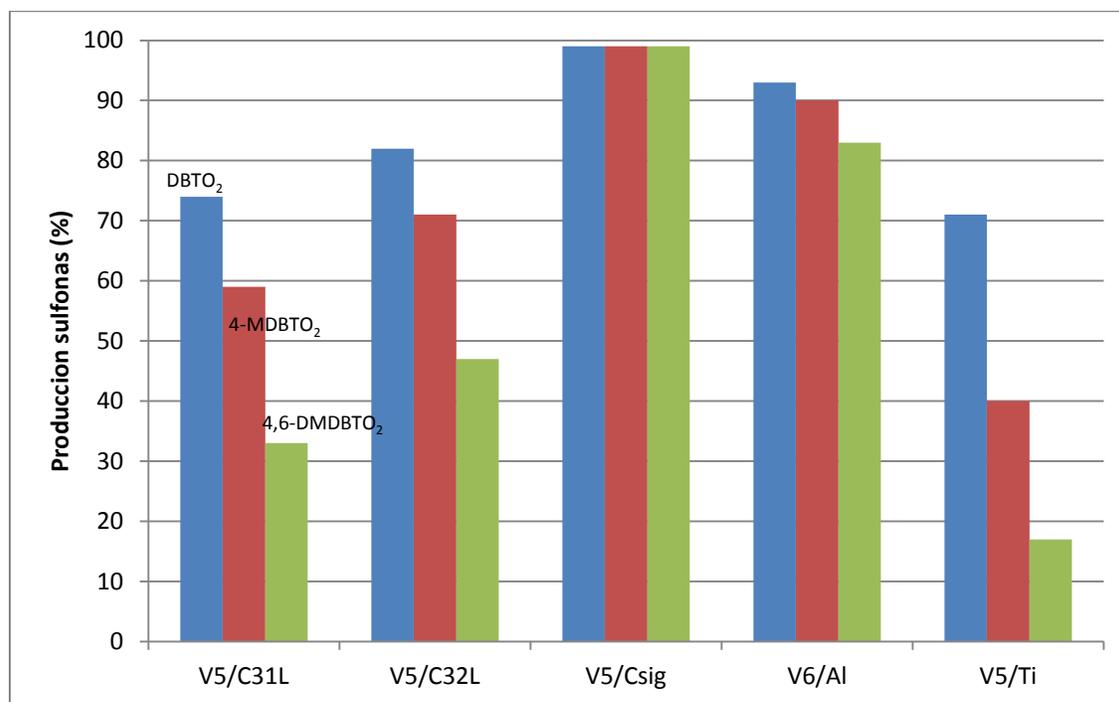
En la gráfica 4.29 se comparan los resultados de producción de los catalizadores soportados en alúmina y titania, dos de los soportes más usados para el proceso de ODS.



Gráfica 4.29. Producción de sulfonas utilizando V₅/Ti (- - -) y V₆/Al₂O₃ (—). DBTO₂ (X), 4-MDBTO₂ (■) y 4,6-DMDBTO₂ (▲).

En la gráfica 4.29 se observa que el catalizador soportado en alúmina presenta una mayor producción de sulfonas que la titania para todos los compuestos azufrados. Para DBTO₂, V₆/Al₂O₃ alcanza un 93%, mientras que V₅/Ti para la misma sulfona obtiene 74%. Este último porcentaje es un poco menos de lo que V₆/Al₂O₃ alcanza con 4,6-DMDBTO₂. Demostrando que de estos dos soportes convencionales, la alúmina parece ser un mejor soporte, pues su catalizador alcanza una mayor producción de sulfonas. La titania presenta una actividad baja pues el compuesto más refractario (4,6-DMDBTO₂) alcanza un valor máximo de 20%, un valor muy bajo considerando que V₅/C_{sig} alcanzó un valor cercano al 99%.

Para representar un poco mejor los datos de producción de sulfonas de la serie B, se agruparon los datos de cinco catalizadores (V₅/Ti, V₆/Al, V₅/C_{sig}, V₅/C_{31L} y V₅/C_{32L}) del último tiempo de muestreo (90 minutos) en la gráfica 4.30, esto con el fin de poder comparar los soportes utilizados en este trabajo y decidir cuál sería conveniente usar, solamente de acuerdo al parámetro catalítico.



Gráfica 4.30. Comparación de soportes para la producción de sulfonas en el minuto 90. De izquierda a derecha para cada soporte se observa: DBTO₂, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂ respectivamente.

La intención de mostrar la gráfica 4.30 es resaltar las producciones que se obtienen cuando se tiene la misma cantidad de fase activa (V₂O₅) en diferentes soportes, excepto por V₆/Al. V₅/C_{sig} tiene los niveles más altos de producción de sulfonas, ya que alcanza el 99% de producción de las tres especies, después se podría situar a V₆/Al como el segundo catalizador más activo, puesto que alcanza un 82% de la especie 4,6-DMDBTO₂, la menos reactiva. Los demás catalizadores podrían clasificarse de mediana actividad, ya que la sulfona 4,6-DMDBTO₂ no alcanza ni el 50% de su producción para los demás catalizadores, aunque se observa una producción del 83% para la especie DBTO₂ con V₅/C_{32L}. Este último catalizador es el que alcanza una mayor producción de sulfonas en comparación a V₅/C_{31L} y V₅/Ti.

Para evaluar las diferencias en el área de los catalizadores, se puede estimar una rapidez de reacción por unidad de superficie en lugar de másica, como es el caso

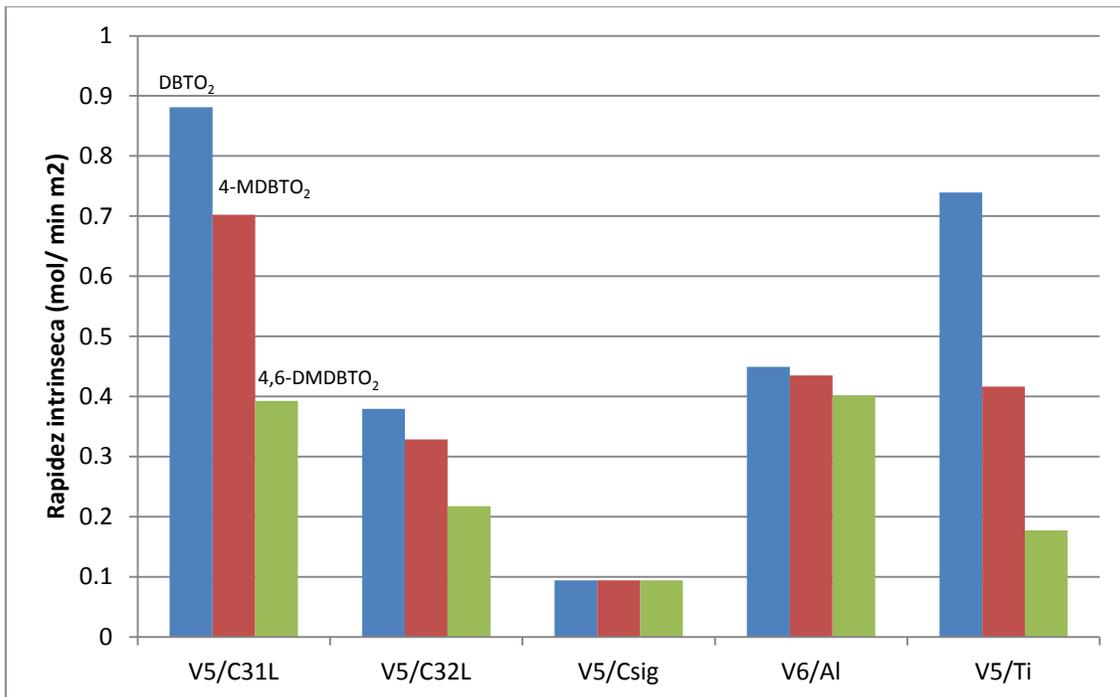
de representar la producción de sulfona para la misma masa de catalizador (gráfica 4.30). Si la concentración del producto (sulfona) es igual a la concentración inicial del reactivo (DBT) por la conversión, entonces la rapidez de reacción se puede expresar como:

$$\frac{[Sulfona]}{gCat} = \frac{C_{A0} X_A}{gCat}$$

Y si ésta expresión se divide entre la superficie del catalizador S_g (m^2/g cat) se obtiene:

$$\frac{C_{A0} X_A}{gCat S_g} \propto \frac{X_A}{S_g}$$

Entonces los resultados de la gráfica 4.30 se pueden representar en la gráfica 4.31, como rapidez de reacción intrínseca [$\text{mol sulfona} / (\text{min})(m^2 \text{ de soporte})$].



Gráfica 4.31. Comparación de la rapidez intrínseca de cada soporte en el minuto 90. De izquierda a derecha para cada soporte se observa: DBTO₂, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂ respectivamente.

En la gráfica 4.31 se puede observar que V_5/C_{31L} es el catalizador que posee una actividad intrínseca mayor para $DBTO_2$ y $4-MDBTO_2$, sin embargo para $4,6-DMDBTO_2$ V_6/Al posee una actividad un poco mayor. Obviamente aquellos catalizadores, cuyo soporte tiene un área superficial grande como el carbón Sigma, tienen una baja actividad intrínseca con respecto a aquellos cuyo soporte no posee un área tan extensa.

Como $4,6-DMDBTO_2$ es la especie menos reactiva, es a la que prestamos atención para ordenar los soportes de acuerdo a su mayor producción de sulfona o su mayor actividad intrínseca.

Más estudios pueden ser realizados para determinar cuál es el mejor soporte entre estos y otros soportes existentes, además de incluir otros soportes que no se estudiaron en este trabajo como sílice, zirconia, cerio, etc. El principal enfoque del trabajo fue la obtención y comparación de soportes carbonosos con aquellos que son usados normalmente en el proceso de ODS.

Estos resultados muestran solo un pequeño panorama de lo que pueden representar los soportes carbonosos en el proceso de ODS, en adición a esto, nuevos carbones activados a partir de los residuos de llantas pueden ser obtenidos para mejorar significativamente la producción de los catalizadores aquí presentados. Es un campo que no se ha experimentado aún, y del que pueden obtenerse aplicaciones muy interesantes.

Conclusiones

Este proyecto se enfocó en obtener soportes carbonosos y probarlos para el proceso ODS, en específico un soporte carbonoso a partir de llantas usadas.

Se analizaron distintas maneras de obtener un carbón activado con una proporción mayor de mesoporos que de microporos. En el trabajo se probaron dos métodos diferentes de activación: física y química. La activación física otorgaba una buena área superficial pero no la proporción de mesoporos adecuada. En cambio la activación química proporcionaba un área superficial mesoporosa más alta, por lo que se decidió que esta fuera el método por la cual se prepararía el soporte. Existían dos materiales precursores para obtener el carbón activado: caucho triturado de llanta y este mismo caucho precalcinado a 250°C. Los dos materiales se ocuparon en ambos métodos de activación, siendo el carbón precalcinado el que presenta el mayor rendimiento, puesto que el caucho perdía bastante contenido másico.

Dentro de las dos activaciones se cambiaron distintas variables del proceso, por ejemplo en la activación física se modificó la temperatura a la que permanecía por dos horas la muestra, se cambió la rampa de calentamiento, el gas acarreador (atmósfera de N₂ o de CO₂) inclusive el número de calcinaciones que se llevaban a cabo (calcinaciones seguidas). Para todas estas variables se concluyó que las condiciones que proporcionaban una mayor área mesoporosa y un rendimiento aceptable (más del 40%) eran: utilizando como gas acarreador CO₂, una rampa de calentamiento de 5°C/min y una temperatura de 850°C, además de que por razones de operación, una sola calcinación bastaría para obtener el área deseada.

La activación química utiliza un agente activante. En todos los casos se utilizó ácido fosfórico. La variable que si se modificó fue la proporción de este agente activante, es decir se trabajó con un porcentaje de 60% peso ácido/carbón y con

un porcentaje de 180. El porcentaje que proporcionó una mayor área fue la solución de 180%. Después de haber realizado la etapa física de la activación, se lavó el material con una solución de HCl 2M. Este paso resultó esencial en la formación porosa de los carbones, pues es evidente que después de cada lavado aumentaba el área de estos. Todas las condiciones anteriores fueron las que se consideraron óptimas para elaborar un carbón con las características deseadas, sin embargo al llevarlo a una escala mayor, se encontró que los resultados no fueron los deseados, puesto que se obtuvo un área mucho menor. Una probable razón de que ocurriera esto es que el flujo de gas acarreador no fue el suficiente o que la distribución en el reactor de cuarzo del carbón no fue la adecuada.

En la preparación de catalizadores se notó que la calcinación es una parte importante en el proceso, pues la atmósfera resulta vital en la preparación. De acuerdo a lo observado, la atmósfera de N₂ permite un rendimiento mayor a la atmósfera de aire. Es importante entonces que catalizadores soportados en carbón sean calcinados en atmósfera inerte.

Al observar los resultados de producción de sulfonas, los catalizadores preparados con soportes carbonosos mostraron que una buena producción podía ser obtenida, principalmente con aquellos soportados en el carbón comercial (Sigma-Aldrich).

Con los catalizadores con cargas bajas de vanadio se obtuvieron casi el 100% de producción de sulfonas en comparación con los catalizadores con una carga mayor de vanadio. Mientras se va aumentando la carga de vanadio el valor final de producción de sulfona se mantiene, pero es alcanzado en tiempos cada vez mayores, hasta que finalmente en la carga más grande de vanadio ya no se obtiene el 100% de producción de sulfonas, ni en el último tiempo, así el compuesto más estérico (4,6-DMDBTO₂) alcanza solamente un valor de 50% con esta carga de vanadio. Entonces la conversión depende de la carga de vanadio, y entre menor sea la carga de vanadio, se obtiene una mayor producción de

sulfonas, al menos hasta un 5% de vanadio. Esta afirmación es observable en los catalizadores soportados con el carbón comercial.

Con los carbones que se sintetizaron en el laboratorio (31L y 32L) también se hicieron catalizadores, pero estos no demostraron ser tan activos como aquellos soportados en el carbón comercial. Sin embargo los dos parecen ser más activos que el catalizador soportado en titania, que fue el menos reactivo de todos. La alúmina demostró también ser un buen soporte para la ODS, al obtener mejores resultados de producción que los soportes carbonosos no comerciales (31L y 32L) y que la titania, pero estos resultados no igualan a los obtenidos con los catalizadores soportados en carbón comercial. Entonces si se tuviera que ordenar los soportes utilizados en este trabajo, de acuerdo a los resultados de producción de sulfonas, específicamente de la especie más estérica (4,6-DMDBTO₂) estos serían ordenados de mayor a menor producción, de la siguiente manera: carbón comercial (Sigma-Aldrich), alúmina, C_{32L}, C_{31L} y titania. Pero si estos mismos soportes fueran ordenados de acuerdo a la rapidez intrínseca de la misma especie, el orden sería el siguiente: alúmina, C_{31L}, C_{32L}, titania y carbón comercial (Sigma-Aldrich).

A pesar del orden en que se ordenaron los soportes, se puede situar a los soportes carbonosos no comerciales como un buen material para catalizadores de ODS. Aún con los resultados obtenidos con el carbón sintetizado, se cree firmemente que estos materiales pueden ser mejorados para tener un mayor impacto en el proceso de ODS, tratando de solucionar los problemas ambientales de tiraderos de llantas y de obtención de diesel con un contenido de ultra bajo azufre.

Con la tecnología adecuada que permita a las llantas usadas ser convertidas en carbón activado, y no contaminar con los gases de combustión en el proceso de obtención, se podría reducir de manera significativa los lugares donde se acumulan estos desperdicios, y si se propusiera el intentar usar este material

como soporte catalítico, podría dar lugar a investigaciones para perfeccionar su uso e inclusive poder adaptarlo a varios procesos industriales, no solo el de ODS, tratando de erradicar problemas de índole ambiental.

Referencias

- Abotsi, G. M. K. and Scaroni, A. W., "A Review of Carbon Supported Hydrodesulfurization Catalysts", *Fuel Processing Tech.* (1989) 107-133.
- Babich I.V. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* Volume 82. (April 2003) 607–631.
- Bird A.J., *Catalyst Supports and Supported Catalysts.* (1987) 87-101
- Cantillo Castrillon Melina, Giraldo Liliana, Moreno Juan Carlos. Preparación de carbones activados a partir de residuos de llantas, activación física y química. *Revista Colombiana de Química.* (2011).
- Cedeño Caero Luis. Catalizadores para desulfuración de combustibles. En Cedeño Caero, Luis y Hernández Pichardo Martha Leticia *Aplicaciones selectas de catálisis.* Editorial Académica Española. (2013). 51-81.
- Cedeño Caero, L., Gomez Bernal, H., Fraustro Cuevas A., Guerra Gomez H. D., y Cuevas Garcia R., Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysis: Part III. Support effect on vanadium-based catalysis. *Catalysis Today* (2008), 133-135, 244-254.
- Cedeño-Caero, L.; Martinez-Abarca, E.; Gómez-Díaz, M.; Pedraza-Archila, F. Desulfuración de organoazufrados presentes en el diesel por oxidación y extracción. Parte I Catalizadores de cobre soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química.* (2005). 241-252.
- Chunshan Song. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental* (2003) 207–238.
- Coloma Fernando. Preparación de catalizadores Pt/C para la hidrogenación selectiva de Crotonaldehído. Tesis doctoral. (1996) 22-28.

- Colvile, R. N. et al. The transport sector as a source of air pollution. Atmospheric Environment 35. (2001) 1537-1565.
- Darlington T., and D. Kahlbaum. Nationwide benefits of a low sulfur diesel fuel. Air improvement resource, Inc. (1999). Recuperado el 6 de Mayo de 2015. http://www2.epa.gov/sites/production/files/2015-03/documents/10242001mstrs_diesel_sulfur_w97_0.pdf
- Da-wei Li, Xi-feng Zhu. Rice husk-based activated carbon with high mesoporosity prepared by a combination of CO₂ activation and boiling in alkaline solution. Carbon Volume 67 (2014) 796.
- Dishun Zhao , Jianlong Wang and Erpeng Zhou. Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Brønsted acid room temperature ionic liquid in the presence of H₂O₂. Green Chemistry, volume. (2007). 1145-1260.
- Duchet J.C., E.M van Oers. Carbon-supported sulfide catalysts. Journal of Catalysis. 80 (1983) 386
- EPA. Scrap tires: Handbook on Recycling Applications and management for the U.S. and Mexico. (2010). Recuperado el 8 de Mayo de 2015. <http://www.epa.gov/osw/conservation/materials/tires/publications.htm>
- Gregg S. J. and Sing K.S.W. Adsorption surface area and porosity. Second edition. Academic Press (1982) 254-262
- Hai Mei, B.W Mei, Teh Fu Yen. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. Fuel, Volume 82. (March 2003) 405–414
- Hernández Enríquez. Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. (2011) 245-252
- https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/jaimefa/jaimecuevas/clase8.pdf
- Hui-Hsin Tseng, Ming-Yen Wey, Yu-Shen Liang, Ke-Hao Chen. Catalytic removal of SO₂, NO and HCl from incineration flue gas over activated carbon-supported metal oxides. Carbon(2003) 1079–1085.
- International Energy Agency. World Energy Outlook . Resumen Ejecutivo. (2008) 6-10. Recuperado el 6 de Mayo del 2015.

https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2010_es_spanish.pdf

- Ismagilov , S. Yashnik , M. Kerzhentsev , V. Parmon , A. Bourane , F. M. AlShahrani , A. A. Hajji & O. R. Koseoglu Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. (2011) 53-3, 199-255.
- Juma M., Z. Korenová, J. Markoš, J. Annus, L. Jelemenský. Pyrolysis and combustion of scrap tire. *Petroleum & Coal* 48. (2006). 15-26.
- Kanervo Jaana M, M. Elina Harlin b, A. Outi I. Krause a, Miguel A. Bañares. Characterisation of alumina-supported vanadium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data. *Catalysis Today* 78 (2003) 171–180.
- Kogan V.M., N. T. Dung y V. I. Yakerson. Comparative study of sulfide Ni-Mo catalysts, supported on γ -Al₂O₃ and activated by using S. *Bull. Soc. Chim. Belg.* (1995) 104, 303
- Koranne Manoj M., Goodwin James G., Marcelin George. Characterization of Silica and alumina supported vanadia catalysis using temperature programmed reduction. *Journal of catalysis* (1994) 369-377.
- Lei Li, Patricia A. Quinlivan, Detlef R.U. Knappe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, Pergamon, (2002) 2087-2090.
- Martinez Huerta M.V, X. Gaob, H. Tianb, I.E. Wachs, J.L.G. Fierroc, M.A. Bañares. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysis: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. *Catalysis Today* (2006) 279-287.
- Moreau P., Hulea V., Gomez S., Brunel D., Di Renzo F. Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites. *Appl. Catal.* 155 (1997) 253.
- Mui Edward L.K., Ko Danny C.K., McKay Gordon. Production of active carbons from waste tires, a review. *Carbon* 42 (2004). 2789-2805.

- Murata S., Murata K., Kidena K., Nomura M. A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes *Energy & Fuels* 18 (2004) 116-121
- Oldenhove, Louis. Handbook of Detergents, Part A: Properties (Serie: Surfactant Science). Capítulo 2: Surfactants: Classification.
- Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Weihua Q. y Kabe T. Oxidative desulfurization of light gas and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & Fuels*. (2000). 1232-1239.
- Pulido Pérez Ricardo. “Carbón activado: una opción para el control de emisiones de especies contaminantes en gases de combustión”. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*. XXVII (1995) 30-38.
- Qian, E. W. Development of Novel Nonhydrogenation Desulfurization Process: Oxidative Desulfurization of Distillate. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. (2008) 51, 14-31.
- Rang, H.; Kann, J.; Oja, V. Advances in Desulfurization Research of Liquid Fuel. *Oil Shale* (2006) 164–176.
- Rodriguez Romero Luis. Estudio de la oxidación parcial de metano sobre catalizadores de WO_3 soportados. Tesis Doctoral. Universidad de Castilla - La Mancha. (1999) 32-45.
- Rodriguez-Reinoso Francisco. The role of carbón materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* Vol. 36. (1998). 159-175.
- Rodriguez-Reinoso y A. Linares-Solano. P. A. Thrower (ed). “Chemistry and Physics of Carbon”. New York: Marcel Dekker. Vol 21 (1988) 1-4.
- Rodriguez-Reinoso, I. Rodriguez-Ramos, C. Moreno-Castilla, A. Guerrero-Ruiz and J.D. Lopez-Gonzalez. Platinum catalysts supported on activated carbons: I. Preparation and characterization. *J. Catal.* (1986) 171
- Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio and M.A. Muñecas. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the

adsorption of molecules of different polarity. *J. Phys. Chem* 96, (1992). 2707-2710

- Thomas J.M. Principles and practice of heterogeneous catalysis. Wiley-VCH (1999) 519
- Weckhuysen, B.M. and Keller D.E. (2003). Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 78, 25-46.
- Xu D., Wenshuai Zhu, Huaming Li, Jingtong Zhang, Fang Zou, Hua Shi, and Yongsheng Yan. Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by V_2O_5 in Ionic Liquids at Room Temperature. *Energy & fuels*. (2009). 5929-5933.
- Yanjie Li, Quinyan Li, Properties improvement of paper mill sludge-based granular activated carbon fillers for fluidized-bed reactor, *Journal of Hazardous Materials*.(2011)34-38
- Zhu Zhenping, Zhenyu Liu, , Shoujun Liu, Hongxian Niu. A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH_3 at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*. (1999) 229–233

Apéndice

Para obtener la cantidad de vanadio en cada catalizador, se hace uso del área bajo la curva de cada termograma del análisis de reducción a temperatura programada.

Se necesita un factor que permita conocer los moles reducidos de vanadio (F_{red}), Para conocer este factor se realizan pruebas de referencia con un óxido de algún metal que pueda ser reducido en su totalidad, en este caso se utilizó Ag_2O . Una cantidad conocida de este óxido es introducido al equipo, se hace pasar una mezcla de H_2/Ar (30% H_2 V/V) y así se conoce la cantidad de H_2 utilizado para reducir la muestra. El equipo registra el tiempo (min), la temperatura ($^{\circ}C$) y la diferencia de conductividad en la mezcla (mV). Graficando la diferencia de conductividad en función de la temperatura se obtiene una curva cuya área es proporcional a la cantidad de especie activa presente en el catalizador.

Para obtener el factor de reducción (F_{red}):

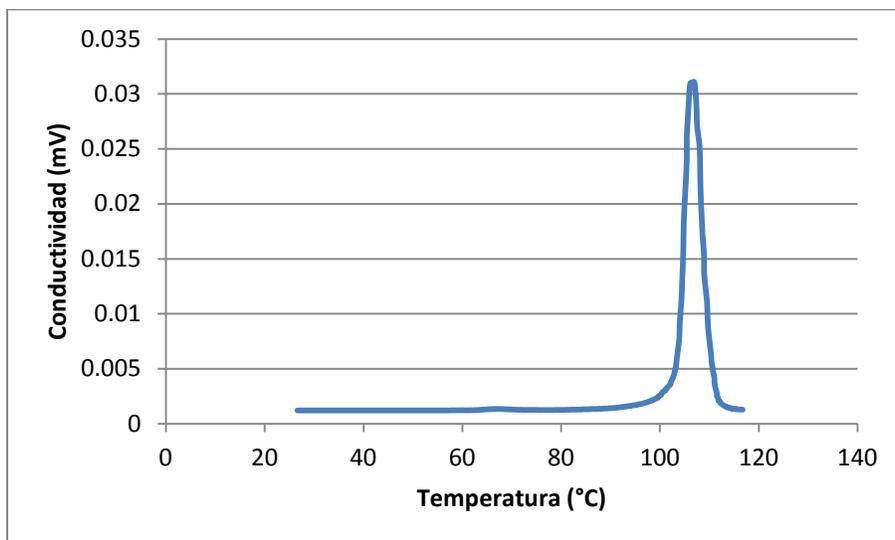
$$F_{red} = \frac{mol H_2}{ATPR (Ag_2O)}$$

$$Mol H_2 = \frac{g \text{ iniciales } Ag_2O}{231.64 \frac{g}{mol} Ag_2O}$$

$$ATPR (Ag_2O) = \text{Area bajo la curva de la muestra de } Ag_2O = 0.1618 \text{ mV } C$$

De acuerdo a la siguiente reacción, la estequiometría de moles de H_2 a Ag_2O es 1:1.





Grafica A1. Reducción de la muestra patrón de Ag_2O

El ATPR del óxido de plata es obtenida con el área bajo la curva de la gráfica A1.

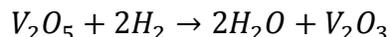
Así se obtiene que: $F_{red} = 0.001546 \frac{mol H_2}{mV C}$

Ahora se puede realizar un cálculo para conocer la cantidad de vanadio reducible en los catalizadores. Se realizó el ejemplo de V_5/C_{31L}

$$Mol H_2 reales = F_{red} * ATPR V5C31L$$

$$Mol H_2 reales = 0.001546 \frac{mol H_2}{mV C} * 0.1301 mV C = 0.0002 mol H_2$$

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



La estequiometría de la reacción de V_2O_5 a H_2 es 1:2, entonces los moles de V_2O_5 son la mitad de los reales de hidrógeno. Con estos moles se puede conocer los gramos de V_2O_5 presentes en el catalizador.

$$Mol V_2O_5 = \frac{0.0002 mol H_2}{2} = 0.0001 mol V_2O_5$$

$$g \text{ de } V_2O_5 = 0.0001 \text{ mol } V_2O_5 * 181.88 \frac{g}{\text{mol de } V_2O_5} = 0.018 \text{ g de } V_2O_5$$

El contenido de vanadio presente en V_2O_5 corresponde a un 56.1 %, entonces basta con hacer el siguiente cálculo para obtener el contenido de vanadio elemental presente en el catalizador.

$$V = \frac{g \text{ de } V_2O_5}{g \text{ de muestra}} * 56.1 = \frac{0.018}{0.25} * 56.1 = 4.03$$