



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS- CATÁLISIS E INGENIERÍA DE
REACCIONES

CATALIZADORES ANFIFÍLICOS PARA DESULFURACIÓN OXIDATIVA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
MAURICIO LÓPEZ LUNA

TUTOR PRINCIPAL
DR. LUIS CEDEÑO CAERO, FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad de México, Junio, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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: Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

Secretario: Dra. Julia Aguilar Pliego

Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia

1^{er.} Suplente: Dr. Rogelio Cuevas García

2^{d o.} Suplente: Dr. Luis Cedeño Caero

Lugar donde se realizó la tesis: Unidad de investigación en catálisis (UNICAT), Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, México, Ciudad de México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Luis Cedeño Caero

FIRMA

Agradecimientos

Al proyecto DGAPA IN115317 por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

Al Dr. Rogelio Cuevas García por la asesoría brindada durante las mediciones de propiedades texturales y las caracterizaciones por TGA.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por su apoyo y asesoría durante las caracterizaciones por medio de espectroscopia Infrarroja.

A la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas por el apoyo y asesoría brindado para realizar el análisis de muestras mediante espectroscopia Raman en el laboratorio de Materiales avanzados del Instituto de Física de la UNAM. Los espectros tomados por el Ing. Ma. Cristina Zorrilla contribuyeron de manera decisiva en la conclusión de este trabajo.

A la Ing. Carla Segovia Trinidad por el apoyo y paciencia brindada durante la realización de este trabajo.

Un agradecimiento especial al Dr. Luis Cedeño Caero y a toda su familia por la asesoría y apoyo brindado tanto en la realización de este trabajo como en el día a día de la vida. Gracias.



ÍNDICE

Capítulo 1 Introducción	1
Capítulo 2 Antecedentes	4
2.1 Introducción	4
2.2 Desulfuración oxidativa (ODS)	7
2.3 Catalizadores anfílicos para ODS	10
2.4 Hipótesis y objetivos del trabajo	13
Capítulo 3 Metodología	14
3.1 Preparación de catalizadores	14
3.1.1 Catalizadores de tungsteno	14
3.1.1.1 Catalizadores de tungsteno modificados con CTAB	14
3.1.2 Catalizadores de vanadio	15
3.1.2.1 Catalizadores de vanadio modificados con CTAB	15
3.1.3 Catalizadores bimetálicos	15
3.1.4 Catalizadores reducidos	15
3.1.5 Catalizadores bimetálicos reducidos modificados	15
3.2 Reducción a temperatura programada	16
3.3 Análisis termogravimétrico	17
3.4 Mediciones de fase lixiviada	17
3.5 Espectroscopia infrarroja	18
3.6 Espectroscopia Raman	18
3.7 Microscopia electrónica	18
3.9 Medición de propiedades texturales	18
3.9 Pruebas de actividad	18
3.9.1 Pruebas de referencia	19
3.9.2 Pruebas a 3 fases	19
Capítulo 4 Resultados y Discusión	20
4.1 Caracterización de catalizadores	20
4.1.1 Identificación de CTAB en el catalizador; análisis termogravimétrico	20
4.1.2 Área superficial de los catalizadores	29
4.1.3 Análisis elemental y microscopia electrónica de barrido	31
4.1.4 Perfiles de TPR de catalizadores monometálicos de tungsteno	39
4.1.5 Perfiles de TPR y UV de catalizadores de tungsteno modificados	42

4.1.6 TPR de catalizadores bimetalicos	43
4.1.7 Espectroscopia FTIR-ATR.....	49
4.1.8 Lixiviación de fase activa en la modificación de los catalizadores en húmedo.....	51
4.1.9 Espectros Raman.....	52
4.1.10 Microscopia electrónica de transmisión	59
4.2 Actividad catalítica.....	60
4.2.1 Catalizadores monometálicos de tungsteno.....	61
4.2.2 Catalizadores modificados de tungsteno.....	63
4.2.3 Catalizadores de vanadio de referencia.....	65
4.2.4 Actividad de catalizadores bimetalicos	67
4.2.5 Catalizadores parcialmente reducidos	69
4.2.6 Pruebas a 3 fases	71
4.3 Discusión general	76
Conclusiones.....	80
Referencias	81
Información Adicional.....	88

CAPITULO 1

Introducción

La desulfuración de combustibles de origen fósil se ha convertido en un tema de investigación importante de talla mundial. Las regulaciones ambientales respecto al contenido de azufre en el diésel comercial se han intensificado en todos los países desarrollados y en vía de desarrollo del mundo. En Estados Unidos de América desde el 2006 se restringe el contenido de azufre a 15 ppm (ULSD). Alemania, Japón, Reino Unido y los países pertenecientes al Consejo Nórdico han restringido el contenido de azufre en el diésel a 10 ppm e incluso Suecia se ha propuesto comercializar diésel con 0% de contenido de azufre (Fuel regulations, 2017).

En México, a partir del 2008, la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 indica que el contenido máximo de azufre debe ser menor a 30 ppm para la gasolina Magna y menor a 15 ppm para el diésel. Como consecuencia, el sistema nacional de refinerías ha realizado modificaciones al proceso convencional de desulfuración, hidrodesulfuración (HDS). Entre las mejoras propuestas figuran incrementar la actividad de los catalizadores para HDS, alimentar hidrógeno de alta pureza al reactor, operar a condiciones más severas de presión y temperatura, utilizar internos de nueva tecnología para mejorar el mezclado dentro del reactor, acoplar en serie 2 o más unidades desulfuradoras, etc. Sin embargo, el costo de estas soluciones es elevado (El-Gendy et al., 2015).

Esta problemática ha motivado al desarrollo de tecnologías alternas para cumplir con las especificaciones de las normas impuestas. Entre las nuevas tecnologías de desulfuración propuestas para abordar el problema destaca la desulfuración oxidativa (ODS) (Ismagilov et al., 2011; Babich et al., 2003). El proceso ODS consiste en oxidar a los compuestos azufrados a sulfonas, las cuales, siendo solubles en disolventes polares, pueden ser removidas fácilmente utilizando una extracción líquido-líquido desde la fase no polar (combustible) hacia la fase polar (disolvente de extracción) (Stanislaus et al., 2010; Otsuki et al., 2000; Te et al., 2001; Murata et al., 2004).

El proceso ODS permite remover los compuestos azufrados residuales y refractarios de la HDS convencional en condiciones de operación suaves ($>100^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica), logrando contenidos de ultra-bajo azufre en el diésel (ULSD) (Mjalli et al., 2014). La ODS puede considerarse como una alternativa económica a las soluciones propuestas por el sistema nacional de refinerías, pues puede usarse como un proceso complementario a la HDS tradicional para lograr desulfuraciones profundas de combustibles, en lugar de llevar a condiciones severas de operación, sustituir el catalizador de la unidad de HDS o acoplar unidades en serie de HDS que no opera a su capacidad de diseño.

Existen muchas configuraciones posibles para realizar la ODS (Anisimov et al., 2009), sin embargo, una de las que más ventajas técnicas y económicas presenta es el proceso de oxidación extracción (OE) con catalizadores sólidos, donde la reacción de oxidación y la extracción líquido-líquido ocurren en el mismo equipo. Al final del proceso, se obtienen combustibles con contenidos ultra-bajos de azufre y sin modificar la calidad previa del combustible (Gómez-Bernal et al., 2009).

Los catalizadores típicos para desulfuración oxidativa son óxidos de metales de transición con alto estado de oxidación y acidez de Lewis (W, Mo, Cr, V, Ti, Re, Pd, Au, Ag y Mg) (García-Gutiérrez et al., 2012). Se utilizan líquidos polares como disolventes de extracción, el disolvente de extracción más

utilizado es el acetonitrilo (Ramírez-Verduzco et al., 2008; Gómez-Bernal et al., 2005). Los agentes oxidantes normalmente son peróxidos o perácidos, el peróxido de hidrógeno destaca como uno de los agentes oxidantes más efectivos (Campos-Martin et al., 2010).

Algunos de los desarrollos sobre ODS en los últimos años se han enfocado en desarrollo de catalizadores bimetálicos y multimetálicos más activos (Mokhtar et al., 2017) y en el diseño de catalizadores con más de una función en el proceso, como es el caso de los catalizadores que tienen la función de estabilizar emulsiones (Crossley et al., 2010), los cuales presentan grandes ventajas en procesos que ocurren en más de una fase líquida.

En años recientes ha tomado mucha importancia el desarrollo de tecnología para ODS que pueda contribuir a eliminar todas las limitaciones del proceso (Mjalli et al., 2014). Dentro de este contexto, la investigación en la mejora de mezclado de la fase polar y no polar en el proceso OE ha tomado relevancia. Entre las mejoras más destacadas está el uso de surfactantes (Jiang et al., 2011), diseño de microreactores (Huang et al., 2008) y el uso de ultrasonido (Dai et al., 2008). El uso de surfactantes ha mostrado resultados prometedores mediante el uso de catalizadores modificados con surfactantes (catalizadores anfífilicos), los cuales tienen la capacidad de estabilizar emulsiones y catalizar al mismo tiempo (Zhu et al., 2011). Sin embargo, uno de los problemas con los catalizadores anfífilicos convencionales es que no son soportados y presentan bajas densidades de sitios activos por unidad de masa por lo que se utiliza mucho volumen y masa de catalizador, además, en algunos casos se suelen formar emulsiones muy estables o se necesitan operaciones de precipitación para separar el catalizador (Li et al., 2004).

Con el objetivo de hacer aún más rentable el proceso de ODS, en este trabajo se presentan 2 contribuciones al desarrollo científico del proceso: el estudio de catalizadores bimetálicos soportados con alta actividad que permitan el uso de menos catalizador y/o tiempos de residencia menores en el reactor de ODS, y el estudio de la síntesis de catalizadores anfífilicos soportados para ODS con alta densidad de sitios activos, que además de catalizar la reacción puedan actuar como agentes emulsificadores en el proceso.

Pocos sistemas bimetálicos han sido estudiados para ODS (Han et al., 2013; Alvarez-Amparán et al., 2017; Chang et al., 2010; Mokhtar et al., 2015; González-García et al., 2010) y su comportamiento aún no se ha dilucidado claramente. El sistema bimetálico para desulfuración oxidativa en el que se enfoca este trabajo es el de tungsteno-vanadio y no ha sido reportado en la literatura previamente, el estudio se enfoca en el desempeño del sistema catalítico y en el efecto de la interacción W-V sobre la actividad del catalizador. El sistema W-V representa un sistema de interés debido al buen desempeño del óxido de tungsteno como catalizador (Tolentino-Navarro et al., 2015; Long et al., 2014) y del amplio conocimiento que se tiene sobre catalizadores de V_2O_5/Al_2O_3 para desulfuración oxidativa (Cedeño-Caero et al., 2008).

Los estudios de catalizadores con 2 o más funciones para ODS se enfocan principalmente en el uso de iones líquidos, POMs (polyoximetallates) y MOFs (metal-organic frameworks) (Ibrahim et al., 2017; Ribeiro et al., 2016; Li et al., 2017). Sin embargo, estudios recientes (Oliveira et al., 2014) han demostrado que es posible utilizar surfactantes como aditivos para modificar catalizadores másicos con grupos hidroxilo en la superficie y brindarles la capacidad de estabilizar mezclas entre líquidos polares y no polares. El uso de catalizadores soportados anfífilicos para ODS no ha sido investigado previamente. En este trabajo se hace una investigación respecto a la posibilidad de modificar catalizadores soportados convencionales de ODS con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (molécula anfífilica).

En el capítulo de Antecedentes se hace una revisión bibliográfica sobre los procesos de desulfuración vigentes, su importancia y las tecnologías emergentes de desulfuración de combustibles. Se presenta además una revisión sobre los últimos avances en la ODS y los desarrollos de catalizadores anfílicos. Al final de la sección, se plantea la hipótesis y los objetivos de este trabajo.

En el capítulo de Metodología se describe el método de preparación de los catalizadores modificados y bimetálicos, se especifican los equipos y condiciones de operación de las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas, los reactivos utilizados y el sistema utilizado para realizar las pruebas de actividad de los catalizadores.

En la sección de Resultados y Discusión se presentan los resultados obtenidos de todas las experimentaciones descritas en el apartado de Metodología, además, se discuten los resultados de cada experimento individualmente. La sección se cierra con una discusión general de todos los resultados obtenidos. Finalmente se presentan las conclusiones derivadas de este trabajo.

CAPITULO 2

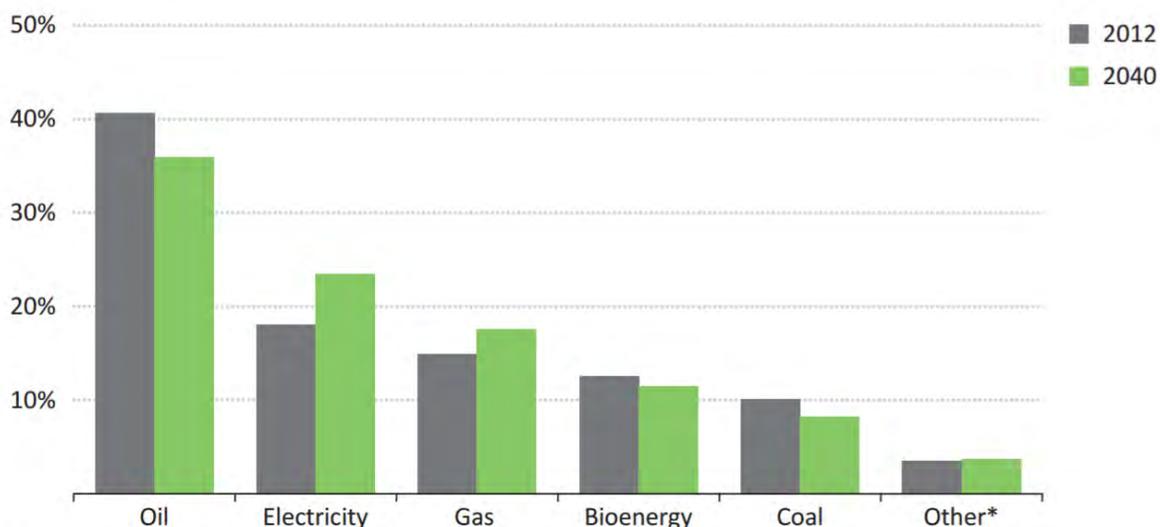
Antecedentes

En este capítulo se hace una revisión bibliográfica general sobre la ODS y su importancia. También, se presenta información relevante sobre catalizadores anfífilicos y las investigaciones más recientes en el proceso de ODS. Después, se pone en contexto este trabajo dentro del esfuerzo en investigación más reciente en el área. Finalmente se presenta la hipótesis y los objetivos de este trabajo.

2.1 Introducción

Los combustibles de origen fósil se prevén como la principal fuente de energía por lo menos hasta el 2040 (World Energy Outlook, 2014), e incluso en años posteriores, aún se tendrá una dependencia considerable de los derivados de petróleo (figura 2.1.1). El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos con muchas trazas de compuestos oxigenados, azufrados, nitrogenados y metales (Matar et al., 2001). Cerca del 75% de los productos finales de la refinación de un crudo promedio son diésel y otros combustibles.

Para poder disponer de los combustibles derivados del petróleo se realizan multitud de operaciones unitarias y procesos de acondicionamiento, entre estos últimos se encuentra la desulfuración de los combustibles. El interés capital en la desulfuración de combustibles surge a partir de los muchos efectos negativos que generan los compuestos azufrados provenientes de la combustión de los combustibles con contenidos de azufre. Se tiene principal interés en su efecto adverso en la salud y en el medio ambiente (Hayyan et al., 2015; Saikia et al., 2014; Boniek et al., 2015), pero también los procesos industriales que trabajan con corrientes de combustibles con contenido de azufre se ven afectados, principalmente por catalizadores de proceso envenenados y problemas de corrosión. Los automóviles y transportes normalmente se ven afectados por el envenenamiento de sus mofles catalíticos por la combustión de combustibles con compuestos azufrados (Mjalli et al., 2014).



* Includes heat and renewables except bioenergy.

Figura 2.1.1. Proyección del consumo de energía mundial. Información extraída de World energy Outlook, 2014.

La demanda energética mundial crece a medida que la población mundial aumenta. Se especula que la tasa de aumento de energía en el mundo será del 0.8% por año hasta el 2035 (OPEC 2011). Además, la demanda de diésel será la que experimente el mayor aumento entre el resto de los combustibles siendo el principal producto derivado del petróleo (figura 2.1.2).

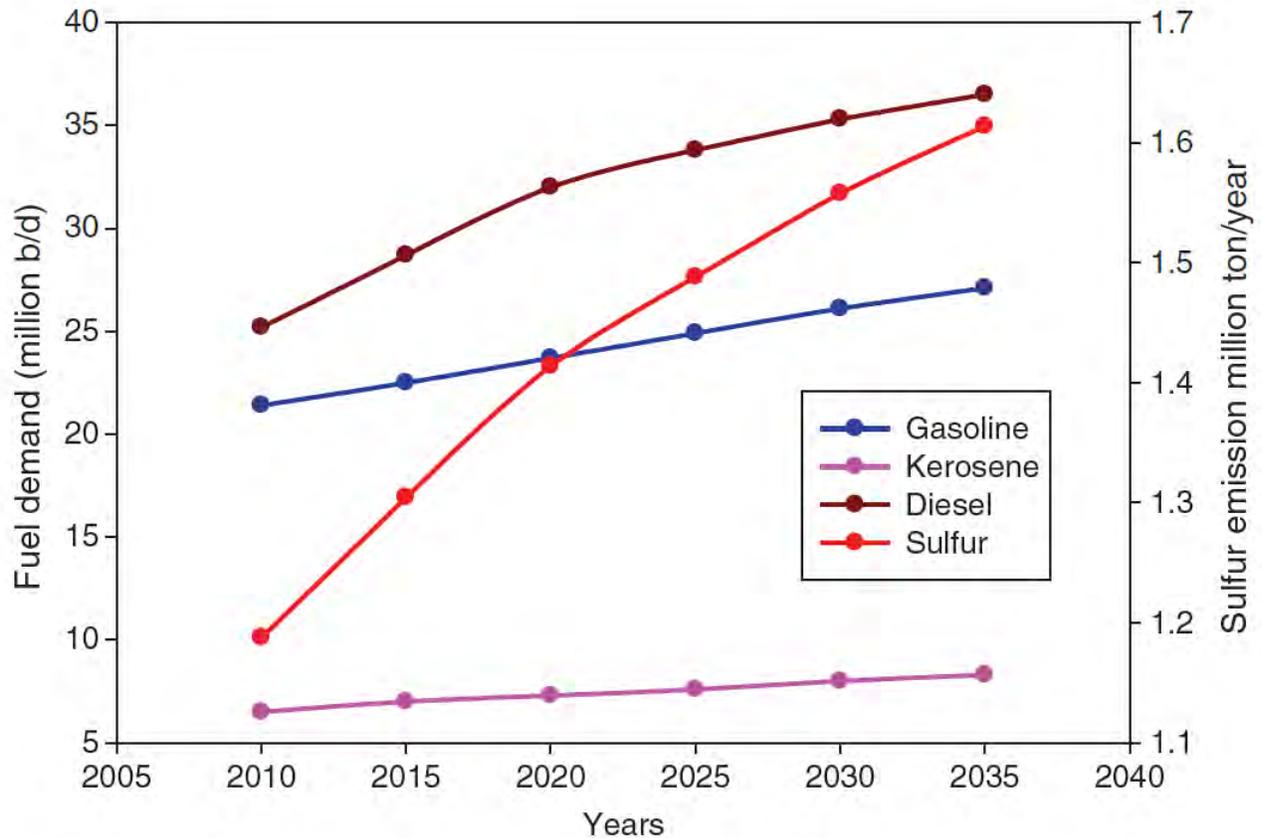


Figura 2.1.2. Expectativas de demanda de combustibles y emisión de azufre asociada. Información extraída de OPEC, 2011.

Los crudos que se extraen son cada vez de menor calidad y con mayores contenidos de azufre, por lo que si no se da solución a los problemas de remoción de azufre en los combustibles las emisiones de azufre incrementarían considerablemente a largo de los años (Figura 2.1.2).

Como resultado de los problemas generados por la presencia de azufre en los combustibles, las normativas ambientales en algunas partes del mundo son cada vez más estrictas y restringen el contenido de azufre en los combustibles a contenidos de ultra-bajo azufre. En algunos países de la unión europea se restringe el contenido de azufre a 10 ppm en el diésel (ULSD) mientras que en Estados Unidos se mantiene en 15 ppm. En México desde el 2008 el diésel debe tener un contenido de azufre menor a 15 ppm (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005). Sin embargo, el objetivo a largo plazo es conseguir combustibles 100% libres de compuestos azufrados (World Energy Outlook, 2016), además de que especificaciones técnicas de futuras tecnologías en automoción requerirán de combustibles literalmente sin azufre (Song et al., 2003).

El proceso más utilizado para desulfurar en las refinerías es la HDS (Xiao et al., 2014). Es un proceso bien estudiado y continúa dominando la industria de la desulfuración de combustibles en el mundo. La HDS se sigue utilizando en las refinerías porque es una tecnología altamente probada (Mjalli et al., 2014). El proceso, de manera general, implica la reacción de los compuestos azufrados con H_2 para generar H_2S e hidrocarburos, el H_2S se remueve mediante el proceso Claus. Las condiciones típicas de operación de una unidad de HDS son de 300 - 400°C y presiones de 20 - 130 atm, sin embargo, para cortes más pesados se requieren condiciones aún más severas de operación (Jeong et al., 2013). Los catalizadores típicos utilizados en el proceso son $CoMo/Al_2O_3$ y $NiMo/Al_2O_3$ activados por sulfuración (Sánchez-Delgado, 1994; Robinson et al., 2006).

La HDS ocurre en un reactor de lecho percolador (Smith, 1990; Jantaraksa et al., 2015). Las presiones altas de operación pueden generar saturación de olefinas y generar un descenso en la calidad del combustible y las temperaturas altas de operación pueden formar coque causando la desactivación del catalizador. La HDS puede realizar la remoción eficazmente de tioles, sulfuros y tiofenos, pero los alqui-sustituidos de los tiofenos, especialmente los dibenzotiofenos son compuestos difíciles de remover por HDS. Para dar el servicio requerido de desulfuración, las unidades HDS ajustan las condiciones de operación, especialmente la temperatura, la presión y la cantidad de hidrógeno alimentado al reactor, lo que trae como consecuencia un aumento en el costo capital de la operación de desulfuración (Kulkarni et al., 2010).

En este contexto, el desarrollo de nuevas tecnologías más eficientes y que abaraten los costos de desulfuración de los combustibles son necesarias. Actualmente, se realiza investigación en mejorar el proceso estándar de desulfuración (HDS), principalmente en el desarrollo de mejores catalizadores (Zhang et al., 2017) y en el diseño del reactor (Singh et al., 2016; Xu et al., 2014; Yuan et al., 2016). Sin embargo, el interés en procesos alternos y complementarios a la HDS clásica han llamado la atención de muchas empresas y centros de investigación, entre los más representativos se puede nombrar a la adsorción física de compuestos azufrados, la extracción líquida, la biodesulfuración y la desulfuración oxidativa (ODS).

La ODS destaca como uno de los procesos más atractivos debido a su química complementaria a la HDS (Ibrahim et al., 2017), además, el proceso se puede realizar con equipo convencional de una refinería (Ito et al., 2006; Chen et al., 2013), se puede realizar a condiciones de presión atmosférica y temperaturas menores de 100°C, no requiere hidrógeno y los compuestos refractarios en HDS son muy activos en el proceso de ODS. Debido a que la ODS no utiliza hidrógeno, es un proceso especialmente atractivo para medianas y pequeñas refinerías, así como para conjuntos de refinación que no cuenten con un suministro sencillo de hidrógeno (Jiang et al., 2011). En la tabla 2.1.1 se muestra una comparación entre las ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías vigentes para desulfurar combustibles.

Tabla 2.1.1. Comparación entre diferentes tecnologías para desulfurar combustibles.

	Ventajas	Desventajas
HDS	Tecnología bien establecida. Efectiva para retirar tioles sulfurados y tiofenos.	Requiere de altas temperaturas y presiones. Reduce el octanaje de las gasolinas. Problemas de eficiencia al retirar compuestos refractarios.
Adsorción	Ocurre a abajas temperaturas. No se requiere hidrógeno. No produce H ₂ S.	Poca variedad de adsorbentes efectivos reportados. Baja selectividad hacia los compuestos azufrados. Poca capacidad de adsorber.
Biodesulfuración (BDS)	Produce pocos gases contaminantes. Alta especificidad. Bajos costos de operación e instalación. Produce productos de alto valor. Opera a condiciones suaves de presión y temperatura.	Sensible a microorganismos. Se requieren medios de cultivo. Separación de los microbios del combustible. Difícil de alcanzar contenidos ultra bajos de azufre.
Extracción	Baja temperatura de operación. No se requiere hidrógeno. No se requiere catalizador. No hay reacciones indeseadas.	Baja selectividad. Remociones inferiores al 50% de azufre.
Desulfuración oxidativa (ODS)	Condiciones suaves de operación. Química complementaria a la HDS. Compuestos refractarios fácilmente convertidos. No usa hidrógeno.	Manejo de las sulfonas generadas. Baja actividad con tiofenos.

Referencias: Srivastava, 2012; Hayyan et al., 2015; Boniek et al., 2015; Zhao et al., 2015; Fihri et al., 2016; Kulkarni et al., 2010; Abro et al., 2014; Chen et al., 2013; Li et al., 2009; Silva et al., 2013; Caro et al., 2007; Mjalli et al., 2014; Pawellec et al., 2011; Ito et al., 2006.

2.2 Desulfuración oxidativa (ODS)

El interés en los procesos de ODS se ha intensificado en la última década, muchas compañías petroleras se han interesado en la tecnología de desulfuración oxidativa y han registrado múltiples patentes (Ismagilov et al., 2011). En la figura 2.2.1 se muestran las investigaciones relacionadas a ODS y las diferentes instituciones que las realizan.

La ODS implica la reacción entre los compuestos azufrados de los combustibles y un oxidante para formar sulfóxidos y posteriormente sulfonas (Figura 2.2.2). Los productos de la oxidación son compuestos más polares y son fácilmente retirados de la corriente por extracción, adsorción o destilación (Srivastava, 2012). Los oxidantes comunes son ozono, peróxidos orgánicos, perácidos, hidroperóxidos, óxidos de nitrógeno e incluso aire. De entre los oxidantes posibles en el proceso, el H₂O₂ destaca por que

no genera desechos peligrosos (Lo et al., 2003) y es especialmente efectivo cuando se combina con la extracción líquida. La ODS tiene la capacidad de acoplarse a otras tecnologías de desulfuración para aumentar la eficiencia del proceso, normalmente la ODS se realiza con adsorción, extracción o destilación acoplada al proceso principal de oxidación. El proceso de extracción destaca entre estos procesos complementarios por sencillo y por qué al acoplarlo a la ODS se pueden lograr contenidos ultra bajos de azufre en los combustibles (Mjalli et al., 2014).

Entre los disolventes de extracción que se pueden utilizar destacan el dimetilsulfóxido (DMSO), el dimetil éter (DMF), el metanol y el acetonitrilo (Gómez-Bernal et al., 2005). El DMSO y el DMF tienen una alta capacidad de extraer compuestos azufrados, sin embargo, tienen un punto de ebullición alto (~300°C) y muy parecido al punto de ebullición de las sulfonas por lo que se vuelve difícil recuperar el disolvente una vez realizada la extracción. El metanol es un buen disolvente de extracción y tiene un punto de ebullición bajo, pero debido a su densidad es difícil realizar la separación física de la fase combustible. El acetonitrilo destaca como disolvente de extracción debido a que su punto de ebullición es muy bajo y es fácil de destilar, además, es insoluble en los hidrocarburos líquidos (Campos-Martin et al., 2010).

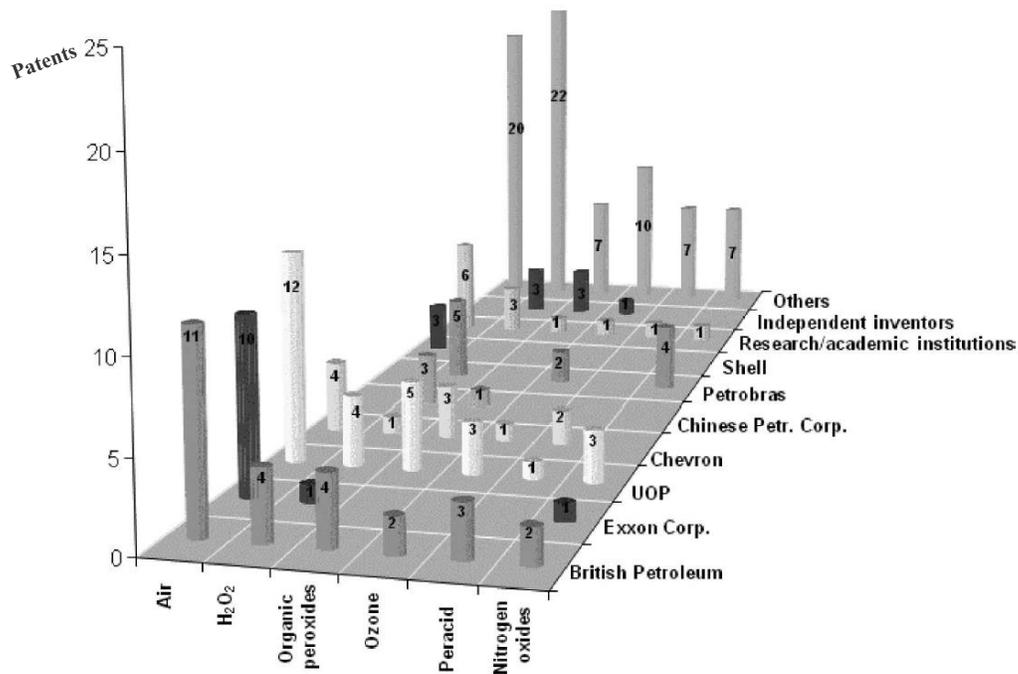


Figura 2.2.1. Compañías e institutos de investigación involucrados en la investigación de ODS, clasificados según el oxidante utilizado. Información extraída de Ismagilov et al., 2011.

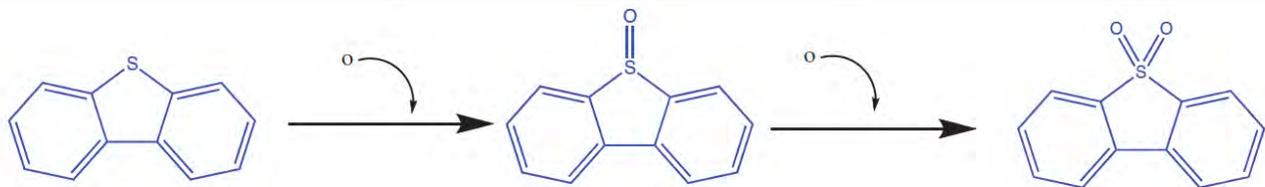


Figura 2.2.2. Esquema de reacción de la oxidación de compuestos azufrados.

El proceso de ODS acoplado con la extracción con acetonitrilo se puede llevar a cabo en un solo equipo realizando la oxidación y la extracción en una sola etapa (proceso OE) o realizar primero la oxidación y posteriormente la extracción de los compuestos azufrados. Sin embargo, el proceso OE ha demostrado ser más eficiente para realizar la desulfuración debido a que la reacción de oxidación desplaza el equilibrio de extracción de los compuestos azufrados logrando eliminar la restricción del equilibrio de reparto entre la fase combustible y el acetonitrilo (Gómez-Bernal et al., 2005). Como resultado del proceso OE se obtiene una fase combustible sin compuestos azufrados y una fase polar con los compuestos azufrados oxidados, las fases se pueden separar fácilmente por un proceso de decantación y el disolvente de extracción se puede regenerar fácilmente por destilación debido al bajo punto de ebullición del acetonitrilo (82 °C) (figura 2.2.3).

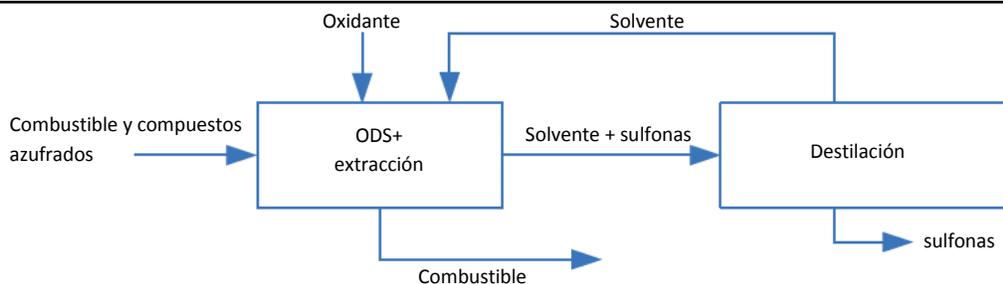


Figura 2.2.3. Sistema OE.

El mecanismo de la reacción de oxidación de los compuestos azufrados refractarios sobre catalizadores de metales de transición ocurre vía formación de peroxoespecies por la interacción con el oxidante (Ishihara et al., 2005; Fomin et al., 1988). En la figura 2.2.4 se muestra el mecanismo propuesto para la oxidación de un compuesto azufrado con un catalizador de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y peróxido de hidrógeno (García-Gutiérrez et al., 2008).

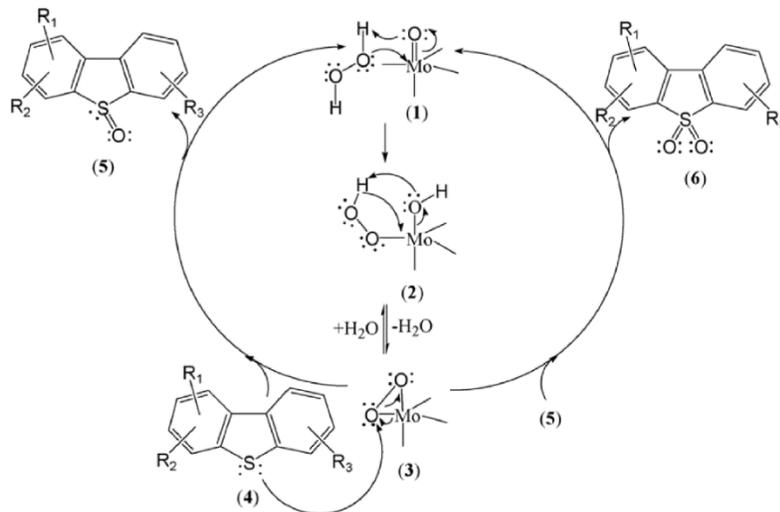


Figura 2.2.4. Mecanismo de reacción para oxidación de compuestos azufrados mediante H_2O_2 (García-Gutiérrez et al., 2008).

El mecanismo descrito en la figura 2.2.4 inicia mediante un ataque nucleofílico del peróxido de hidrógeno sobre el átomo de Mo de las especies superficiales del catalizador (1). El hidroperoxomolibdato formado pierde una molécula de agua (2) para producir una peroxoespecie (3). La peroxoespecie es susceptible a un ataque nucleofílico del átomo de S en el compuesto azufrado (4), el compuesto azufrado ataca a la peroxoespecie y forma un sulfóxido (5). La formación del peroxocomplejo se repite y el sulfóxido realiza otra adición de oxígeno para formar la sulfona (6). Un mecanismo similar ha sido descrito para sales de metales de transición en fase homogénea y para POMs (Rezvani et al., 2015; Campos-Martin et al., 2010).

En trabajos recientes se ha reportado que el uso de 2 o más óxidos metálicos en catalizadores convencionales soportados en alúmina o titania presentan mejoras en la actividad con respecto a los catalizadores monometálicos (Han et al., 2013; Alvarez-Amparán et al., 2017; Chang et al., 2010; Mokhtar et al., 2017; González-García et al., 2010). Los catalizadores de óxidos metálicos de transición soportados en alúmina son especialmente atractivos para el proceso de ODS debido a su alta actividad con oxidantes como el H_2O_2 y el TBHP. Además, los precursores involucrados en su síntesis son baratos y de fácil manejo; la síntesis de éstos es sencilla y fácilmente escalable para la producción en masa.

El aumento en la actividad en catalizadores bimetálicos normalmente se asocia al aumento de sitios activos en el catalizador o a la formación de óxidos mixtos en la superficie del catalizador, sin embargo, no hay una concordancia clara sobre el comportamiento de catalizadores bimetálicos por lo que más investigación al respecto debe ser realizada.

Los principales beneficios de utilizar el proceso de ODS incluyen su facilidad de acoplarse a HDS para lograr desulfuraciones profundas, el uso de equipo de proceso sencillo (Chen et al., 2013) y las condiciones suaves de operación. Sin embargo, para que la ODS sea un proceso aún más atractivo y competitivo se deben de optimizar varios aspectos del proceso, los cuales incluyen: 1) Mejorar el transporte de masa entre las fases polar y no polar. 2) Se debe de reducir la relación molar H_2O_2/S . 3) Se debe encontrar un uso más provechoso a las sulfonas generadas (Ibrahim et al., 2017).

2.3 Catalizadores anfífilicos para ODS.

El oxidante más utilizado para realizar ODS es el H_2O_2 . Sin embargo, utilizar H_2O_2 en este sistema implica necesariamente la formación de un sistema bifásico. Normalmente la reacción de oxidación se lleva a cabo en la fase polar, donde el oxidante está presente. En estos sistemas bifásicos eventualmente la velocidad del proceso se verá afectada por las limitaciones de la transferencia de masa entre las fases. Este problema ha sido abordado usando surfactantes que permitan mejorar la velocidad de mezclado (Sharipov et al., 2005) y usando ultrasonido (Zhao et al., 2009; Mello et al., 2009; Kim et al., 2009). Uno de los factores que se necesitan mejorar para hacer a la ODS más competitiva es la disminución de la cantidad de oxidante y esto se puede mejorar mediante la formación de emulsiones entre la fase combustible y la fase del oxidante. Las emulsiones generan una alta superficie de contacto entre las 2 fases. El uso de emulsiones puede virtualmente desaparecer las limitaciones de transporte de masa entre fases, reduciendo el uso de agente oxidante y del disolvente de extracción (Ibrahim et al., 2017).

Las emulsiones son mezclas heterogéneas de 2 o más líquidos insolubles formadas por la introducción de surfactantes. Consisten en un líquido disperso en forma de gotas esféricas dentro del otro líquido inmisible. Las emulsiones son inestables termodinámicamente y las gotas dispersas suelen tener un diámetro de entre 0.1 y 10 μm (Becher, 1965).

En los pocos sistemas con catalizadores anfílicos reportados para ODS, el catalizador se disuelve en la mezcla del agente oxidante y la fase combustible (Jiang et al., 2013; Zhu et al., 2013; Zhu et al., 2011). El catalizador anfílico actúa como agente emulsificador estabilizando la formación de la emulsión como un surfactante común. Después de la reacción la mezcla se deja reposar para que las fases se separen, el catalizador migra a la interface de los 2 líquidos lo que facilita su separación (Gao et al., 2008).

Los catalizadores anfílicos normalmente están compuestos por cationes cuaternarios de amonio y por iones de heteropolitungstenofosfatos como $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3][H_2NaPW_{10}O_{36}]$, $[p-C_5H_5N(C_{16}H_{33})_3][PW_{12}O_{40}]$ o $[(C_8H_{17})_4N]_3[PW_{12}O_{40}]$ (Jiang et al., 2011). La fórmula general de los catalizadores anfílicos, en esencia, es un grupo orgánico que actúa como la parte hidrofóbica del catalizador y un POM que actúa como catalizador. En la figura 2.3.1 se muestra esquemáticamente un sistema típico de desulfuración con el uso de catalizadores anfílicos.

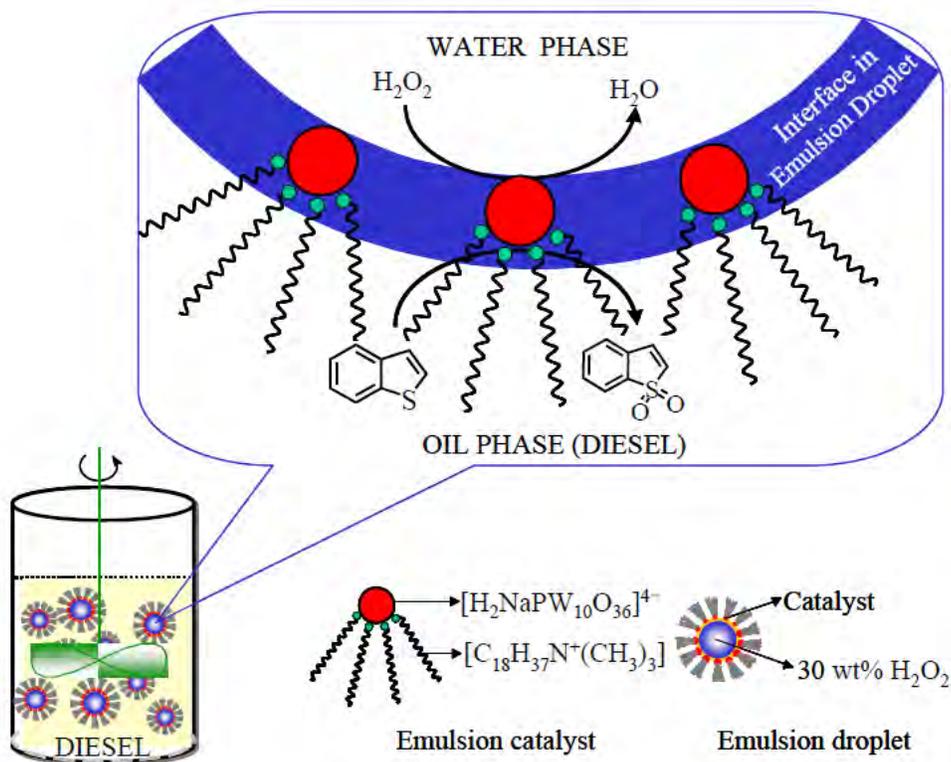


Figura 2.3.1. Sistema típico de desulfuración oxidativa utilizando catalizadores anfílicos convencionales. Esquema tomado de Jiang et al., 2011.

Los catalizadores anfílicos tienen un gran desempeño en la desulfuración de compuestos como el BT, DBT y sus alquisustituidos en emulsiones de agente oxidante y combustible con una relación molar de 3/1 agente oxidante/compuesto azufrado (Lu et al., 2006). Algunos trabajos han reportado la completa remoción de 4,6-DMDBT a 30°C en menos de 80 min, mientras que a una temperatura de 60°C la remoción total se logra en 60 minutos y a 90°C en menos de 10 minutos (Li et al., 2004). El orden de

reactividad con catalizadores anfífilicos convencionales es de 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT. Este comportamiento es característico de reacciones de oxidación de DBT's en fase homogénea (Otsuki et al., 2000) lo que indica que los catalizadores anfífilicos están disueltos entre las 2 fases del sistema.

Los principales problemas con el uso de catalizadores anfífilicos es que el proceso ocurre esencialmente en fase homogénea por lo que es difícil realizar la separación, a pesar de que el catalizador se deposite en la interface del sistema. Además, los catalizadores anfífilicos poseen una baja densidad de sitios activos por unidad de masa por lo que se requieren grandes cantidades de catalizador y de grandes decantadores para poder realizar la separación efectiva del catalizador. Otro problema recurrente es la formación de emulsiones muy estables difíciles de romper que frecuentemente implican procesos de centrifugación u operaciones de precipitación, las cuales son inviables en un proceso a gran escala (Li et al., 2004).

Solo un sistema enteramente heterogéneo de catalizadores anfífilicos ha sido reportado en la literatura (Xiong et al., 2015), compuesto por un POM de molibdeno con un grupo hidrofóbico a base de imidazol inmovilizados sobre SBA-15. Su catalizador anfífilico heterogéneo presentó hidrofobicidad y la alta área superficial de la SBA-15 disperso correctamente la fase activa y el grupo anfífilico. Su sistema resultó ser muy activo en la ODS de compuestos refractarios utilizando una relación molar de H₂O₂/S de 2 (relación estequiométrica). Sin embargo, su sistema presentó la adsorción de la sulfonas en la superficie del catalizador anfífilico, generando la desactivación del catalizador, por lo que no resulta adecuado para el proceso de ODS.

Un sistema pseudo-homogéneo de catalizadores anfífilicos a base de un oxihidróxido de niobio y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) fue reportado en años recientes (Oliveira et al., 2014). Este catalizador másico utilizado en ODS presentó alta actividad en la conversión y remoción de DBT a 30 minutos de reacción. El CTAB es un compuesto utilizado en investigación como precursor en la síntesis de nanopartículas, asistente en la fabricación de materiales mesoporosos y en la extracción de ácido desoxirribonucleico (ADN) (Clarke, 2009; Boveri et al., 2005; Khurana et al., 2010; Demeke et al., 2017), su función como emulsificante ha sido muy poco estudiada. La estructura molecular del CTAB está compuesta por una cabeza polar y una cadena hidrocarbonada que funciona como cola hidrofóbica (figura 2.3.2). El grupo de Oliveira reporta que el CTAB se ancla a su catalizador oxihidróxido mediante una reacción entre los grupos hidroxilo del sólido y la cabeza polar del CTAB.

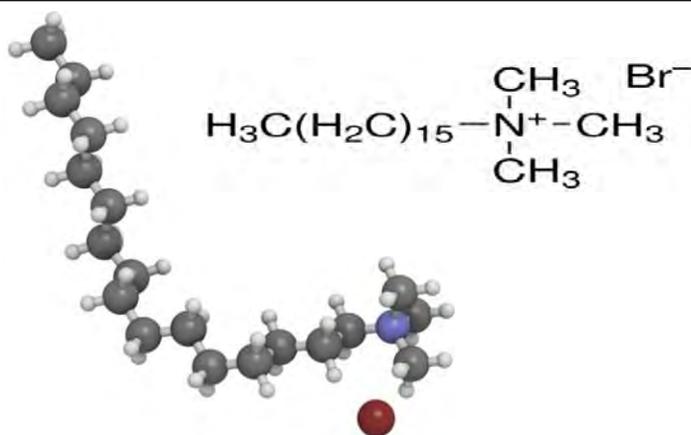


Figura 2.3.2. Estructura y fórmula molecular del CTAB.

2.4 Hipótesis y objetivos del trabajo.

Dentro del contexto descrito a lo largo de este capítulo, el desarrollo de catalizadores más activos y con la capacidad de estabilizar emulsiones para eliminar las limitaciones de transferencia de masa que implica la ODS son necesarios para que el proceso sea más competitivo y atractivo económicamente.

Fundamentado en estudios previos (Oliveira et al., 2014; Xiong et al., 2015) se estudia la posibilidad de enlazar una molécula anfifílica (CTAB) a catalizadores soportados en alúmina para desulfuración oxidativa, con el fin de estudiar la posibilidad de sintetizar catalizadores anfifílicos soportados con alta actividad para sistemas OE que permitan replantear los sistemas clásicos de ODS disminuyendo la cantidad de disolvente de extracción y oxidante utilizados. Además, se estudia un sistema bimetalico de óxidos de W-V soportado en alúmina con el fin de explicar mediante la estructura e interacción entre las especies superficiales de W-V el desempeño de catalizadores bimetalicos en ODS.

Los objetivos principales de este trabajo son:

- Estudiar la posibilidad de modificar catalizadores de óxidos de metales de transición soportados en alúmina con CTAB para obtener un catalizador anfifílico.
- Caracterizar los catalizadores modificados con CTAB e identificar el efecto del CTAB en el desempeño de los catalizadores.
- Definir un método adecuado para la preparación de catalizadores modificados con CTAB.
- Sintetizar, evaluar y caracterizar el sistema bimetalico de óxidos de W-V soportado en alúmina como catalizador para ODS.
- Determinar el desempeño de las diferentes especies superficiales en la actividad de los catalizadores bimetalicos.
- Plantear una correlación estructura-actividad para el catalizador bimetalico W-V.
- Adicionalmente, como objetivo secundario se estudia el comportamiento de catalizadores parcialmente reducidos en la ODS.

CAPITULO 3

Metodología

En este capítulo se describe la metodología experimental utilizada durante la realización de este trabajo. Se presentan los detalles de la preparación de los catalizadores, las condiciones en las que se realizaron las pruebas de actividad catalítica y las especificaciones de cada una de las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas a los materiales catalíticos.

3.1 Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores mono y bimetálicos con fase activa de 2 diferentes óxidos de metales de transición: tungsteno y vanadio. Adicionalmente, se utilizó bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como aditivo para la formulación de catalizadores modificados. Se utilizó γ -alúmina como soporte en todos los catalizadores. Todos los catalizadores se prepararon por impregnación de volumen de poro.

3.1.1 Catalizadores de tungsteno

Una serie de catalizadores de tungsteno con contenidos de 13.4, 17.4, 21.4 y 25.4 % wt, como tungsteno, se prepararon a partir de metatungstato de amonio hidratado (Sigma -Aldrich, 66.5% base tungsteno) disueltos en agua destilada, se utilizó como soporte γ -alúmina (213 m²/g).

El catalizador con contenido de tungsteno de 13.4% (W13) se preparó en una sola impregnación, mientras que los catalizadores con contenidos de 17.4, 21.4 y 25.4 % (W13W4, W13W8 y W13W12 respectivamente) se prepararon en 2 impregnaciones sucesivas con calcinación intermedia: una primera impregnación de tungsteno con una carga correspondiente al 13.4% y la segunda impregnación con las cargas de 4, 8 y 12 % correspondientemente. La impregnación de tungsteno para cargas superiores a 13.4% se hace en 2 pasos para evitar realizar impregnaciones con soluciones muy concentradas de metatungstato de amonio (MTA) y por qué en trabajos anteriores se ha reportado un mejor desempeño de los catalizadores cuando se realiza la impregnación de cargas elevadas en 2 pasos (Martínez-García, 2015).

Después de la impregnación de la fase precursora, todos los catalizadores se maduraron por un periodo de 12 horas y se secaron a 120°C por 12 horas en cada una de sus impregnaciones. Los procesos de calcinación se llevaron a cabo dentro de un reactor de vidrio con una velocidad de calentamiento de 10°/min hasta 500°C, donde se mantuvo por 5 h. Todo el proceso de calcinación ocurrió en una atmósfera que consistió en un flujo continuo de aire seco de 15 mL/min.

3.1.1.1 Catalizadores de tungsteno modificados con CTAB

Se sintetizaron catalizadores modificados con CTAB mediante 2 métodos, el primer método se realizó en “húmedo” según el procedimiento descrito por Oliveira et al., (Oliveira et al., 2014) y el segundo método consistió modificar el método húmedo para eliminar el uso de líquidos en exceso y realizar la modificación en “seco”.

Los catalizadores modificados en húmedo con contenidos de CTAB de 18, 9.5, 5, 2.5 y 0.5 % wt fueron sintetizados a partir de los catalizadores de tungsteno y CTAB (Sigma-Aldrich, 99%). El CTAB se agregó a una suspensión formada por el catalizador de tungsteno y agua desionizada. La suspensión se mantuvo en agitación constante en un rotavapor a reflujo (110°C) por 4 h. El sólido resultante se enjuagó con agua desionizada, se filtró y finalmente se secó por 12 h a 60°C.

El método de modificación en seco se diseñó para evitar el uso de un exceso de volumen de agua. Este método, al cual los catalizadores modificados mediante él se les agregará la letra “N” al final de su nombre, consistió en utilizar el volumen de poro de los catalizadores para preparar una solución de impregnación de CTAB con el contenido adecuado para lograr la carga deseada, una vez impregnado, el catalizador se calentó a 0.2°C/min hasta 115°C y después se dejó enfriar toda la noche antes de poder disponer de él.

3.1.2 Catalizadores de vanadio

Se prepararon catalizadores de vanadio con contenidos de 1 y 2 %wt a partir de metavanadato de amonio (Sigma-Aldrich, 99%) con una sola impregnación sobre γ -alúmina. Se utilizó una solución 2 M de ácido oxálico (Sigma-Aldrich, 99% anhidro) a 40°C para disolver el metavanadato de amonio. Los catalizadores se maduraron durante 12 h, se secaron a 120°C por 12 h y se calcinaron en una mufla a 10°C/min hasta 500°C por 5 h.

3.1.2.1 Catalizadores de vanadio modificados con CTAB

Con fines de referencia, catalizadores modificados de vanadio se prepararon con CTAB en una suspensión del catalizador de vanadio en un rotavapor a reflujo (110°C) por 4 h, se lavaron, filtraron y posteriormente se secaron por 12 h a 60°C antes de poder disponer de ellos.

3.1.3 Catalizadores bimetalicos

Una serie de catalizadores bimetalicos W-V fueron preparados mediante el siguiente procedimiento: primero, se prepararon catalizadores con cargas de W de 13.4 y 17.4%wt según las especificaciones del apartado 3.1.1, y posteriormente, se realiza la impregnación del V al 1 y 2 %wt según las especificaciones del apartado 3.1.2.

Catalizadores bimetalicos modificados también fueron sintetizados mediante la adición de CTAB tal como se describe en apartados anteriores.

3.1.4 Catalizadores reducidos

Se sintetizaron catalizadores con menor estado de oxidación de V y W, respecto a los catalizadores calcinados. La reducción de los catalizadores se llevó a cabo en un equipo convencional para realizar TPR, utilizando un reactor de cuarzo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 750°C. Se utilizó una mezcla gaseosa con una composición de 70% H₂ y 30% Ar como agente reductor con una velocidad de flujo de 25 cm³/min.

3.1.5 Catalizadores bimetalicos reducidos modificados

A los catalizadores bimetalicos reducidos se les hizo una modificación que consistió en agregarles CTAB después de la reducción (en las demás series de catalizadores, el CTAB se agregaba al catalizador

en su forma oxidada) con cargas correspondientes 0.01, 0.05, 0.1 y 0.5 %wt según el método de modificación en seco “N” descrito en el apartado 3.1.1.1.

La tabla 3.1.1 muestra un resumen de los catalizadores preparados en este trabajo y se especifica la nomenclatura asignada a cada uno de ellos.

Tabla 3.1.1. Catalizadores sintetizados durante este trabajo.

Nombre del Catalizador	Contenido en masa (%)			Nombre del Catalizador	Contenido en masa (%)		
	W	V	CTAB		W	V	CTAB
W13	13.40	-	-	W13W12R	25.40	-	-
W13W4	17.40	-	-	V1	-	1.00	-
W13W8	21.40	-	-	V2	-	2.00	-
W13W12	25.40	-	-	V1C5	-	1.00	5.00
W13C0.5	13.40	-	0.50	V2R	-	2.00	-
W13C0.5N	13.40	-	0.50	W13V1	13.40	1.00	-
W13C2.5	13.40	-	2.50	W13V2	13.40	2.00	-
W13C5	13.40	-	5.00	W13W4V1	17.40	1.00	-
W13C5N	13.40	-	5.00	W13W4V2	14.40	2.00	-
W13C9.5	13.40	-	9.50	W13W4V2C0.5N	17.40	2.00	0.50
W13C9.5N	13.40	-	9.50	W13W4V1C0.1N	17.40	1.00	0.10
W13W4C0.5N	17.40	-	0.50	W13W4V1C0.05N	17.40	1.00	0.05
W13W4C5N	17.40	-	5.00	W13W4V1C0.01N	17.40	1.00	0.01
W13W4C9.5	17.40	-	9.50	W13V1R	13.40	1.00	-
W13W8C9.5	21.40	-	9.50	W13V2R	13.40	2.00	-
W13W12C5	25.40	-	5.00	W13W4V1R	17.40	1.00	-
W13W12C9.5	25.40	-	9.50	W13W4V2R	17.40	2.00	-
W13R	13.40	-	-	W13V1RC0.05N	13.40	1.00	0.05
W13W4R	17.40	-	-	W13W4V1RC0.05N	17.40	1.00	0.05
W13W8R	21.40	-	-				

* En el nombre de los catalizadores: R= reducido parcialmente a 750°C. N= modificado con CTAB en seco. Wx= con contenido de tungsteno en “x” porcentaje masa. Vx= con contenido de vanadio en “x” porcentaje masa. Cx= con contenido de CTAB en “x” porcentaje masa. Wx₁Wx₂= con contenido de tungsteno x₁ en primera impregnación y x₂ de segunda impregnación.

3.2 Reducción a temperatura programada

Se realizó análisis de reducción a temperatura programada (TPR) a todos los catalizadores oxidados. El equipo consiste en un reactor de cuarzo montado en un equipo de calentamiento con un detector de conductividad térmica (thermal conductivity detector, TCD). La alimentación al reactor para este trabajo fue un flujo de 25 cm³/min con una composición de 70% H₂ y 30% Ar, y se utilizó una rampa

de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar 900°C, en algunas pruebas fue necesario mantener la muestra a 900°C hasta lograr una reducción completa.

Adicionalmente, al efluente de salida del reactor de cuarzo en el TPR se acopló a un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV) Varian Cary 50 Cone para analizar cambios en la absorbancia en el efluente asociados a la descomposición del CTAB.

En algunas pruebas, se utilizó un espectrómetro de masas (GC-MS, HP G/800B) para corroborar la presencia y descomposición del CTAB en los catalizadores en el análisis de TPR, para esto, la sonda del detector del espectrómetro se acopla a la salida del reactor de cuarzo. La figura 3.2.1 muestra un esquema general del sistema donde se realizó el análisis de TPR.

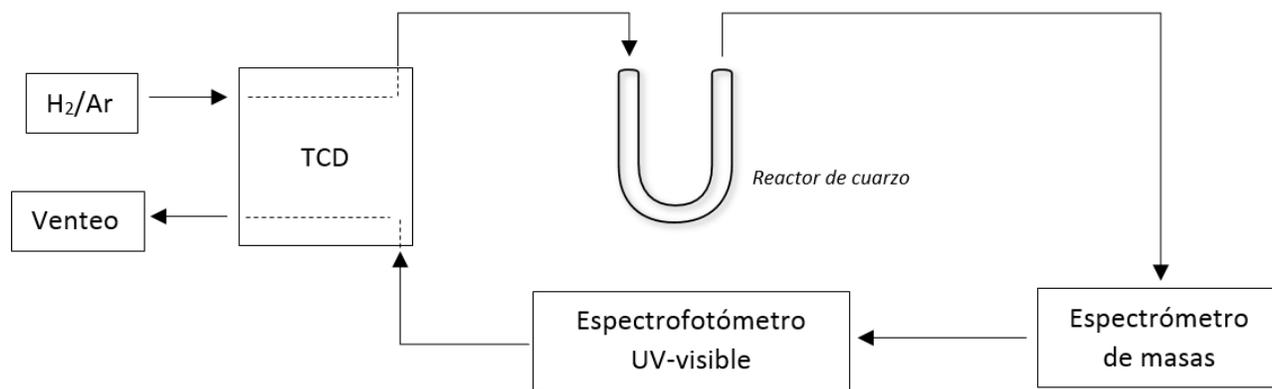


Figura 3.2.1. Sistema de reducción a temperatura programada con espectrómetro de masas y espectrofotómetro UV-vis acoplado.

3.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en un equipo DTA-TG-SDT 2960 TA Instruments con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 750°C y con un flujo de 100 ml/min de una mezcla gaseosa aire/nitrógeno al 50%V/V, todos los experimentos se hicieron a las mismas condiciones.

3.4 Mediciones de fase activa lixiviada

Se realizaron pruebas en los líquidos residuales de la preparación de catalizadores modificados en húmedo para verificar la lixiviación de fase activa. Estas muestras se analizaron un equipo de espectroscopia ultravioleta-visible UV Varian Cary 50 Cone. Para los experimentos se colocó una muestra del líquido residual de la preparación del catalizador modificado y se midió su absorbancia en un intervalo de longitud de onda desde 90 nm hasta 400 nm con 100 barridos por segundo, pruebas similares se realizaron para metatungstato de amonio en agua, agua destilada y una muestra patrón de la disolución de impregnación de CTAB sin contacto alguno con el catalizador.

3.5 Espectroscopia infrarroja

Se realizaron mediciones por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) a algunos catalizadores en un equipo Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR equipado con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR). Los espectros se obtuvieron con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos por espectro.

3.6 Espectroscopia Raman

Se utilizó un equipo DxR Raman microscope marca thermo scientific para obtener espectros Raman de los catalizadores de este trabajo. Las muestras se analizaron a condiciones de humedad y temperatura ambientales. Se utilizó un laser de 532 nm como fuente excitación de las muestras con una potencia de 1-15 mW. El tiempo de adquisición utilizado por muestra fue de 20 s y se utilizaron en promedio 20 escaneos. La resolución aproximada del equipo fue de 1 cm^{-1} .

3.7 Microscopia electrónica

Microscopia electrónica de barrido (SEM), mediante análisis de electrones retrodispersados, fue realizada con un equipo Joel JSM-5900 LV para estudiar la distribución de fase activa en los catalizadores, además de la forma y el tamaño de las posibles estructuras de fase activa sobre el soporte. También se realizó análisis elemental semicuantitativo mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) con un detector Oxford-ISIS acoplado al microscopio, con el fin de ampliar el conocimiento sobre la composición y distribución de elementos en la superficie del catalizador.

Adicionalmente, se obtuvieron imágenes por microscopia electrónica de transmisión (TEM) en un equipo JOEL model 2010 con el fin de identificar particularidades sobre la superficie del catalizador y visualizar estructuras correspondientes a las moléculas anfifílicas sobre el soporte.

3.8 Medición de propiedades texturales

Se realizó medición del área superficial y volumen de poro en un equipo Micromeritics Tiristar Surface Area and Porosity Analyzer. Antes del análisis de las muestras se desgasificaron a 200°C por 5 h. La información se obtuvo mediante las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno usando el método de BJH.

3.9 Pruebas de actividad

Para medir el desempeño de los catalizadores, se realizaron pruebas por lotes en un reactor de vidrio con control de calentamiento, agitación por barra magnética y con un condensador de vapores acoplado.

Se realizaron 2 series de experimentos: una primera serie de referencia realizando las reacciones de oxidación en un sistema simplificado de 2 fases para medir la actividad intrínseca de los catalizadores (Cedeño-Caero et al., 2005), las 2 fases son: mezcla reactiva de acetonitrilo y catalizador (fase solida). La mezcla reactiva de acetonitrilo está compuesta por acetonitrilo (Empura, 99%) como disolvente y 597 ppm de compuestos azufrados (216 ppm DBT, 196 ppm 4-MDBT y 185 ppm 4,6-DMDBT, Sigma-Aldrich, con 98%, 96% y 97% de pureza correspondientemente).

La segunda serie de experimentos consistió en realizar las reacciones en sistemas de 3 fases: catalizador, disolvente de extracción y mezcla reactiva de diésel modelo.

Todas las pruebas se realizaron a condiciones de operación a isotérmica (60°C), con agitación vigorosa (750 rpm) y a presión atmosférica local (~101.275 kPa). Se utilizó peróxido de hidrógeno (Meyer, 32%) como agente oxidante.

3.9.1 Pruebas de referencia

Se realizaron pruebas de referencia de todos los catalizadores, las reacciones de referencia se llevaron a cabo utilizando 50 mL de mezcla reactiva de acetonitrilo y 0.1 g de catalizador. Se agregó 0.5 mL de peróxido de hidrógeno al inicio de cada prueba; que corresponden a una relación 6/1 (mol/mol) agente oxidante/compuesto azufrado.

Se tomaron muestras del reactor en los 15, 30, 60 y 90 min de reacción. Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC-FID) Hewlett Packard 5890 series II provisto de un sistema de inyección automática (Hewlett Packard 7673) y una columna capilar PONA (goma de metil-silicona, 50m x 0.2mm x 0.5mm). Los productos de reacción fueron identificados a partir de su tiempo de residencia y corroborados con un espectrómetro de masas (CG-MS, HP G/1800B). Para medir la cantidad de agente oxidante en el sistema de reacción se utilizó yodometría con tiosulfato de sodio (0.13 M) y yoduro de potasio (0.24 M) en medio. La relación molar de agente oxidante/compuesto azufrado al inicio de cada reacción fue de 6/1, si la yodometría indicó que la relación O/S es menor a 2, se agregó 0.5 mL de H₂O₂ al reactor, con el fin de mantener la cantidad de agente oxidante dentro de las mejores condiciones para realizar la ODS (Cedeño-Caero et al., 2005).

3.9.2 Pruebas a 3 fases

La mezcla reactiva de diésel modelo consistió en decano (Signa-Aldrich, <95%) como disolvente y 597 ppm de compuestos azufrados en la misma proporción que la mezcla reactiva de acetonitrilo, el disolvente de extracción fue acetonitrilo (Empura, 99%).

Las pruebas se realizaron utilizando 50 mL de mezcla reactiva de diésel, 50 mL de acetonitrilo, 0.5 mL de peróxido de hidrógeno y 0.1 g de catalizador. Se realizó un muestreo al reactor a los 15, 30, 60 y 90 minutos, obteniendo una muestra de la fase decano y otra de la fase acetonitrilo para analizar ambas fases por separado en el cromatógrafo. Solo a la fase acetonitrilo se le realizó yodometría para medir el contenido de oxidante en el reactor. Las muestras fueron analizadas en el mismo cromatógrafo descrito en el apartado 3.9.1

CAPITULO 4

Resultados y Discusión

Este apartado está compuesto de 2 secciones principales, primero, una referente a la caracterización de los catalizadores, donde se discutirán los resultados de todas las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas. Los resultados de esta primera parte se tratan de manera modular, discutiendo los resultados de cada una de las caracterizaciones para obtener información puntual, y al acumularse en diferentes caracterizaciones, confirmar un resultado dado.

La segunda sección de este capítulo corresponde a los resultados obtenidos de las pruebas de actividad catalítica, donde, apoyado de la sección de caracterización de catalizadores, se da explicación a los comportamientos observados.

Para cerrar la sección se realiza un análisis global de las implicaciones de los resultados de las 2 secciones principales de este capítulo.

4.1 Caracterización de catalizadores

Primero, se discuten los resultados de TGA, los resultados de las mediciones de área superficial y los resultados de SEM-EDX, con el fin de verificar y cuantificar la cantidad de CTAB en los catalizadores, así como la composición elemental. Los resultados del análisis termogravimétrico se analizan en función de la temperatura a la que ocurren los eventos detectados en el análisis. Los resultados de medición de área superficial se realizan con el fin de verificar el efecto de la adición de CTAB en el área específica de los catalizadores.

Después, se desarrolla una discusión sobre los resultados de TPR para los catalizadores de tungsteno, con el fin de dilucidar las especies soportadas. Posteriormente, se mostrarán los resultados de los perfiles obtenidos en TPR con el espectrofotómetro UV-vis y el espectrómetro de masas acoplados para los catalizadores modificados. La discusión de la reducción de los catalizadores bimetálicos también se incluye.

Los resultados se analizarán en función de la temperatura máxima de reducción (T_{max}) y de las especies presentes en los catalizadores. Un análisis cuantitativo se desarrolla a razón del área obtenida bajo las curvas que describen los diferentes perfiles de los catalizadores.

Posteriormente, se discuten los resultados de mediciones adicionales con espectroscopia infrarroja, Raman y UV-vis junto con los resultados de TEM para corroborar algunos resultados previos.

4.1.1 Identificación de CTAB en el catalizador; Análisis termogravimétrico

Para investigar el anclaje de CTAB en los catalizadores, se realizaron diferentes pruebas de combustión de CTAB soportado y puro, la figura 4.1.1 muestra el análisis de la combustión de CTAB puro.

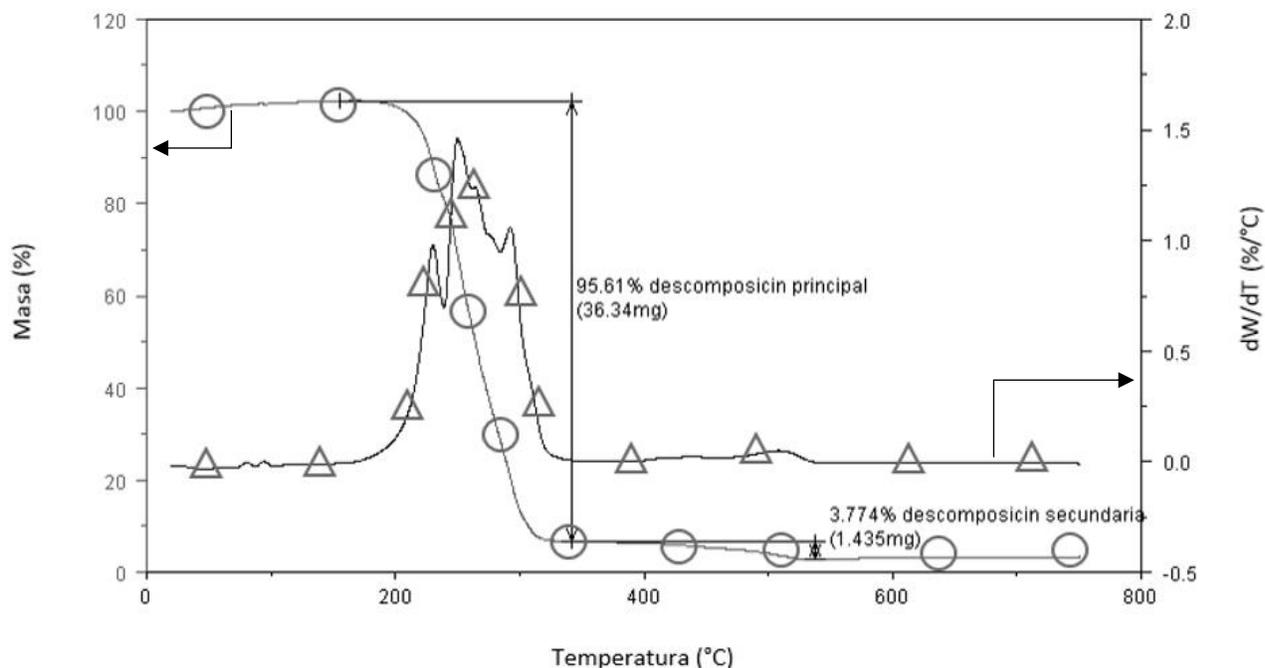


Figura 4.1.1. Descomposición de CTAB (reactivo analítico), la línea con círculos representa el cambio de la masa de la muestra con respecto al aumento de la temperatura y la línea con triángulos representa la primera derivada del cambio de masa con respecto al cambio de la temperatura.

La descomposición de CTAB ocurre en 2 pasos, un primer paso dominante que ocurre en el intervalo de temperatura de 200-310°C y un segundo evento, de considerable menor importancia, que ocurre a aproximadamente 510°C.

La descomposición del reactivo CTAB, a las condiciones del experimento, ocurre en promedio a 255°C, el pequeño evento a temperaturas más altas corresponde a la oxidación del carbono residual de la descomposición principal (Akgornpeak et al., 2014; Liu et al., 2007). La primera derivada del cambio de masa con respecto a la temperatura (dW/dT) muestra que el proceso principal no ocurre de manera uniforme, sino más bien, ocurren varios cambios de pendiente, esto podría ser consecuencia de que se presentan problemas de difusión al estar formada la muestra por partículas relativamente grandes (Yorulmaz et al., 2009).

Un análisis similar se realizó para γ -alúmina pura, con fines comparativos, los resultados se muestran en la figura 4.1.2.

El soporte solo muestra 3 eventos, el primer evento corresponde a la pérdida de agua correspondiente a la adsorbida en los poros más grandes del soporte, el segundo evento corresponde a la humedad atrapada en la red de poros pequeños de la alúmina o humedad higroscópica, un tercer evento, menos notable pero no menos importante, es la pérdida de grupos hidroxilo a medida que aumenta la temperatura (Fierro, 2006; Reddy et al., 2004).

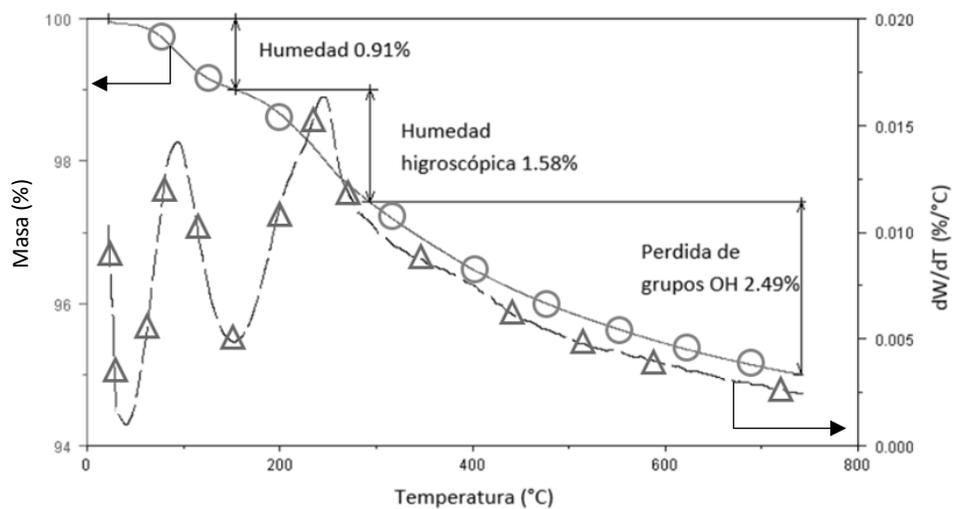


Figura 4.1.2. Análisis TGA para γ -alúmina.

El TGA de la muestra C9.5/ Al_2O_3 , que consiste en una carga de 9.5% wt de CTAB soportado en alúmina, se muestra en la figura 4.1.3.

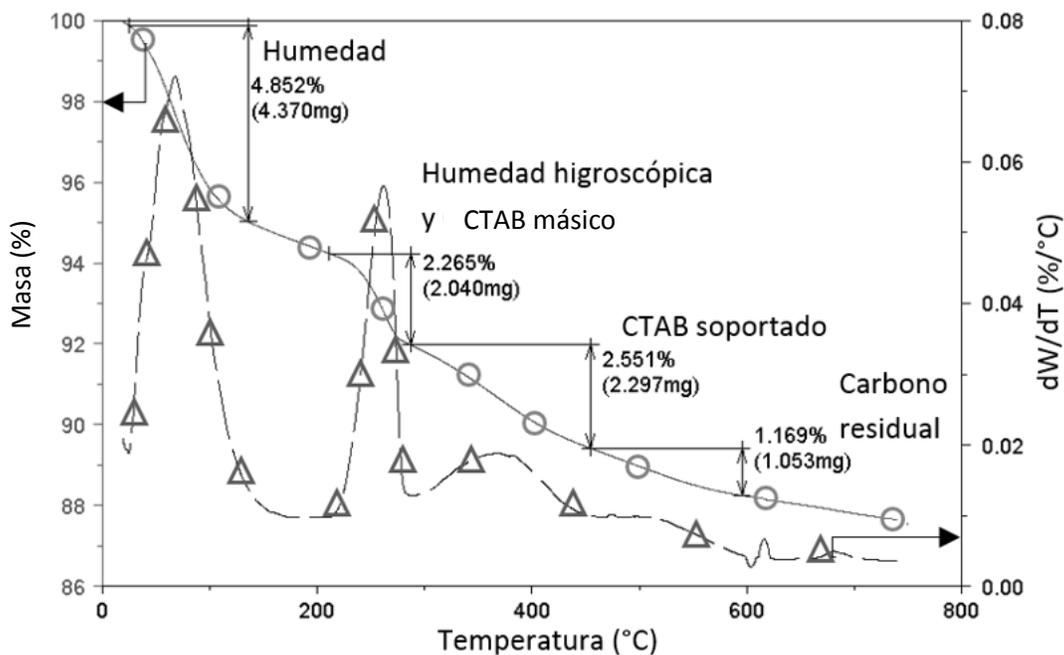


Figura 4.1.3. Descomposición de CTAB soportado en alúmina (C9.5/ Al_2O_3).

En los resultados de la muestra C9.5/Al₂O₃ se distinguen 4 eventos, un primer evento a una temperatura aproximada de 85°C, un segundo evento entre 210 y 290°C, un tercer evento entre 300 y 450°C y el cuarto evento entre 450 y 590°C.

En función de la temperatura a la que ocurren cada uno de los eventos, se puede asignar a que corresponde cada uno de ellos. El primer evento corresponde a la pérdida de humedad. El segundo evento corresponde a la pérdida de humedad higroscópica y a la descomposición del CTAB que no se encuentra soportado o anclado (CTAB_{másico}), debido a que estos 2 fenómenos ocurren en el mismo intervalo de temperatura no es posible distinguir la contribución de cada uno de ellos. El tercer evento podría corresponder a la descomposición principal de CTAB que se encuentra soportado o anclado (CTAB_{soportado}), está soportado debido a que la temperatura a la que se nota el evento claramente está en un intervalo de temperatura superior al que ocurre la descomposición del CTAB_{másico}, además, se nota que la forma del pico de la dW/dT correspondiente para este evento es bastante ancho y suave, lo que podría indicar una formación de CTAB anclado en diferentes configuraciones. El cuarto evento corresponde a la oxidación del carbono residual de la descomposición del CTAB tanto del anclado como el másico.

Otra observación es que la pérdida de grupos OH en la muestra C9.5/Al₂O₃ es de aproximadamente 1.5%, aproximadamente 2/5 partes menos que en la muestra de alúmina sin surfactante. Esto indica que el CTAB al anclarse “titula” grupos hidroxilo de la superficie.

La figura 4.1.4 muestra al catalizador W13 sometido al análisis TGA.

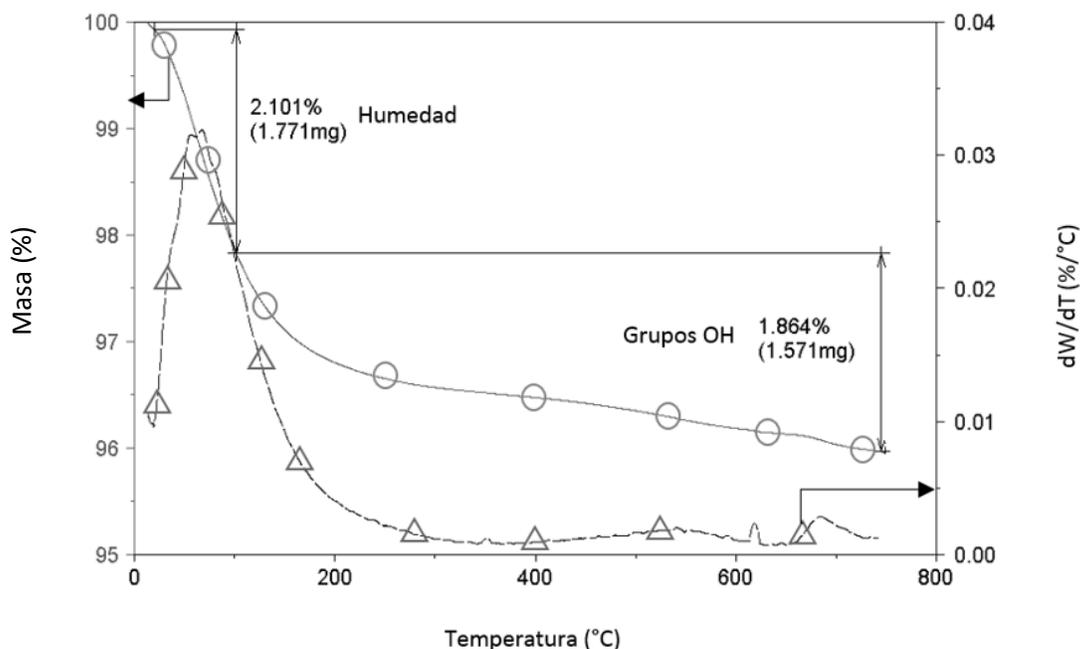


Figura 4.1.4. Análisis TGA para el catalizador W13.

Ocurren 2 eventos en el catalizador W13: el primero es la pérdida de humedad alrededor de 80°C y el segundo es una pérdida constante de grupos hidroxilo hasta terminar el análisis.

Es importante señalar que la pérdida de grupos hidroxilo en este catalizador señala que la carga de tungsteno al 13% no ha cubierto toda la superficie del soporte, pues la calcinación de óxidos soportados se puede considerar como una reacción de esterificación entre los precursores y los grupos hidroxilo del soporte (Turek et al., 1992), sin embargo, también se ha reportado que en condiciones de humedad las especies WO_x se pueden coordinar con el agua del ambiente para formar nuevas especies hidratadas, las cuales se desprenden del óxido metálico a una temperatura de hasta 250°C en condiciones sin humedad (Ostromecki et al., 1998_a; Horsley et al, 1987). El que estos 2 fenómenos ocurran de manera simultánea evita que podamos cuantificar la cantidad de grupos OH libres reales en el catalizador W13, pero el que la pérdida de masa siga ocurriendo a temperaturas superiores de 250°C nos permite inferir que aún hay grupos hidroxilo en el soporte. Otro punto a favor de que el segundo evento corresponde, en su mayoría al menos, a la pérdida de grupos OH es que no se observa un cambio de pendiente para dW/dT después de los 200°C , si no que se mantiene constante, por lo tanto, se tiene la certeza de que la pérdida de masa ocurre por la pérdida de grupos hidroxilo.

Se debe de aclarar que, en las figuras 4.1.3 y 4.1.4, además que en otros experimentos que se discutirán en breve, se observa un pequeño evento alrededor de 600°C sin cambio de masa, este evento se le atribuye a un cambio de fase en la alúmina debido a alguna impureza o a un pequeño colapso de área porosa de la alúmina consecuencia de las altas temperaturas.

La figura 4.1.5 muestra los análisis TGA para 2 catalizadores modificados, uno preparado en húmedo y el otro en seco (W13C9.5 y W13C9.5N correspondientemente).

Para los catalizadores W13C9.5 y W13C9.5N y referente a la dW/dT , el segundo evento muestra la formación de hombros y, en general, una forma menos suave del pico, lo cual concuerda con la descomposición del $\text{CTAB}_{\text{másico}}$ (figura 4.1.1), siendo consistente con la idea de que este evento corresponde a la descomposición del CTAB másico. Sin embargo, también la temperatura a la que ocurre el evento crece abarcando temperaturas más altas: hasta 350°C , es decir, 60°C más que en el evento equivalente en la muestra $\text{C9.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 4.1.3). Esto probablemente debido a que el $\text{CTAB}_{\text{másico}}$ interacciona diferente con la superficie cuando parte de esta tiene óxido de tungsteno soportado.

El tercer evento ocurre entre 350 y 600°C aproximadamente, este intervalo de temperatura es superior al que se observa en el $\text{CTAB}_{\text{soportado}}$ solo sobre alúmina (300 - 450°C), sugiriendo que el CTAB se ancla de una manera diferente en catalizadores soportados.

El evento correspondiente a la oxidación del carbono residual, no se detecta en la figura 4.1.5 debido a que se traslapa con el evento 3, sin embargo, el carbón residual de la descomposición de CTAB se debe de oxidar en un intervalo de temperatura de entre 450°C y 600°C .

En las muestras de W13C9.5 y W13C9.5N (figura 4.1.5), al igual que en la muestra de $\text{C9.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 4.1.3), se observan 2 eventos relacionados con la descomposición del CTAB para los catalizadores modificados, el primero que ocurre entre 200 y 350°C que se le ha asignado a la descomposición de $\text{CTAB}_{\text{másico}}$ y el segundo que ocurre a temperaturas mayores (350 - 600°C) asignado a la descomposición del $\text{CTAB}_{\text{soportado}}$.

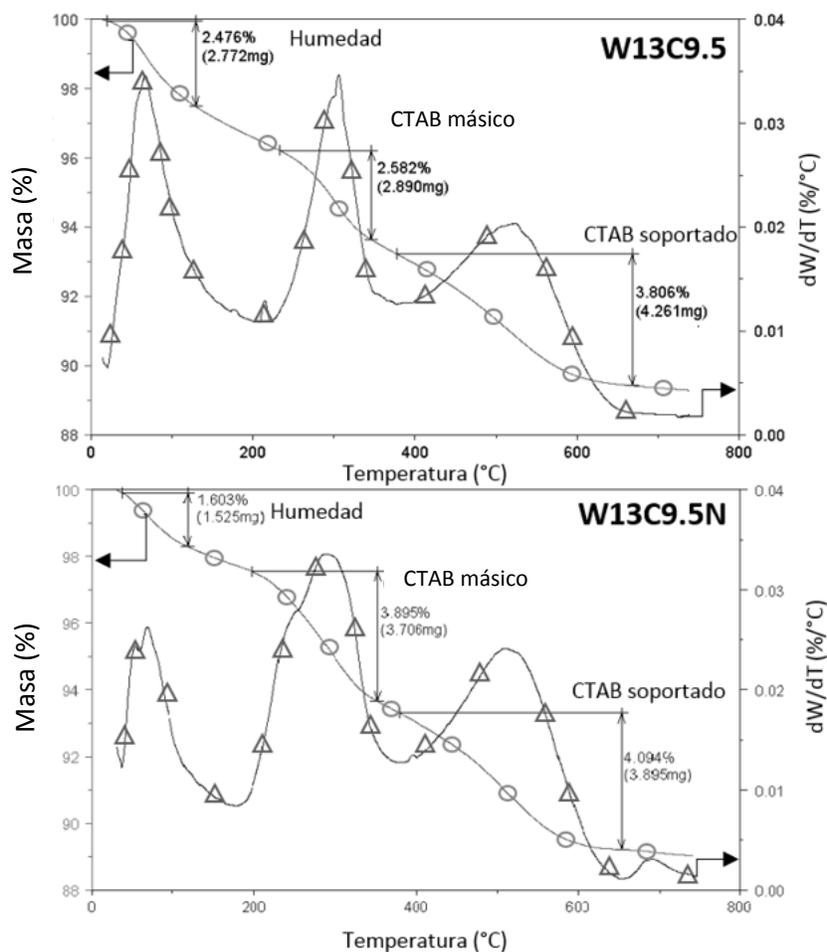
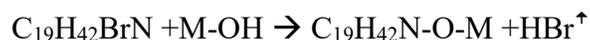


Figura 4.1.5. Perfiles de descomposición de CTAB en los catalizadores modificados preparados en húmedo (W13C9.5) y seco (W13C9.5N).

Al considerar los cambios de masa en los eventos de descomposición de CTAB en los catalizadores de la figura 4.1.5 se tiene que suman, en promedio, una pérdida de masa correspondiente a CTAB (considerando el evento de oxidación de carbón residual) de 6.38% para el catalizador W13C9.5 y de 7.98% para el catalizador W13C9.5N.

Teniendo en cuenta que la carga teórica es de 9.5% y descontando el $CTAB_{\text{másico}}$ para los 2 catalizadores (2.58 y 3.89 % respectivamente), los catalizadores deberían de poseer una carga de 6.92% (W13C9.5) y 5.61% (W13C9.5N) de $CTAB_{\text{soportado}}$, sin embargo, los resultados muestran que tienen 3.89% y 4.09% de $CTAB_{\text{soportado}}$, respectivamente.

Una explicación para los resultados en el cambio de masa de los catalizadores modificados se puede dar al considerar que el $CTAB_{\text{másico}}$ sobre el catalizador esta como molécula de CTAB “completa” ($C_{19}H_{42}BrN$), sin embargo, el $CTAB_{\text{soportado}}$ no está como molécula “completa”, pues, para soportarlo en el catalizador se espera la reacción:



Entonces, el CTAB_{soportado} ha perdido su átomo de bromo que representa el 21.9% de la masa de la molécula de CTAB. Teniendo en cuenta lo anterior, al 6.92% de carga teórica de CTAB_{soportado} para el catalizador W13C9.5 se le debe restar el 21.9% de 6.92, es decir, la carga teórica real esperada es 5.40%. Haciendo el cálculo análogo, para el catalizador W13C9.5N la carga teórica real es 4.38%. Estos resultados son muy cercanos a los obtenidos experimentalmente, teniéndose un error de 1.51% para el catalizador W13C9.5 y apenas un error de 0.29% para el catalizador W13C9.5N.

La diferencia en los errores de carga calculados se puede explicar recordando que el método de preparación de catalizadores modificados en húmedo implica el mezclado en una suspensión acuosa por 4 horas y un posterior enjuagado con abundante agua, es de esperar que la cantidad de CTAB agregado al catalizador (tanto másico como soportado) sea difícil de controlar. Por otro lado, los catalizadores modificados preparados por el método de modificación alterno en seco, muestran que la carga teórica calculada de CTAB agregada al catalizador corresponde con la observada en los experimentos de TGA, en consecuencia, es más fácil controlar la cantidad de CTAB agregado al catalizador con el método de modificación alterno en seco “N”.

La figura 4.1.6 muestra de manera esquemática las diferentes formas de interaccionar del surfactante con la superficie de los catalizadores.

Otro punto a señalar es que, la elevada cantidad de CTAB_{másico} (2.58% y 3.89%, equivalente a aproximadamente 1/3 del total agregado) en los catalizadores, podría indicar que 9.5% de carga de CTAB es muy elevada para los catalizadores de este trabajo.

A continuación, se da una discusión con respecto a la eficacia de los 2 diferentes métodos para agregar CTAB al catalizador, la figura 4.1.7 muestra una comparación entre el soporte, el catalizador W13 sin CTAB y los 2 catalizadores con 9.5% de CTAB, uno preparados en seco y otro en húmedo.

En la figura 4.1.7, se ve claramente la diferencia de pérdida de masa correspondiente a grupos hidroxilo entre alúmina y W13 (1%), esto señala que en el catalizador W13 la superficie no ha sido completamente cubierta por el óxido de tungsteno soportado.

Referente a los catalizadores modificados con CTAB se observa que ambos pierden la misma masa con apenas una leve diferencia (0.20%), pero se debe de tener en cuenta que la relación CTAB_{soportado}/CTAB_{másico} es diferente entre los 2 catalizadores modificados (figura 4.1.5) por lo que esta cantidad puede ser engañosa, entonces, teniendo en cuenta de que el catalizador modificado en seco permite controlar mejor la cantidad de CTAB_{soportado}, claramente la modificación en seco se presenta como una mejor alternativa para agregar el surfactante a la superficie.

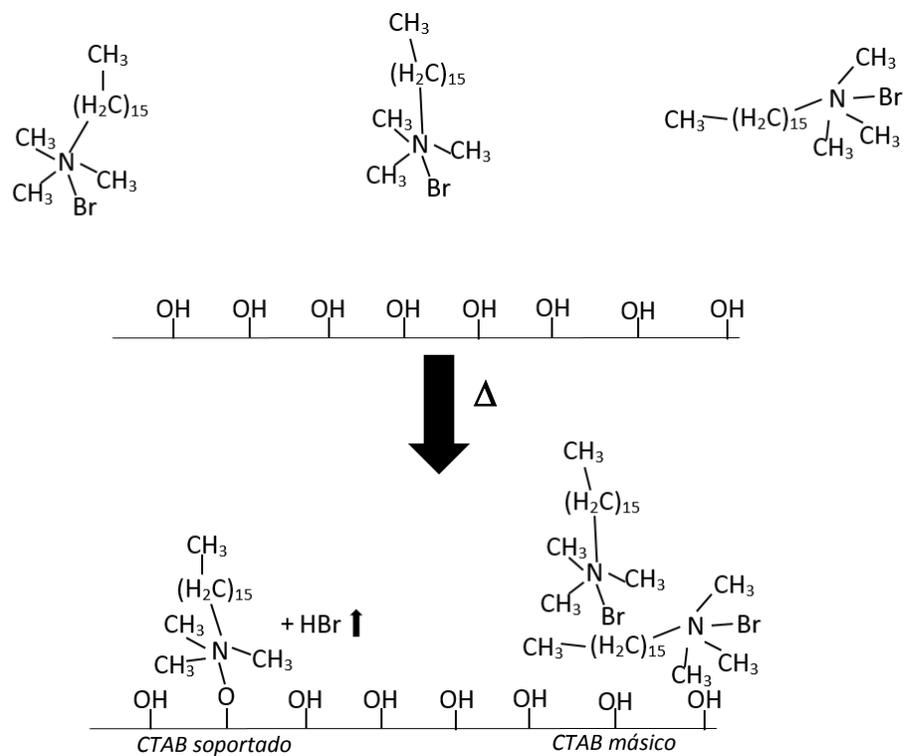


Figura 4.1.6. Esquematación de la interacción del CTAB con la superficie de los catalizadores.

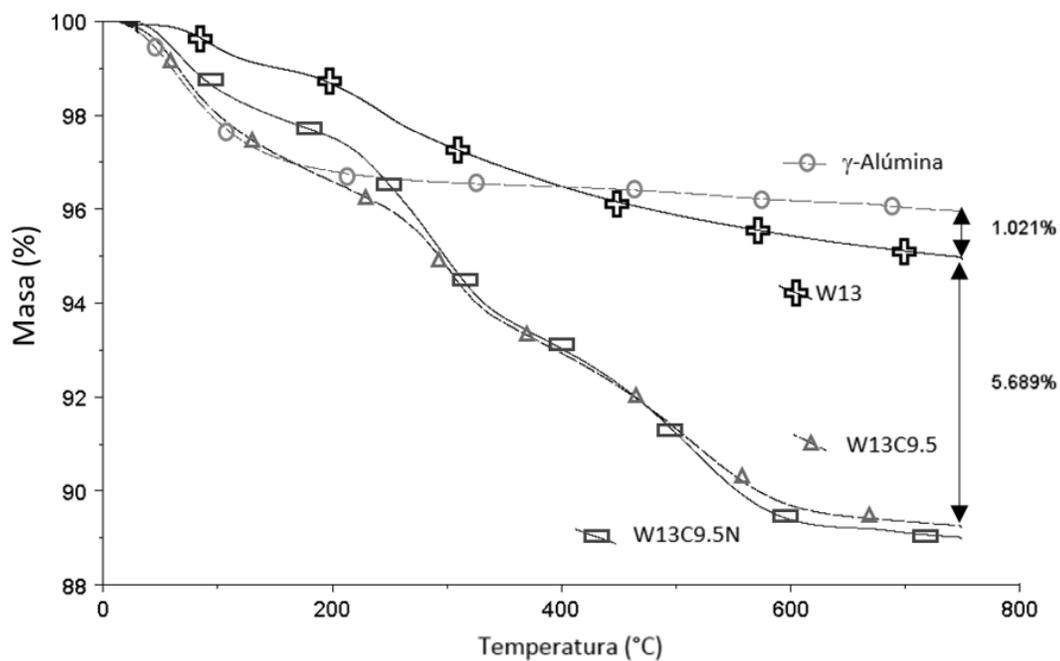


Figura 4.1.7. Análisis termogravimétrico de W13C9.5, W13C9.5N, W13 y γ -alúmina.

Otro punto que cabe aclarar entre los catalizadores W13C9.5 y W13C9.5N es la diferencia en el cómo pierden humedad y grupos hidroxilo (intervalo entre 80-250°C), esta particularidad se puede explicar al tener en cuenta que la cantidad de grupos hidroxilo en el catalizador W13C9.5N son menores que en el catalizador W13C9.5 debido a que el CTAB_{soportado} es mayor, es de esperar que pierda menos masa en el intervalo señalado, además, la diferente cantidad de CTAB_{másico} puede tener consecuencia en la facilidad para que el agua se evapore de la muestra.

El catalizador W13C9.5N fue sometido a un lavado con agua destilada para verificar 2 cosas: primero, que el método de preparación en seco generaba el mismo CTAB_{soportado} resistente a la lixiviación que la preparación en húmedo y en segundo lugar para observar si el CTAB_{másico} es más fácil de lixiviar que el CTAB_{soportado}. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.1.8.

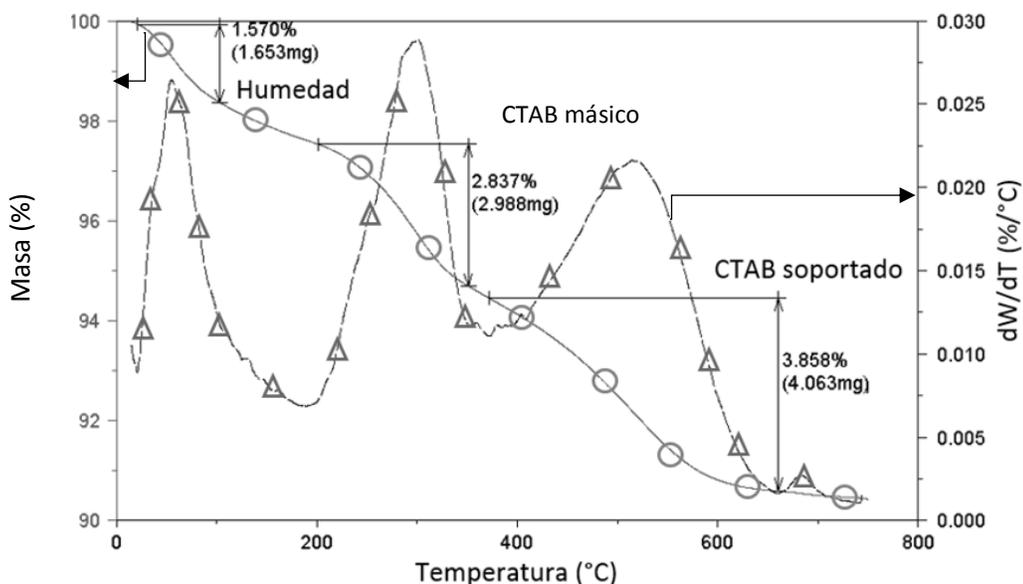


Figura 4.1.8. Análisis termogravimétrico del catalizador W13C9.5N después de un lavado con agua destilada.

Se puede ver en la figura 4.1.8 que el catalizador W13C9.5N después del lavado pierde 1% en masa de CTAB_{másico} respecto al W13C9.5N sin lavar (figura 4.1.5), esto corresponde a una disminución del 25% en la cantidad de CTAB_{másico} en el catalizador modificado. Por otro lado, tan solo se perdió 0.1% en masa de CTAB_{soportado}, que bien podría ser atribuido a errores en la medición experimental. Estos resultados confirman que la interacción del CTAB con el soporte se da en al menos 2 fenómenos claramente distinguibles y de diferente naturaleza: uno de ellos corresponde a la deposición del CTAB sobre el soporte sin soportar y el otro corresponde a la creación de un enlace que mantiene soportada a la cola hidrofóbica del surfactante a la superficie del catalizador, siendo el CTAB_{másico} susceptible a la lixiviación y el CTAB_{soportado} no. Se realizó una prueba adicional donde el catalizador W13C9.5N fue sometido a un lavado a 60°C simulando las condiciones de reacción, los resultados (no mostrados) indican que la temperatura no afecta significativamente en la lixiviación del CTAB_{másico} y no promueve la lixiviación del CTAB_{soportado}.

De los resultados mostrados en las figuras 4.1.3 y 4.1.5 se puede inferir que la carga de 9.5% de CTAB es demasiado elevada, pues entre un tercio y la mitad no se deposita y queda en forma másica sobre la superficie. Para estudiar esto, se realizó el TGA del catalizador modificado W13C2.5 (figura 4.1.9)

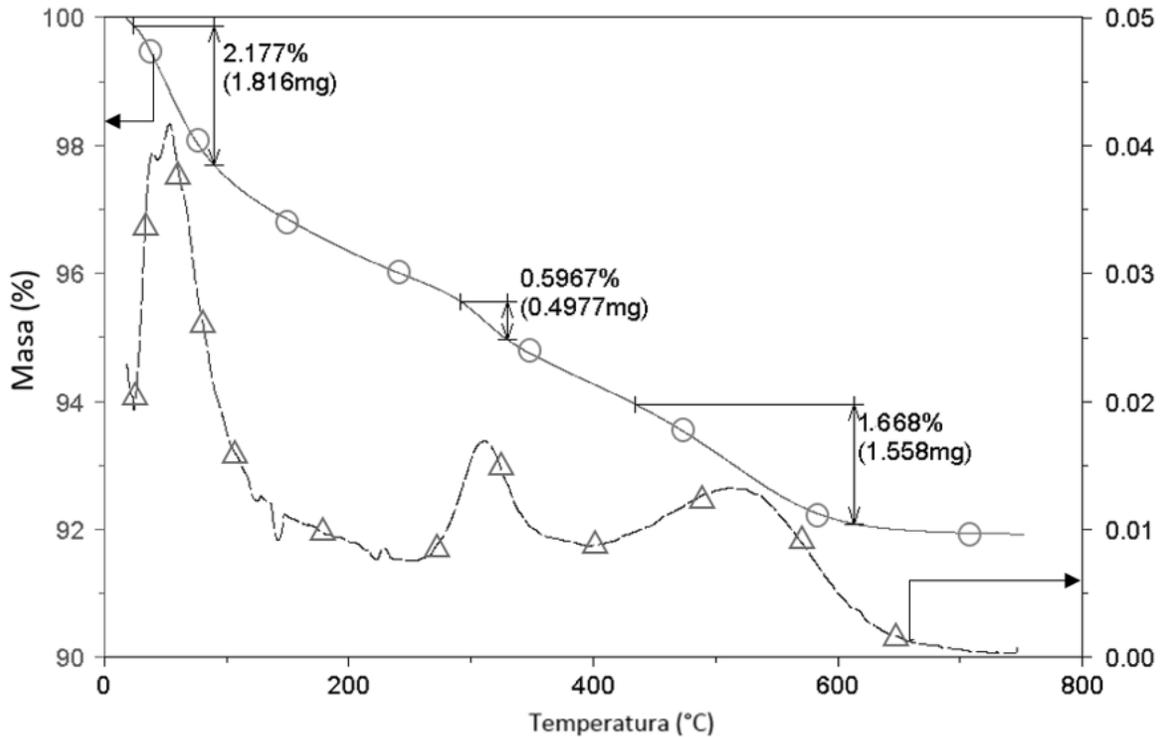


Figura 4.1.9. Análisis termogravimétrico del catalizador W13C2.5.

Los resultados del catalizador W13C2.5 muestran que 4/5 partes del CTAB agregado está como CTAB_{soportado}, mientras que solo 1/5 se tiene como CTAB_{másico}. Estos resultados son consistentes con que las cargas elevadas de CTAB no son adecuadas para modificar al catalizador, pues el interés es tener al CTAB soportado dado que el CTAB másico es susceptible a la lixiviación.

4.1.2 Área superficial de los catalizadores

Los resultados de las mediciones de área específica (s_g) y el volumen de poro (V_g) para varios catalizadores se muestran en la tabla 4.1.1.

Los resultados muestran que al aumentar la carga de fase activa (véase la serie W13, W13W4, W13W8, y W13W12 en la tabla 4.1.1) el área superficial disminuye, esto es consistente con la amplia literatura sobre mediciones de área superficial de catalizadores de óxidos soportados (Schneider et al., 2008; Massoth, 1979; Leofanti et al., 1997).

Respecto a la adición de CTAB, los catalizadores W13C2.5, W13C5 y W13C9.5 poseen menor área específica que el catalizador sin CTAB (W13). Se observa una pérdida de área, con respecto al

catalizador W13, de aproximadamente 38 m²/g para el catalizador con CTAB al 2.5%, 51 m²/g para el catalizador con CTAB al 5% y 55 m²/g para el de CTAB al 9.5%. Estos resultados señalan que la adición de CTAB disminuye el área disponible en el catalizador, posiblemente mediante la obstrucción de poros, haciendo que secciones de la red porosa se vuelvan inaccesibles.

Tabla 4.1.1. Área específica (s_g) y volumen de poro (V_g) de varios catalizadores.

Catalizador	s_g (m ² /g)	V_g (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃ (soporte)	213	0.38
W13	184	0.31
W13W4	173	0.30
W13W8	157	0.27
W13W12	141	0.23
W13C2.5	146	0.26
W13C5	132	0.25
W13C9.5	129	0.24
W13W4C9.5	127	0.22
W13W8C9.5	110	0.19
W13V1	150	0.27
W13V1R	132	0.29
W13V1RC0.05	127	0.28

Al agregar CTAB en cargas bajas (2.5%) el área superficial decae rápidamente, pero al continuar agregando el área ya no disminuye tan pronunciadamente. Esta información sugiere que se obstruye un tipo de porosidad por la presencia de CTAB, pero al seguir agregándolo como la porosidad sensible a su presencia ya se ha obstruido, el efecto en la disminución del área específica ya no es tan importante.

Las cargas elevadas de CTAB pueden disminuir hasta el 30% del área superficial específica, por lo que el área efectiva para catalizar la reacción se ve sumamente afectada.

Al comparar los resultados de los catalizadores calcinados y reducidos (W13V1 y W13V1R) se observa una pérdida de área específica en el catalizador reducido de aproximadamente el 11%. Se ha reportado que someter a la alúmina a tratamientos térmicos a temperaturas elevadas, como la reducción parcial a 750°C en este trabajo, genera un colapso de la porosidad y en consecuencia una pérdida de área específica (Wachs et al., 2010).

Utilizar cargas bajas de CTAB podría ser la mejor opción para no obstruir la porosidad de la alúmina, considerando los resultados de medición de área específica de los catalizadores W13V1R y W13V1RC0.05 se observa una disminución de área específica del 3.7% por la adición del CTAB, siendo un valor considerablemente más admisible que las pérdidas de hasta el 30% generada por cargas más elevadas.

En la tabla 4.1.2 se reporta la carga nominal superficial de W, V y CTAB (átomo o molécula/nm²) de los catalizadores utilizados en este trabajo.

Tabla 4.1.2. Carga superficial de tungsteno, vanadio y CTAB de los catalizadores.

Catalizador	(Átomo-molécula/nm ²)			Catalizador	(Átomo-molécula/nm ²)		
	W	V	CTAB		W	V	CTAB
W13	2.06	-	-	V1	-	0.56	-
W13W4	2.68	-	-	V2	-	1.11	-
W13W8	3.29	-	-	V1C5	-	0.56	0.04
W13W12	3.91	-	-	V2R	-	1.11	-
W13C0.5	2.06	-	0.04	W13V1	2.06	0.56	-
W13C0.5N	2.06	-	0.04	W13V2	2.06	1.11	-
W13C2.5	2.06	-	0.19	W13W4V1	2.68	0.56	-
W13C5	2.06	-	0.39	W13W4V2	2.68	1.11	-
W13C5N	2.06	-	0.39	W13W4V2C0.5N	2.68	1.11	0.04
W13C9.5	2.06	-	0.74	W13W4V1C0.1N	2.68	0.56	0.01
W13C9.5N	2.06	-	0.74	W13W4V1C0.05N	2.68	0.56	3.88E-03
W13W4C0.5N	2.68	-	0.04	W13W4V1C0.01N	2.68	0.56	7.76E-04
W13W4C5N	2.68	-	0.39	W13V1R	2.06	0.56	-
W13W4C9.5	2.68	-	0.74	W13V2R	2.06	1.11	-
W13W8C9.5	3.29	-	0.74	W13W4V1R	2.68	0.56	-
W13W12C5	3.91	-	0.39	W13W4V2R	2.68	1.11	-
W13W12C9.5	3.91	-	0.74	W13V1RC0.05N	2.06	0.56	3.88E-03
W13R	2.06	-	-	W13W4V1RC0.05N	2.68	0.56	3.88E-03
W13W4R	2.68	-	-				
W13W8R	3.29	-	-				
W13W12R	3.91	-	-				

4.1.3 Análisis elemental y microscopía electrónica de barrido.

El resumen de los resultados obtenidos del análisis elemental de los catalizadores de tungsteno W13, W13W4, W13W8, W13W12, W13C9.5, W13W4C9.5, W13R y W13W4R se muestran en la tabla 4.1.3.

Los resultados muestran que, la carga teórica con respecto a la obtenida en el análisis semicuantitativo tienen una diferencia de entre 0.78 y 2.98% para el tungsteno. Más importante aún, como ya se discutió en el apartado de TGA, el CTAB se encuentra en el catalizador soportado y másico, pero en ambos casos, tanto la molécula de CTAB completa como la incompleta, conservan su átomo de nitrógeno, por lo que se puede usar como referencia para medir la cantidad de CTAB en el análisis semicuantitativo de EDX.

Tabla 4.1.3. Composición (% m/m) en los catalizadores de tungsteno, obtenida por espectroscopia de dispersión de energía de rayos x.

Catalizador	W *		N *		C *	Br *	Al *	O *
	Experimental	Diferencia respecto al teórico	Experimental	Diferencia respecto al teórico				
W13	14.18	0.78	-	-	-	-	39.99	44.30
W13C9.5	14.27	0.87	0.41	0.045	7.91	0.09	35.58	41.73
W13R	14.26	0.86	-	-	-	-	42.50	43.25
W13W4	20.38	2.98	-	-	-	-	37.85	40.10
W13W4C9.5	19.31	1.91	0.35	0.01	8.10	0.23	33.75	39.37
W13W4R	19.89	2.49	-	-	-	-	38.18	39.90
W13W8	20.48	0.92	-	-	-	-	37.85	40.10
W13W12	27.97	2.57	-	-	-	-	30.94	34.45

* (% m/m)

El átomo de nitrógeno corresponde al 3.84% de la masa de la molécula de CTAB, entonces, si se tiene 9.5% de masa de CTAB en el catalizador se debería esperar un porcentaje de 0.36% de nitrógeno en los resultados del análisis elemental.

Considerando el porcentaje en masa de nitrógeno reportado en la tabla 4.1.3 se observa que los 2 catalizadores modificados tienen, aproximadamente, la carga teórica esperada de surfactante (9.5%), lo que indica que el CTAB se encuentra en los 2 catalizadores (W13C9.5 y W13W4C9.5) más o menos en las mismas proporciones.

La cantidad de bromo detectado se puede utilizar para estimar la cantidad de CTAB que está en forma másica sobre la superficie. El átomo de bromo representa el 21.9% del peso de la molécula de CTAB, por lo tanto, se esperaría que en el análisis elemental se detectase 2% de Br en el caso de que todo el CTAB estuviera en forma másica, el cual no es el caso, sin embargo, al considerar la cantidad de bromo detectado en estos 2 catalizadores, se nota una cantidad considerablemente mayor en el catalizador W13W4C9.5. Hay, aproximadamente, 2.5 veces más bromo en el catalizador W13W4C9.5 que en el W13C9.5, indicando que una mayor cantidad de CTAB se encuentra en la superficie en forma másica y no soportado (figura 4.1.6). Esto puede ser consecuencia de que el catalizador W13W4C9.5 tiene aproximadamente 30% más carga metálica que el catalizador W13C9.5, por lo que, en consecuencia, hay más superficie cubierta por óxido de tungsteno, dejando menos sitios OH disponibles sobre la superficie para que el surfactante se ancle (CTAB_{soportado}).

Estos resultados son consistentes con los discutidos en el apartado de análisis termogravimétrico y refuerzan la idea de que el CTAB interactúa de 2 maneras diferentes con el catalizador y que el predominio de la interacción con la superficie se ve influenciado por la carga de CTAB asignada al

catalizador y también por la carga de fase activa en la superficie o el grado de cobertura de la misma en el soporte.

El análisis elemental para los catalizadores reducidos W13R y W13W4R muestran que estos catalizadores conservan su composición elemental después de un proceso de reducción hasta 900°C.

La figura 4.1.10 muestra una micrografía y el mapeo elemental correspondiente para el catalizador W13. Los resultados muestran que la distribución de tungsteno es uniforme en el área de análisis, no se destacan cúmulos o aglomeraciones de tungsteno.

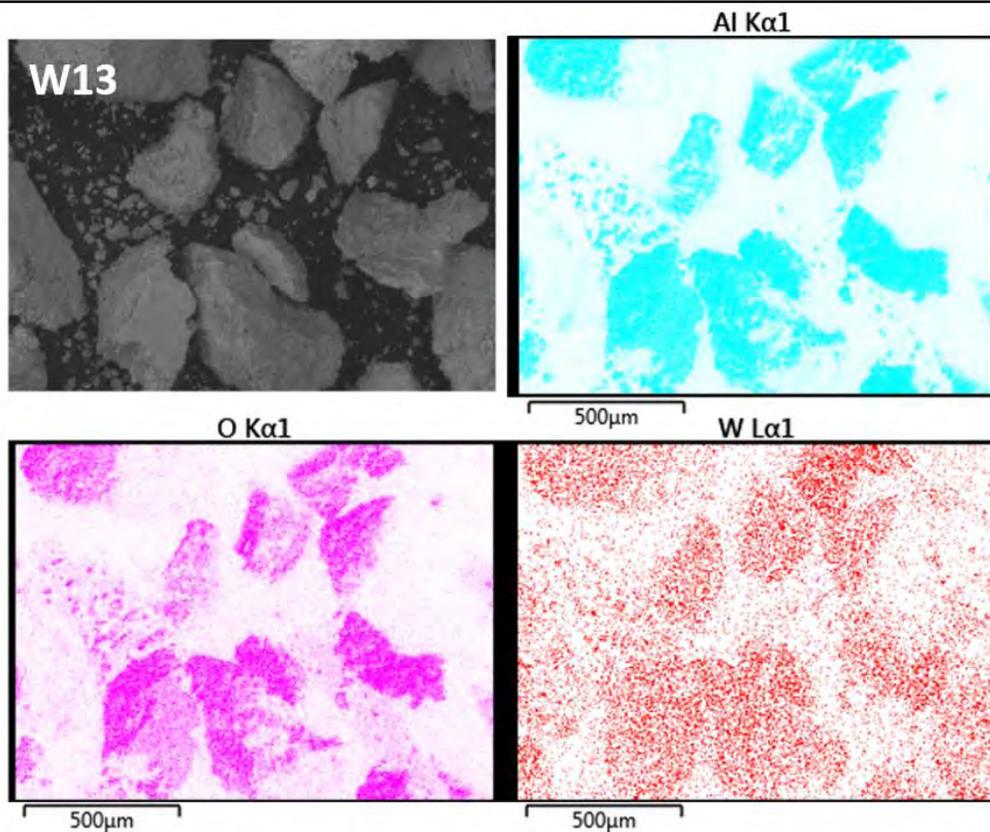


Figura 4.1.10. Micrografía y mapeo elemental del catalizador W13.

Los resultados equivalentes a la figura 4.1.10 para el resto de catalizadores de tungsteno de este trabajo no se muestran para no extender innecesariamente el tamaño de la sección, pero en esencia, todos muestran una correcta distribución de la fase activa y no muestran indicios de que la fase activa se encuentre aglomerada en algún área sobre el soporte, con la excepción del catalizador W13W12 que muestra unas muy pequeñas secciones de coloración intensa en el mapeo de tungsteno, sugiriendo la presencia de muy pequeños cristales.

Respecto a los catalizadores de tungsteno modificado, el análisis de mapeado elemental se muestra en la figura 4.1.11. Al igual que en el caso de catalizadores de tungsteno, el resto de

resultados para otros catalizadores modificados de tungsteno no se muestran por que muestran resultados similares. El mapeo elemental muestra que la presencia de CTAB no afecta la distribución de las especies de tungsteno, en consecuencia, el tungsteno sigue sin aglomerarse o formar estructuras cristalinas, indicando una buena preparación. Respecto al mapeo de nitrógeno, se usa de referencia para saber dónde se encuentra la molécula de surfactante en la superficie del catalizador (Oliveira et al., 2014). El mapeo de nitrógeno muestra una distribución uniforme del surfactante en el catalizador, no se observan zonas preferenciales ni agregados con líneas geométricas que indiquen algún tipo de cristalización.

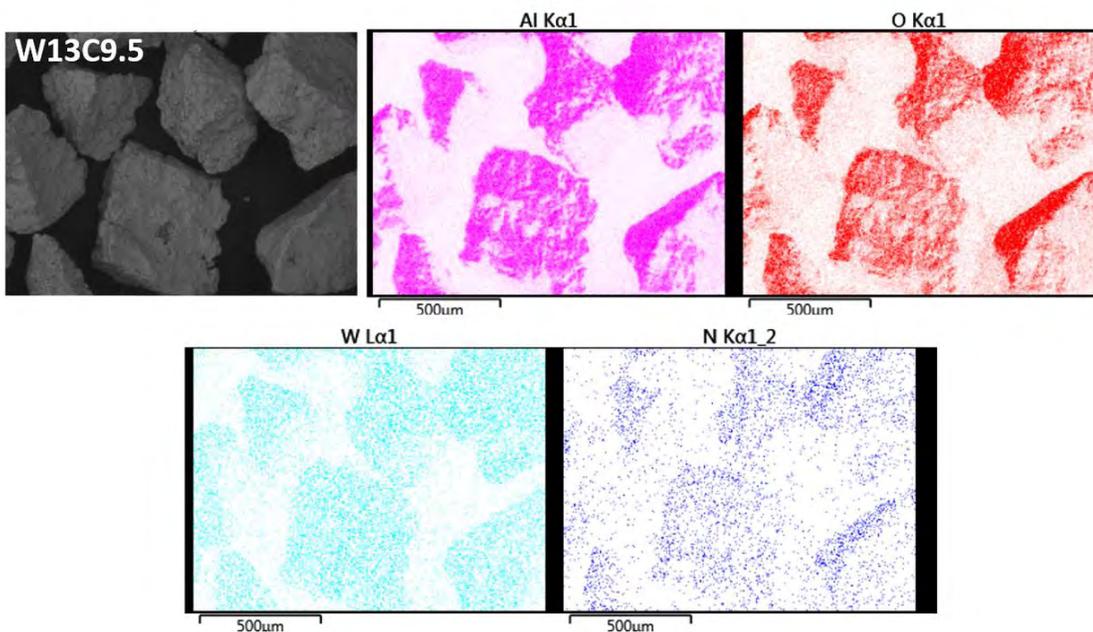


Figura 4.1.11. Micrografía y mapeo elemental del catalizador W13C9.5 (morado: Al, rojo: O, azul claro: W, azul oscuro: N).

Sin embargo, profundizando en la información del análisis semicuantitativo que nos brindan los mapeos elementales, podemos distinguir pequeñas zonas con una concentración de color más intenso en los mapeos de N. En la figura 4.1.12 se muestran los mapeos correspondientes al nitrógeno en los catalizadores W13C9.5 y W13W4C9.5.

Estas particularidades en el mapeo elemental de nitrógeno se pueden explicar considerando que la fracción de CTAB que se queda en el catalizador en forma másica ($CTAB_{másico}$) puede aglomerarse ligeramente, dado que su formación no está restringida a usar un sitio OH, por lo tanto, el área restringida a una sola molécula de $CTAB_{soportado}$ puede ser ocupado por más de una molécula $CTAB_{másico}$. También se observan más zonas con alta concentración de color en el catalizador W13W4C9.5 que en el W13C9.5, esto es consistente con las discusiones de los resultados de TGA y EDX, donde se sugiere que entre mayor sea el grado de cobertura de la alúmina con fase activa, menor es la capacidad de soportarse de CTAB y tiende más a formar estructuras sin soportar másicas.

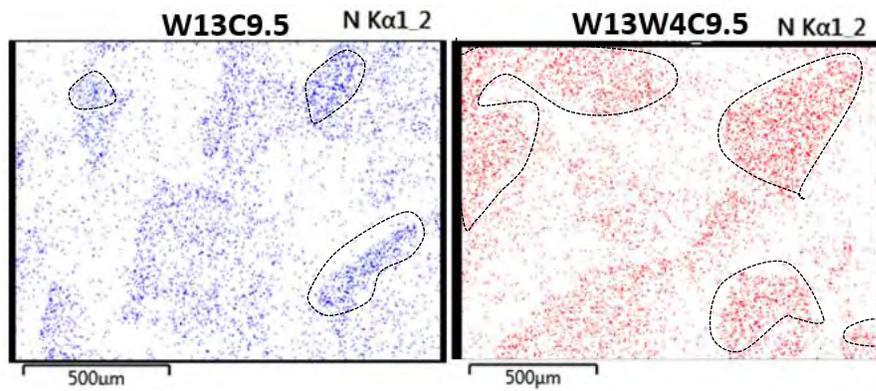


Figura 4.1.12. Mapeo elemental de nitrógeno en los catalizadores W13C9.5 y W13W4C9.5, se señalan las zonas con mayor intensidad de color.

Las micrografías y los mapeos elementales de tungsteno de los catalizadores reducidos W13R y W13W4R se muestran en la figura 4.1.13.

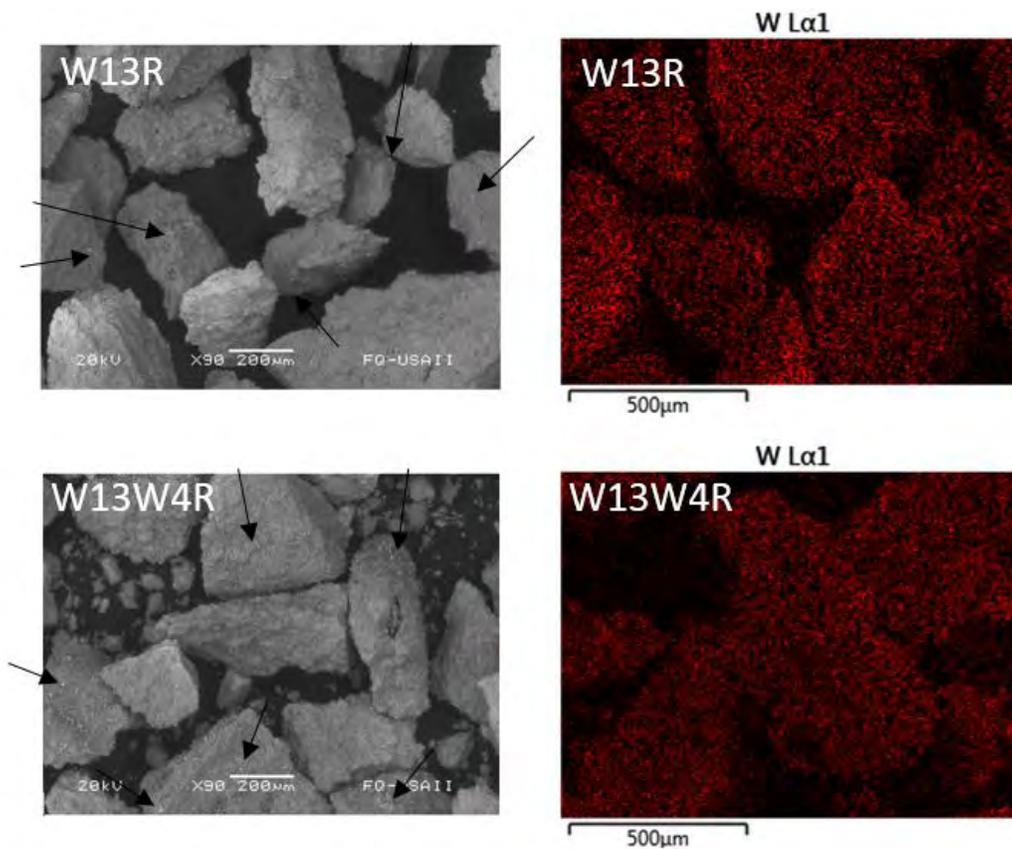


Figura 4.1.13. Mapeo elemental de tungsteno en los catalizadores reducidos a 900°C W13R y W13W4R, las flechas señalan los puntos de contraste.

Los mapeos elementales no muestran que la fase activa se acumule formando cristales, pero, en las micrografías por electrones retrodispersados, se puede observar por contraste la presencia de un elemento pesado en la superficie; que corresponde con el tungsteno, este contraste no se observa en la forma oxidada del catalizador (figura 4.1.10). Considerando que el mapeo elemental no muestra aglomeraciones (figura 4.1.13) es posible que durante el proceso de reducción el óxido de tungsteno se sinterice ligeramente al pasar a tungsteno metálico dando paso a que el contraste en la imagen de electrones retrodispersados sea visible, pero sin llegar a formar cristales lo suficientemente grandes como para que el mapeo elemental los pueda detectar.

A continuación, se discuten las micrografías y el análisis elemental obtenido para los catalizadores bimetalicos.

La tabla 4.1.4 resume los resultados del análisis elemental para los catalizadores V1, W13V1, W13V2, W13W4V1, W13W4V1C0.5N, W13V1R, W13W4V1R, W13V1RC0.1N y W13W4V1RC0.05N.

Tabla 4.1.4. Composición de los catalizadores bimetalicos.

Catalizador	W *		N *		V *		C *	Br *	Al *	O *
	Experimental	Diferencia respecto al teórico	Experimental	Diferencia respecto al teórico	Experimental	Diferencia respecto al teórico				
V1	-	-	-	-	1.28	0.28	-	-	50.46	48.06
W13V1	14.67	1.27	-	-	1.30	0.30	-	-	41.09	40.29
W13V2	15.86	2.46	-	-	2.60	0.60	-	-	38.50	36.44
W13W4V1	17.45	0.05	-	-	1.73	0.73	-	-	35.74	38.80
W13W4V1C0.5N	17.32	0.08	2.10E-02	1.79E-03	1.19	0.18	0.42	0.01	35.21	37.87
W13V1R	15.62	2.22	-	-	1.43	0.43	-	-	39.49	43.01
W13W4V1R	21.08	3.68	-	-	1.86	0.86	-	-	38.40	40.73
W13V1RC0.1N	17.60	4.20	4.40E-03	5.59E-04	1.65	0.65	0.09	0.01	37.00	38.45
W13W4V1RC0.05N	21.24	3.84	2.30E-03	1.91E-02	2.51	1.51	0.04	0.03	38.05	40.68

* (% m/m)

El análisis elemental de los catalizadores con tungsteno en la tabla 4.1.4 tiene una diferencia de entre el 0.05 y 4.20% respecto al nominal, estas diferencias son más marcadas que en el caso de los catalizadores monometalicos donde se obtuvo una diferencia máxima del 2.49%. Los resultados para los catalizadores con vanadio muestran una discrepancia similar: la diferencia con respecto a la carga teórica va desde 0.28 hasta 1.51%, estos resultados implican que en algunos catalizadores el análisis elemental detecta en promedio que podrían tener incluso el doble de la carga teórica esperada (véase W13W4V1R, W13W4V1R y W13W4V1RC0.05N).

Respecto al análisis elemental de nitrógeno que se utiliza como referencia del contenido de CTAB, las cantidades detectadas son muy pequeñas y concuerdan con la baja carga de CTAB utilizada en la preparación de estos catalizadores. Se utilizaron bajas cargas de CTAB debido a que resultados (de

los cuales solo se han discutido: medición de área superficial y TGA, el resto se discutirán en secciones posteriores), demostraron que las cargas elevadas de CTAB acarrearán problemas en el catalizador que repercuten en su desempeño en las pruebas de actividad.

Un resultado importante es que se ha detectado nuevamente la presencia de bromo en el análisis elemental, sugiriendo que incluso a bajas cargas no todo el CTAB reacciona con los grupos hidroxilo superficiales. La presencia de bromo se puede explicar al considerar que en los catalizadores bimetalicos que se han modificado con CTAB, el recubrimiento metálico es muy alto (W13W4V1C0.5N, W13V1RC0.1N y W13W4V1R0.05N; tabla 4.1.2) por lo que el CTAB a pesar de la baja carga no encuentra suficientes grupos hidroxilo para anclarse a la superficie, a pesar de esto, la cantidad de Br detectado implica que solo alrededor del 10% de CTAB en el catalizador esta en forma másica.

Información adicional para dar explicación a las diferencias encontradas en la composición elemental de los catalizadores de tungsteno y vanadio con respecto a las teóricas se puede obtener de las micrografías y los mapeos elementales. La figura 4.1.14 muestra los mapeos elementales de vanadio y tungsteno de los catalizadores W13V1, W13V2, W13W4V1, W13V1R, W13W4V1R y W13W4V1RC0.05N.

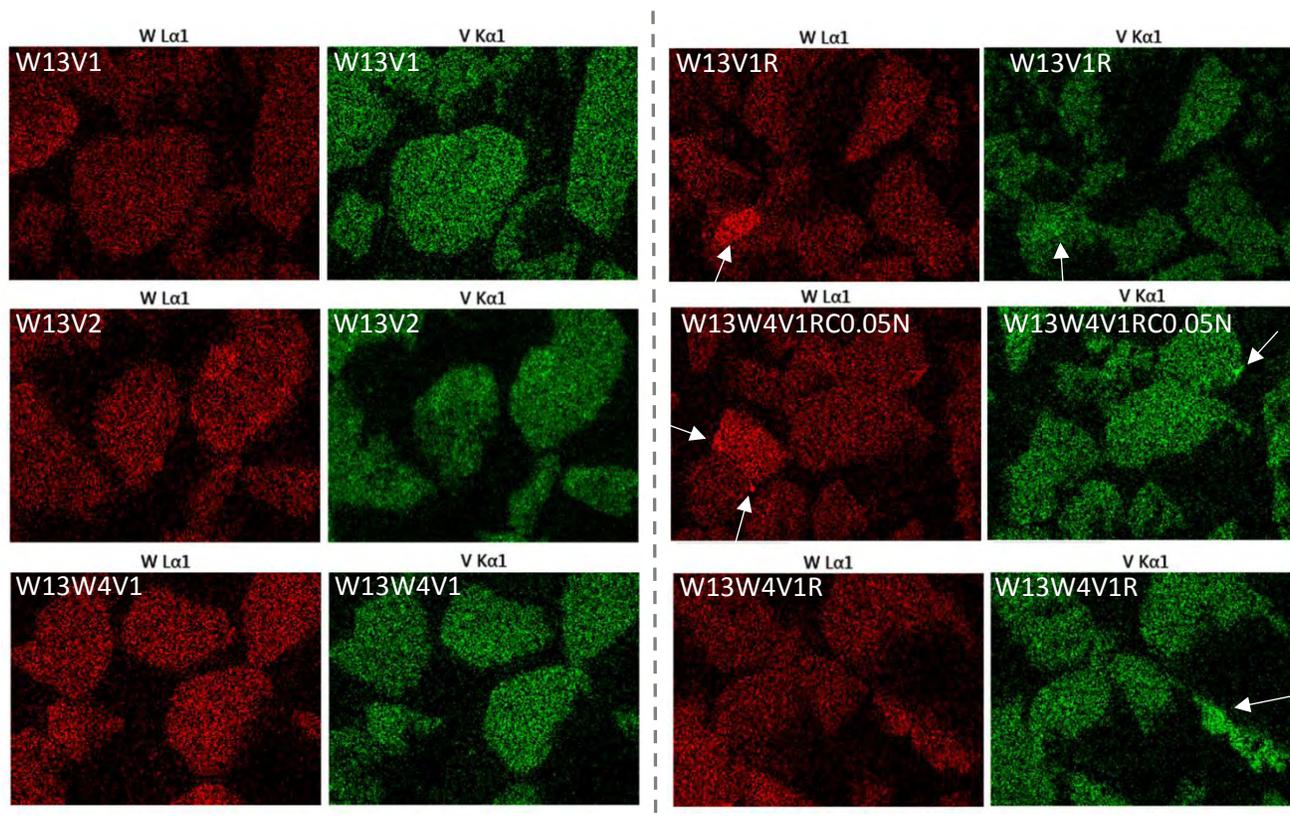


Figura 4.1.14. Mapeo elemental de tungsteno y vanadio para varios de los catalizadores bimetalicos, los de la izquierda son catalizadores en forma oxidada y los de la derecha son parcialmente reducidos. Las flechas blancas señalan aglomeraciones de fase activa.

Los mapeos elementales muestran que en los catalizadores reducidos (W13V1R, W13W4V1R y W13W4V1RC0.05N) hay zonas con una ligera coloración más intensa (señaladas con las flechas) las cuales podrían indicar ligeras aglomeraciones de los metales correspondientes. Los catalizadores W13V1, W13V2 y W13W4V1 no parecen mostrar indicios representativos de que se formen aglomeraciones de fase activa.

Comparando los mapeos de los catalizadores W13V1 y W13V1R en la figura 4.1.14, se observa que, al realizar la reducción, se da la formación de las zonas con coloración más intensa. Este resultado es similar al discutido para los catalizadores W13R y W13W4R (figura 4.1.13) donde en los mapeos no se daba indicio de la formación de aglomeraciones, pero en las micrografías por electrones retrodispersados se apreciaba por contraste la presencia de tungsteno, entonces, para confirmar esto, considere la figura 4.1.15 donde se muestran micrografías de los catalizadores W13V1R y W13W4V1R.

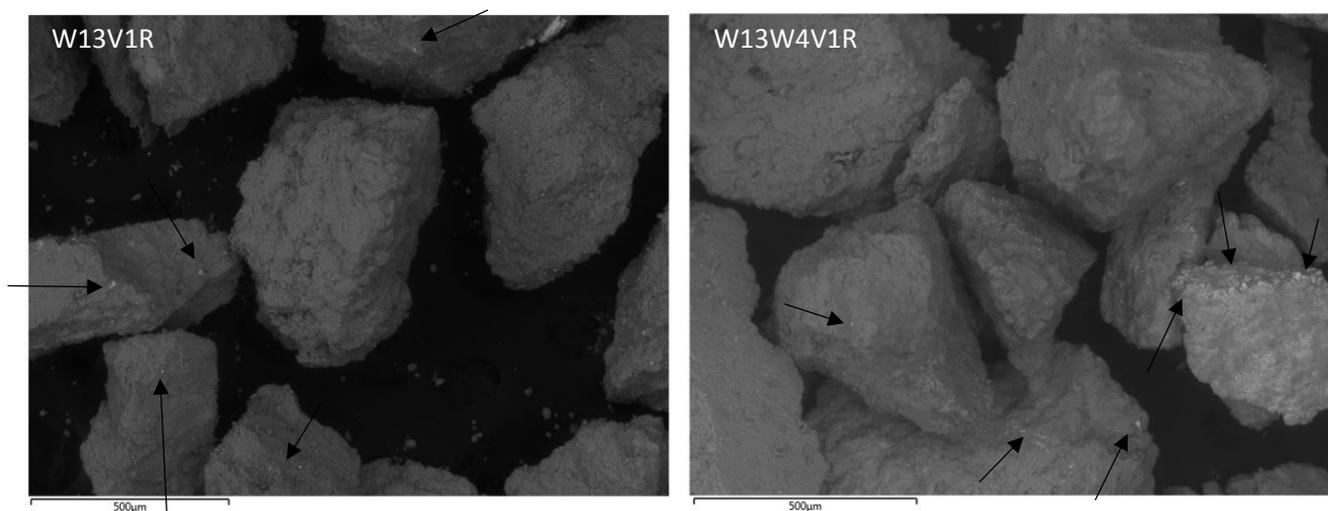


Figura 4.1.15. Micrografías por electrones retrodispersados de los catalizadores W13V1R y W13W4V1R.

En las micrografías de los catalizadores bimetálicos reducidos, nuevamente se observa por contraste la presencia de tungsteno, concordando con lo discutido para los catalizadores reducidos de tungsteno. Entonces, las diferencias en la composición elemental reportadas en la tabla 4.1.4, principalmente en catalizadores reducidos, se pueden explicar al considerar que existen puntos con mayor concentración de tungsteno y vanadio y como el análisis elemental se hace tomando puntos al azar sobre la muestra, es muy posible que se tomaran muestreos de zonas con altos contenidos metálicos, los cuales son los responsables de las diferencias observadas.

Finalmente, para los catalizadores de vanadio V1, V2 y el modificado con CTAB (V1C5), los resultados de análisis elemental no muestran desviaciones significativas de las cargas teóricas y tanto los mapeos elementales como las micrografías no muestran evidencia de aglomeraciones o cristalización en la superficie (no mostrados).

4.1.4 Perfiles de TPR de catalizadores monometálicos de tungsteno

Los perfiles de reducción de los catalizadores de tungsteno W13, W13W4, W13W8 y W13W12 se muestran en la figura 4.1.16, además, se muestra la reducción de WO₃ másico.

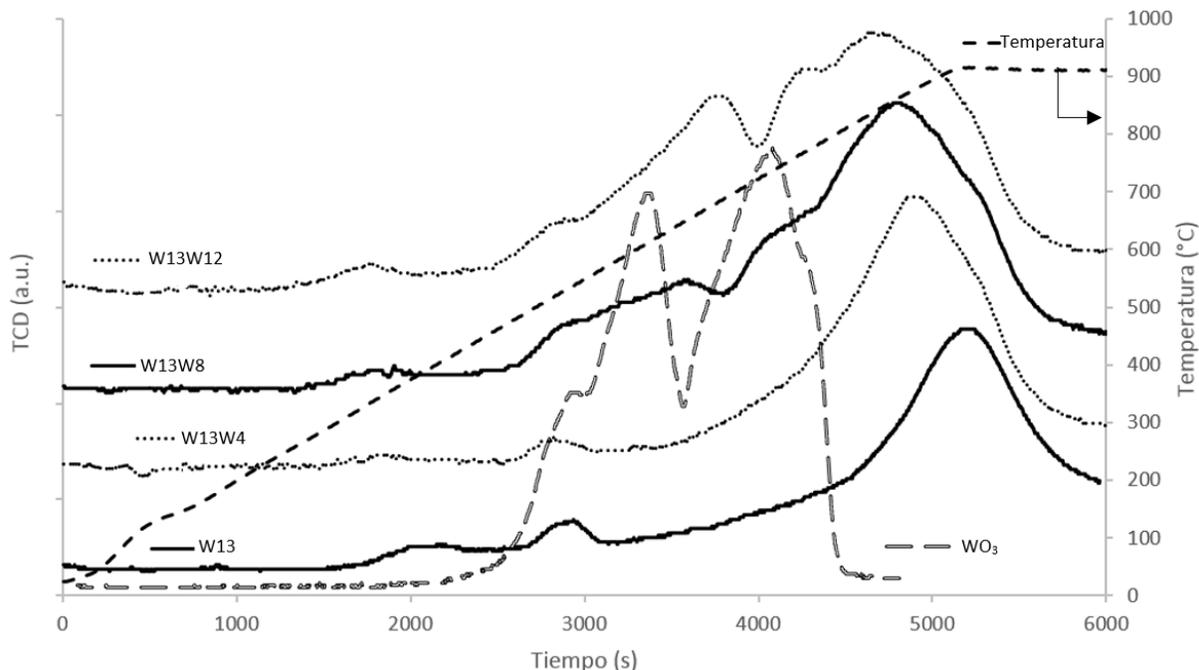


Figura 4.1.16. Perfiles de reducción de WO₃ y de los catalizadores W13, W13W4, W13W8 y W13W12, la línea de guiones oscuros representa el programa de calentamiento.

La reducción de WO₃ másico muestra 2 temperaturas máximas de reducción, la primera a aproximadamente a 600°C y la segunda en 720°C. El patrón de reducción también muestra un par de hombros, un hombro en cada uno de los picos de reducción. El hombro en el primer pico esta antes de los 600°C y el hombro del segundo pico esta apenas sobre los 720°C.

La reducción del trióxido de tungsteno másico ocurre en 3 pasos (Ogata et al., 1973):



El primero paso corresponde al hombro que se encuentra antes de los 600°C y su intensidad concuerda con el poco consumo de oxígeno en la reducción. El segundo paso corresponde al pico con T_{max} de reducción de 600°C, el tercer paso corresponde al pico con temperatura máxima de reducción en 720°C. El hombro que se observa sobre los 720°C es consecuencia del tamaño de la muestra y a problemas de difusión en la reducción del WO₃ como se ha reportado en trabajos previos (Mangnus et al., 1994; Vermaire et al., 1989).

Para los catalizadores W13 y W13W4 se observa principalmente un pico de reducción con una temperatura máxima de reducción por sobre los 900°C para W13 y de 890°C para W13W4.

Analizando solo los catalizadores W13 y W13W4, las especies de WO_x comienzan a reducirse en promedio a una temperatura de 620°C y terminan a temperaturas mayores de 900°C . Estas especies han sido descritas en trabajos previos (Salvati et al., 1981) como un conjunto de 2 especies principales coordinadas en diferente forma: WO_6 y WO_4 , además, cada una de ellas tiende a reducirse a diferentes temperaturas.

La figura 4.1.17 muestra la deconvolución de las especies WO_x en el catalizador W13, la deconvolución del catalizador W13W4 no se muestra, pero tiene las mismas especies que el catalizador W13, solo que en diferente proporción.

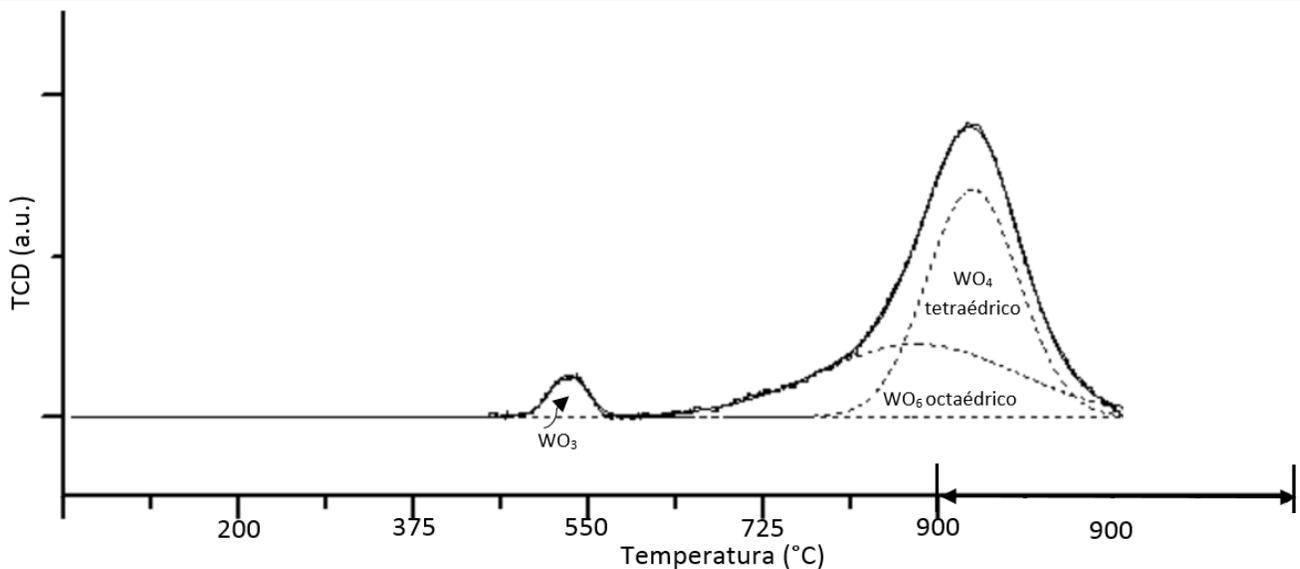


Figura 4.1.17. Perfil de reducción del catalizador W13 y deconvolución de las especies soportadas.

Tanto las especies WO_4 como las especies WO_6 son especies bidimensionales altamente dispersadas sobre la superficie de la alúmina y su estructura molecular es diferente a la observada en el WO_3 másico (Fierro, 2006). Estas especies se forman durante la calcinación mediante una reacción de esterificación entre los grupos hidroxilos superficiales de la alúmina y los grupos metatungstato procedentes de la sal precursora en la solución de impregnación (Weckhuysen et al., 2003; Turek et al., 1992).

Las especies WO_6 están en coordinación octaédrica distorsionada y se encuentran polimerizadas en cadenas continuas bidimensionales. Las especies WO_6 son las que se reducen a las temperaturas más bajas, la formación de estas especies se favorece a cargas elevadas de tungsteno (Horsley et al., 1987). La reducción de WO_6 ocurre en un intervalo amplio de temperatura (figura 4.1.17) consecuencia de los diferentes grados de polimerización de la especie WO_6 .

A cargas más bajas se favorece la formación de especies WO_4 , las cuales, tienen una coordinación tetraédrica ligeramente distorsionada y se especula que pueden estar en forma aislada y como dímero (Vuurman et al., 1992), además, las especies WO_4 en dímero podrían estar presentes con un solo oxígeno terminal o con 2 oxígenos terminales (Ostromecki et al., 1998b). Weckhuysen y colaboradores sugieren que las especies WO_4 se pueden encontrar en cualquiera de las 3 formas (dímero con un oxígeno terminal, dímero con 2 oxígenos terminales o aislada), o bien en una sola forma de ellas, pero los estudios

realizados al respecto no son suficientes para determinar cuál o cuáles de ellas son las que se encuentran realmente sobre la superficie del catalizador, aunque un estudio de óxido de tungsteno soportado en óxido de zirconio sugiere que la estructura superficial del óxido de tungsteno es el dímero con un solo oxígeno terminal (Weckhuysen et al., 2000). Pero con respecto a óxido de tungsteno soportado en alúmina aún no se reporta precisamente cual o cuales son las especies tetraédricas (WO_4) y no es posible hacer una analogía entre los resultados obtenidos sobre óxido de zirconio y alúmina (Kim et al., 1996) aunque algunos resultados con espectroscopia IR sugieren que la especie con un oxígeno terminal ($W=O$) es, por lo menos, la predominante a bajas cargas (Vuurman et al., 1996).

La formación de las especies WO_4 se favorece también con la interacción directa con la alúmina y forman un enlace muy fuerte, el cual es el causante de la reducción a altas temperaturas (Arena et al., 1999). La figura 4.1.18 muestra esquemáticamente las especies WO_x superficiales que, se especula, se forman sobre alúmina. Lo más probable es que en los catalizadores de WO_3/Al_2O_3 se encuentre una mezcla de todas las especies descritas en la figura 4.1.18.

En la figura 4.1.16, el pequeño pico que aparece a la temperatura de $520^\circ C$ corresponde a una pequeña formación de WO_3 sobre la superficie en forma de cluster o microcristal (Thomas et al., 1981; Vermaire et al., 1989; Reddy et al., 2004) y se forma como consecuencia de pequeñas impurezas catiónicas en la alúmina o del método de preparación de catalizador (Vurrman et al., 1996).

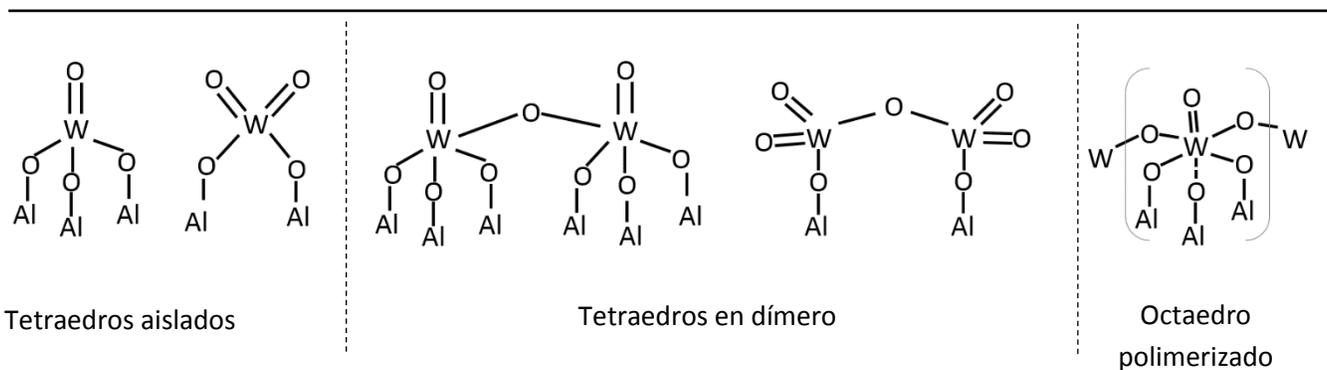


Figura 4.1.18. Esquemización de las especies de óxido de tungsteno presentes sobre γ - alúmina. Su presencia es función de la carga de tungsteno en el catalizador.

La diferencia en la temperatura máxima de reducción de los catalizadores W13 y W13W4, se explica al considerar que al aumentar la carga de óxido de tungsteno se favorece la formación de especies octaédricas (WO_6) y la disminución de especies tetraédricas (WO_4) por lo que el pico global observado en el patrón de reducción (contribución de las 2 especies) parece desplazarse hacia temperaturas menores, dado que las especies WO_6 se reducen a temperaturas más bajas.

Respecto a los perfiles de reducción de los catalizadores W13W8 y W13W12 en la figura 4.1.16, se observa que aparecen múltiples puntos de reducción máxima. Para el catalizador W13W8 se observan 3 puntos de reducción máxima, el primero en aproximadamente $650^\circ C$, el segundo en $730^\circ C$ y el tercero en $850^\circ C$, además se observan muchos hombros en la región de entre 500 y $750^\circ C$. Para el catalizador W13W12 se tienen 3 puntos de reducción máxima; el primero a $670^\circ C$, el segundo a $750^\circ C$ y el tercero

en aproximadamente 830°C, además, muestra también múltiples hombros en la misma región que el catalizador W13W8.

Los perfiles de reducción de los catalizadores W13W8 y W13W12 se pueden explicar al tener en cuenta el patrón de reducción del óxido de tungsteno másico (WO_3). Las reducciones entre 650 y 670°C y 730 y 750°C de los 2 catalizadores junto con los hombros en la región entre 500°C y 750°C corresponden con los pasos de la reducción de óxido de tungsteno másico. La reducción que ocurre entre 830 y 850°C corresponde con la de las especies superficiales WO_4 y WO_6 . Entonces, los perfiles de reducción de los catalizadores W13W8 y W13W12 corresponden a la suma de las contribuciones por las especies superficiales WO_x y la contribución de la reducción de trióxido de tungsteno másico (WO_3). Esto sugiere que a las cargas correspondientes de W13W8 y W13W12 (21.4 y 25.4% de W) se ha sobrepasado la monocapa y el óxido de tungsteno durante la calcinación ha formado cristales de WO_3 , dado que ya no hay vacancias en la superficie de la alúmina. Estos resultados permiten acotar la monocapa entre una carga de 17.4 y 21.4% wt de tungsteno, o bien, entre 2.68 y 3.29 W/nm² (tabla 4.1.2).

4.1.5 Perfiles de TPR y UV de catalizadores de tungsteno modificados

A algunos de los catalizadores de tungsteno modificados se les realizó un TPR para estudiar si la presencia de CTAB modificaba a las especies superficiales WO_x . Además, se acopló un espectrofotómetro UV-vis para detectar cualquier absorbancia generada por compuestos resultado de la descomposición del CTAB durante la prueba. La figura 4.1.19 muestra los resultados obtenidos mediante esta caracterización para los catalizadores W13C9.5, W13C5, W13C2.5, W13C0.5 y W13.

En general, los resultados muestran que los perfiles de reducción en los catalizadores con CTAB se ven modificados. Las especies WO_x no se ven afectadas, pero en los catalizadores con CTAB se presentan un par de pequeños picos de reducción entre 200 y 300°C.

Los picos observados entre 200°C y 300°C se pueden atribuir a que la cadena hidrocarbonada de la molécula de CTAB sufre un craqueo catalítico e inmediatamente después los alquenos generados se hidrogenan. Los resultados obtenidos por el espectrofotómetro UV detectan la formación de compuestos que tienen absorbancia en la zona donde se da el craqueo de la cadena hidrocarbonada de la molécula de CTAB.

Se ha reportado que la temperatura de craqueo para alcanos ligeros puede comenzar desde los 200°C (Riekerti et al., 1992; Nishimura, 2017) por lo que si se considera a la cadena hidrocarbonada del CTAB como un alcano se puede explicar los resultados obtenidos. La hidrogenación de los alquenos generados por el craqueo se ve favorecida por el ambiente rico en hidrógeno y las temperaturas de entre 200 y 300°C donde se generan los alquenos (Segura et al., 2007). Es importante señalar que los alcanos no absorben luz uv-vis en el rango de longitud de onda de 90-400 nm, pero los alquenos si lo hacen (Pretsch et al., 2000; Pavia et al., 2015) por lo que posiblemente el efluente de salida del reactor es una mezcla de alcanos y alquenos ligeros, hidrógeno y argón.

El catalizador de referencia sin CTAB (W13) en la figura 4.1.19 muestra solo la reducción de las especies WO_x y no muestra ninguna de absorbancia en el espectro de UV-vis, por lo que con toda seguridad se pueden atribuir al CTAB las señales observadas entre 200°C y 300°C en los catalizadores W13C0.5, W13C2.5, W13C5 y W13C9.5. Estos resultados señalan que la molécula de CTAB está en los catalizadores y muestra una resistencia a su descomposición en ambientes reductores de hasta 375°C.

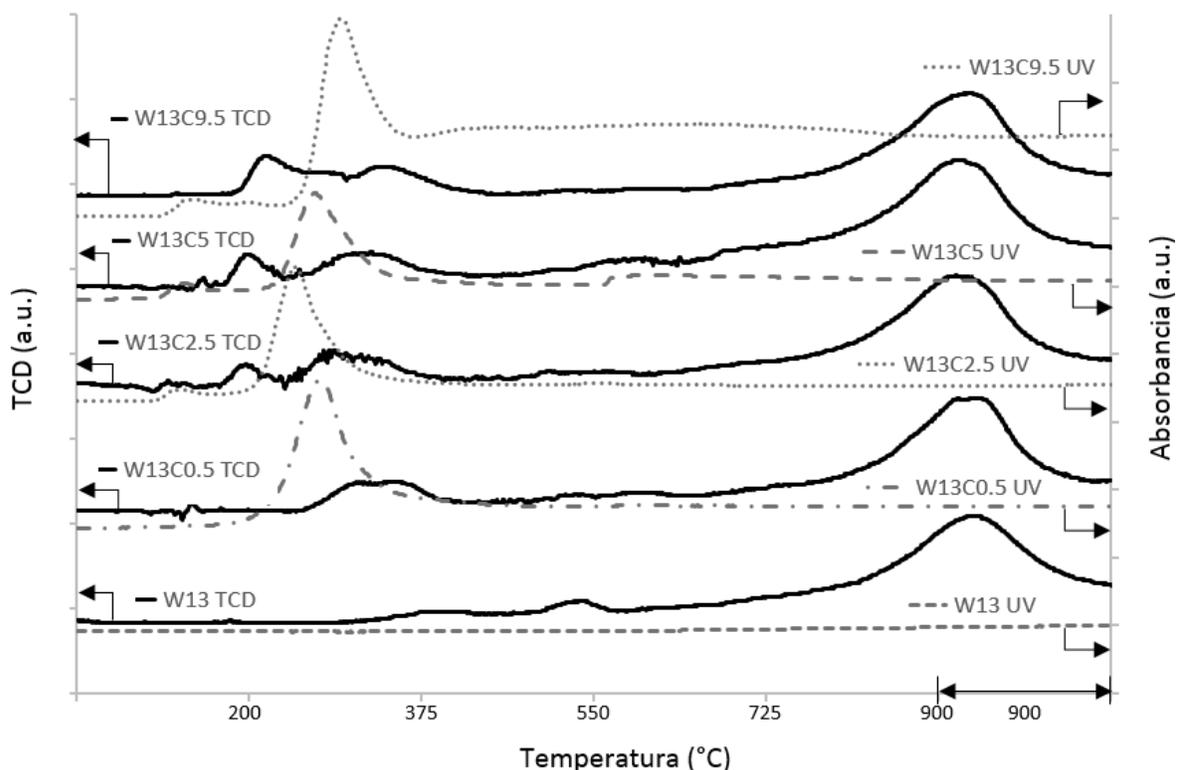


Figura 4.1.19. Perfil de reducción y espectro de absorbancia UV-vis de los catalizadores W13C9.5, W13C5, W13C2.5, W13C0.5 y W13.

Se realizaron 2 experimentos más, en donde se acopló el espectrómetro de masas en la salida del reactor donde se llevó a cabo la reducción. Se realizó el proceso de reducción a una muestra de CTAB puro en polvo y a una muestra de γ -alúmina con CTAB soportado mediante el método en seco. Los resultados (no mostrados) indican que el craqueo del CTAB másico y la posterior hidrogenación de los alquenos generados comienza a los 150°C y termina alrededor de los 250°C, el espectrómetro de masas detectó la formación de metano y etileno, además de la formación de bromuro de hidrógeno. La muestra de alúmina con CTAB soportado mostró resultados muy similares a los del catalizador W13C9.5, en el espectrómetro de masas se detectaron los mismos compuestos que en la muestra de CTAB másico.

4.1.6 TPR de catalizadores bimetálicos

Los perfiles de reducción de los catalizadores V2, W13V2, W13V1, W13, W13W4V2 y W13W4V1 se muestran en la figura 4.1.20. En general, se distinguen 2 picos principales en los catalizadores bimetálicos; uno de baja temperatura que corresponde a la reducción de las especies de óxido de vanadio y otro a temperatura alta correspondiente a la reducción de especies de óxido de tungsteno.

La temperatura máxima de reducción (T_{\max}) de las especies VO_x soportadas en los catalizadores ocurre a aproximadamente a 345°C, con un ligero desplazamiento hacia temperaturas más altas para los

catalizadores que tienen doble impregnación de tungsteno (W13W4V1 y W13W4V2). Se puede distinguir un hombro en el pico de reducción de las especies VO_x , con una T_{max} inferior a la del pico predominante. El hombro se hace más pronunciado en los catalizadores con doble impregnación de tungsteno y cuando tienen menos vanadio (W13V1 y W13W4V1).

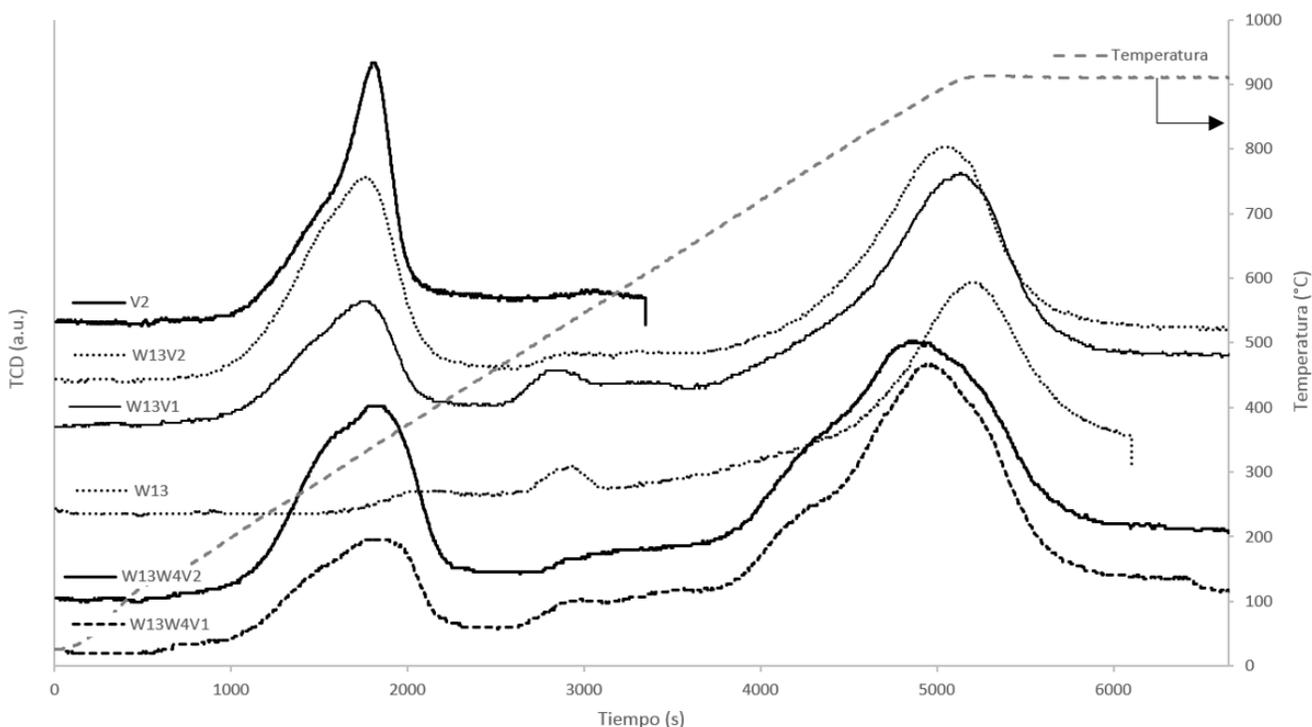


Figura 4.1.20. Perfiles de reducción de los catalizadores W13V2, W13V1, W13, W13W4V2, W13W4V1 y V2. La línea de guiones corresponde al perfil de temperatura con respecto al tiempo.

El catalizador de referencia de vanadio (V2) muestra un solo pico de reducción con un hombro antes de la temperatura máxima de reducción ($\sim 285^\circ\text{C}$), este mismo hombro es el que se presenta en los catalizadores bimetalicos en, aproximadamente, el mismo intervalo de temperatura.

Las especies de WO_x soportadas en los catalizadores bimetalicos tienen una T_{max} de reducción de entre 870°C y 900°C , la T_{max} depende de la carga de tungsteno; a mayor carga la T_{max} se desplaza hacia temperatura más bajas (W13W4V1 y W13W4V2) y a menor carga hacia temperaturas mayores (W13V1 y W13V2). La simetría del pico correspondiente a la reducción de las especies de WO_x también cambia con la carga, se observa un pico más simétrico y fino cuando la carga total de tungsteno es menor, y por el otro lado, cuando la carga de tungsteno es más alta se tiene un pico más deforme y ancho. Para todos los catalizadores con tungsteno se puede observar un pequeño pico a una temperatura de 520°C que corresponde al discutido en el apartado anterior 4.1.4.

Las reducciones de las especies de óxido de vanadio soportado en alúmina a bajas cargas han sido reportadas anteriormente (Wachs et al., 2003) como un conjunto de 2 especies bidimensionales sobre la superficie: VO_4 coordinado en tetraedro aislado y VO_4 coordinado en tetraedro polimerizado.

La coordinación tetraédrica del VO_4 aislado da paso a 3 enlaces tipo V-O-Al y a un enlace V=O, mientras que para las especies polimerizadas se forman tanto enlaces V-O-Al y V=O como un extra V-O-V. Las especies VO_4 aisladas son típicas a muy bajas cargas de vanadio mientras que, a cargas más elevadas, suele presentarse una mezcla de especies aisladas y polimerizadas (Weckhuysen et al., 2003). La figura 4.1.21 muestra esquemáticamente las especies VO_x superficiales que se forman sobre alúmina.

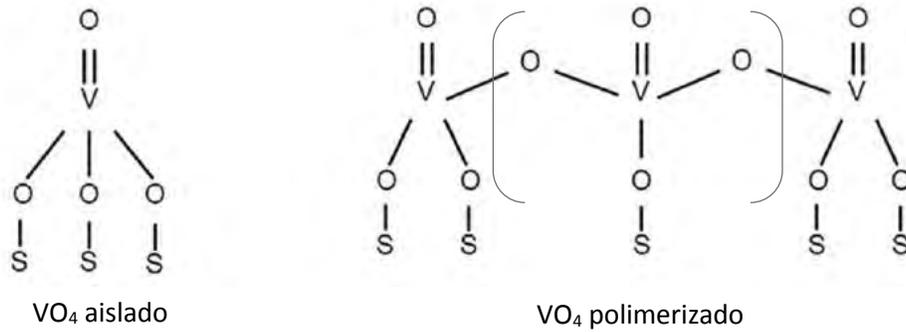


Figura 4.1.21. Especies superficiales de VO_4 (Wachs, 2013).

Las especies aisladas de vanadio tienden a reducirse a temperaturas ligeramente más bajas que las especies polimerizadas (Koranne et al., 1994), la figura 4.1.22 muestra la contribución de las dos especies VO_4 mencionadas en el patrón de reducción del catalizador de referencia V2.

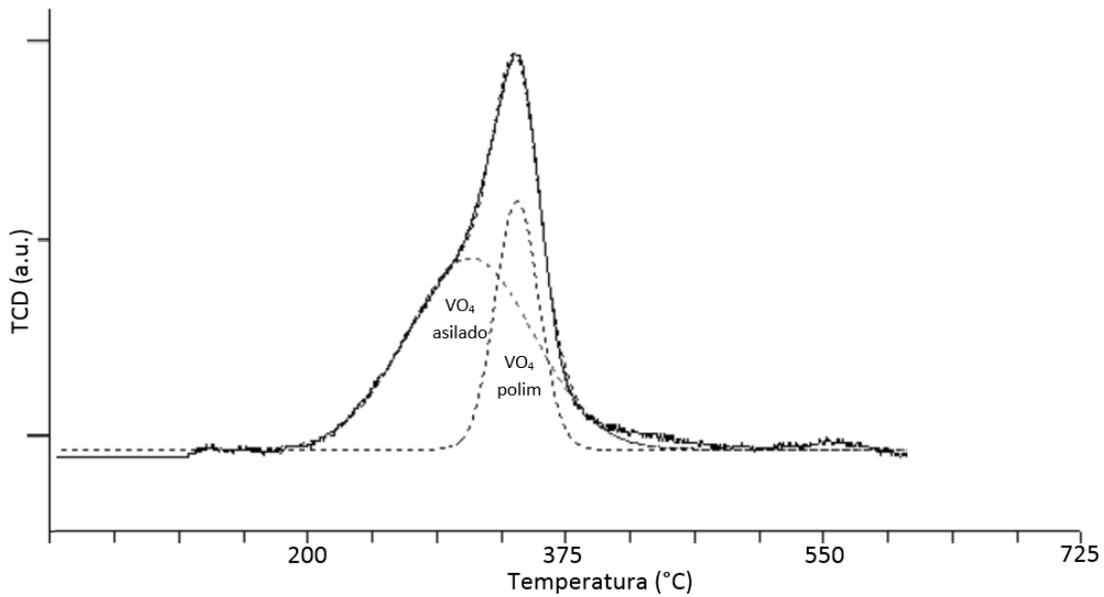


Figura 4.1.22. Perfil de reducción de V2. Se incluye la deconvolución de las diferentes especies de óxido de vanadio que forman el pico de reducción.

La monocapa de óxido de vanadio soportada en γ -alúmina corresponde a 5.6 átomos de V/nm² (Wachs, 1996), correspondiente a aproximadamente a una carga del 10% wt de vanadio para la alúmina utilizada en este trabajo. En consecuencia, los catalizadores que se discuten en este apartado están en la región de baja carga donde se presentan una mezcla de especies VO₄ aisladas y polimerizadas, dando explicación a la forma del pico y al hombro que se observa en los perfiles de reducción de todos los catalizadores que contienen vanadio.

Otra observación importante es que, en los catalizadores bimetalicos, el pico de reducción de vanadio ocurre en el mismo intervalo de temperatura que en el catalizador V2 (figura 4.1.20), solo variando la forma del pico. Trabajos previos sugieren que las especies VO₄ polimerizadas y aisladas son independientes y no interaccionan con especies WO_x (Mitra et al., 2006) manteniendo cada una de las especies su propia temperatura de reducción, sin embargo, la presencia de otro óxido metálico en la superficie puede modificar la relación de VO₄ aislado/polimerizado cambiando la forma del pico observado en los experimentos de TPR (Alvarez-Amparán et al., 2017) dando la apariencia de un ligero desplazamiento en la temperatura máxima de reducción del pico formado por las 2 especies de óxido de vanadio.

Al comparar la forma del pico de reducción correspondiente a vanadio en los catalizadores bimetalicos se observa que los que contienen menor carga de vanadio (W13W4V1 y W13V1) tienen un pico más ancho y deforme, donde el hombro resalta más que en los catalizadores con más vanadio (W13W4V2 y W13V2). Este comportamiento es congruente con la discusión que se ha realizado respecto a la existencia de especies de VO₄ aisladas y polimerizadas y su predominio según la cantidad de vanadio en el catalizador: a mayor cantidad de vanadio se obtienen más especies polimerizadas y el pico se ve dominado por la reducción de especies polimerizadas.

Para los catalizadores mostrados en la figura 4.1.20 que contienen tungsteno, se puede explicar la variación de la T_{max} de reducción del pico de alta temperatura considerando que, en los catalizadores con una carga total de tungsteno del 17.4% (W13W4V1 y W13W4V2), la cantidad de especies WO₆ octaédricas polimerizadas es muy representativa, formando incluso un hombro claramente distinguible a aproximadamente 800°C. Sin embargo, la carga de 17.4% de tungsteno por sí sola no favorece la formación de tantas especies WO₆, pues al catalizador de solo tungsteno con carga de 17.4% (W13W4) no se les puede distinguir el hombro (figura 4.1.16). Entonces, el aumento de especies octaédricas polimerizadas de tungsteno se atribuye a la presencia de vanadio en la superficie. Con respecto a los catalizadores bimetalicos con carga de 13.7% de tungsteno (W13V1 y W13V2), se observa un comportamiento que se ajusta al sugerido para los catalizadores con carga de tungsteno de 17.4%, pues en los perfiles de reducción de estos catalizadores no se alcanza a distinguir el hombro de las especies octaédricas, pero la promoción de formación de especies WO₆ se refleja en la disminución de la temperatura máxima de reducción del pico global de especies WO_x.

El aumento de especies WO₆ ocurre porque muchas de las especies superficiales que se forman con los oxígenos W-O-Al se ven forzados a coordinarse en forma octaédrica debido a la falta de espacio en la superficie, en consecuencia, la cantidad de especies WO₄ disminuye, desplazando el pico de reducción de las especies de óxido de tungsteno hacia temperaturas inferiores.

La temperatura máxima de reducción de las especies WO_x en los catalizadores bimetalicos se mueve ligeramente entre 870°C y 900°C debido a que cambia la relación de especies WO₆/WO₄ en los catalizadores, pero, en esencia, las temperaturas máximas de reducción de cada una de las especies de

tungsteno no se ven perjudicadas por la presencia del vanadio, lo cual es consistente con la idea desarrollada respecto a que las especies VO_x y WO_x son independientes una de la otra y se encuentran separadas. Sin embargo, pequeñas diferencias en la amplitud y forma del pico correspondiente al tungsteno son observadas al cambiar la cantidad de vanadio agregado: los catalizadores con contenido de vanadio al 2% (W13V2 y W13W4V2) exhiben un pico más ancho y con mayor contribución de las especies WO_6 que en los catalizadores con contenido al 1%. La explicación de esto se puede explicar al tener en cuenta que, así como la presencia de especies WO_x favorece la formación de especies VO_4 aisladas, la presencia de especies VO_4 aisladas y polimerizadas favorece la formación de especies WO_6 octaédricas polimerizadas a costa de la desaparición de especies WO_4 tetraédricas.

La figura 4.1.23 muestra la deconvolución del perfil de reducción del catalizador W13W4V1 en donde se puede corroborar, al considerar las figuras 4.1.17 y 4.1.22, que las 2 especies de VO_4 y las especies WO_x no interactúan entre sí (Deo et al., 1994), pues no se observa la formación de un nuevo pico de reducción que indique interacciones tipo V-O-W y las temperaturas máximas de reducción para cada una de las especies individuales no se modifican. No obstante, se debe de aclarar que la proporción de especies aisladas y polimerizadas de vanadio y las octaédricas y tetraédricas de tungsteno si cambian en los catalizadores bimetalicos.

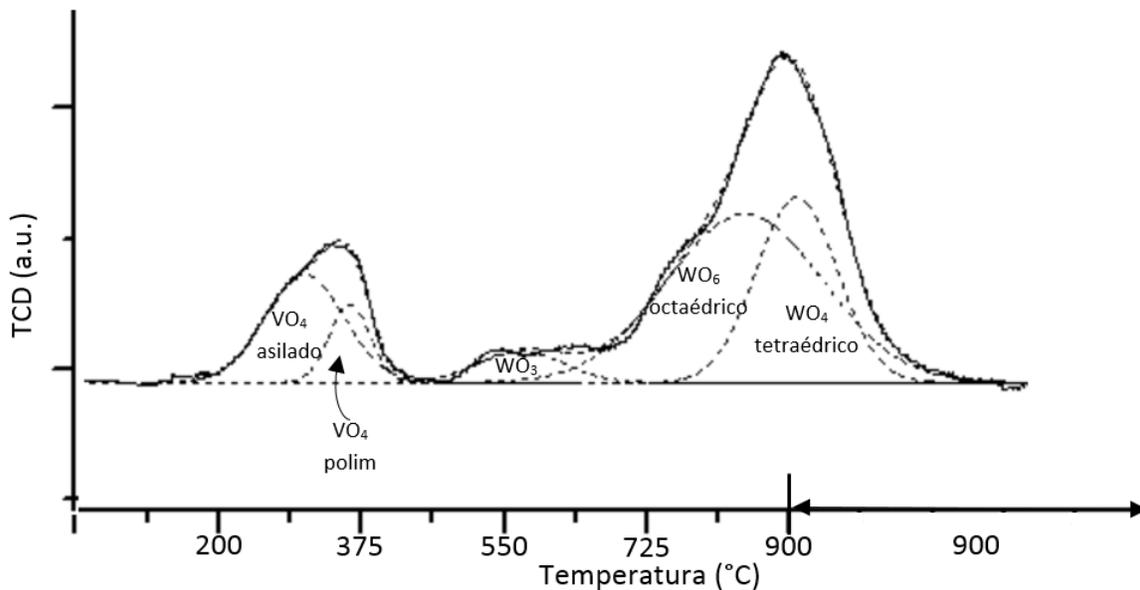


Figura 4.1.23. Perfil de reducción de W13W4V1. Se muestran todas las contribuciones de las especies superficiales soportadas en el catalizador que forman el patrón de reducción.

La tabla 4.1.5 resume la cantidad de especies de VO_4 aisladas, polimerizadas y especies WO_x obtenidas por la deconvolución de los catalizadores V2, W13, W13V2, W13V1, W13W4, W13W4V2 y W13W4V1.

Los resultados de consumo de hidrógeno muestran, de manera cuantitativa, como el predominio de una especie u otra cambia con el aumento de carga (WO_x) y con un óxido metálico adicional en la superficie (WO_x y VO_x).

Al aumentar la carga de óxido de vanadio sobre alúmina, normalmente se observa que la cantidad de especies polimerizadas aumentan proporcionalmente (Reddy et al., 2004), sin embargo, en los catalizadores bimetálicos se observa el comportamiento contrario: aumenta la cantidad de especies aisladas en lugar de las polimerizadas con el aumento de la carga de vanadio. Se pasa de tener 2 veces más especies aisladas que polimerizadas en los catalizadores W13V1 y W13W4V1 a tener 3 veces más en W13V2 y 2.5 veces en W13W4V2. Estos resultados son congruentes con la interpretación previa sobre la promoción en la formación de especies VO₄ aisladas por la presencia de tungsteno.

Tabla 4.1.5. Distribución de especies superficiales obtenidas por TPR.

Catalizador	Consumo de H ₂ (μmol/g cat)		relación VO ₄ A/P*	Consumo de H ₂ (μmol/g cat)			relación WO ₆ /WO ₄
	VO ₄ aislado	VO ₄ polimerizado		WO ₃	WO ₆ octaédrico	WO ₄ tetraédrico	
V2	557.30	250.11	2.23	-	-	-	-
W13	-	-	-	44.71	212.96	1131.49	0.19
W13V1	348.65	147.49	2.36	91.64	845.74	524.26	1.61
W13V2	675.13	219.19	3.08	30.60	956.96	417.99	2.29
W13W4	-	-	-	41.92	650.98	1041.14	0.62
W13W4V1	371.79	164.39	2.26	107.41	1240.44	699.30	1.77
W13W4V2	648.61	267.88	2.42	59.23	1598.99	292.66	5.46

*A/P = Aislado/Polimerizado

Con respecto a las especies de WO_x, los resultados son aún más representativos, mostrando que al cambiar de una carga de 13.4 a 17.4% en catalizadores de solo tungsteno aumenta 3 veces la cantidad de especies WO₆, mientras que, en los catalizadores bimetálicos para la carga de tungsteno de 13.4% el poner solo 1% de vanadio aumenta la cantidad de especies WO₆ 8 veces, y para la carga de W 17.4% poner 1% de vanadio aumenta la cantidad de especies WO₆ casi 9 veces, el aumentar la cantidad de vanadio a 2% aumentan entre 1.5 y 4 veces la cantidad de especies WO₆ polimerizadas respecto a los que solo tenían 1% de vanadio. Además, se debe de señalar que la cantidad de especies WO_x totales (WO₆ + WO₄) se mantiene más o menos constante en todos los catalizadores con la misma carga, observándose que a cada aumento de especies WO₆ se tiene una disminución de especies WO₄, como consecuencia, se puede interpretar que el amontonamiento de especies WO₄, al aumentar la carga o por la pérdida de espacio usado por las especies polimerizadas y aisladas de VO₄, da paso a la coordinación de octaédrica y por ende a las especies WO₆, las cuales por su alto grado de coordinación poseen un enlace W-O-Al más débil de lo usual, lo cual se refleja en su temperatura inferior de reducción.

En cuanto al consumo de hidrógeno en la tabla 4.1.5, para los catalizadores con vanadio los cálculos indican que el grado de reducción es del 97%, considerando una reducción de V⁵⁺ → V³⁺ (Harlin et al., 2000). Respecto a los catalizadores con tungsteno se tiene un grado de reducción promedio del 75%, considerando una reducción de W⁶⁺ → W⁰ (Ramírez et al., 1997; Vermaire et al., 1989), indicando que no todas las especies WO_x se han logrado reducir.

Una explicación de la distribución de especies de óxidos metálicos sobre la superficie se puede dar al considerar que tanto los óxidos de vanadio como los de tungsteno tienden a soportarse en el mismo

tipo de sitios hidroxilo de la alúmina, tanto las especies de vanadio como las de tungsteno tienden a reaccionar primero con los sitios hidroxilo más básicos y posteriormente los neutros, evitando los sitios ácidos, a los cuales se soportaran solo cuando el resto de los sitios ya hayan sido ocupados (Vuurman et al., 1996).

En los catalizadores bimetalicos se tiene en promedio 4 átomos de tungsteno por cada uno de vanadio, en este contexto, es de esperar los átomos de vanadio queden aislados unos de los otros entre la multitud de átomos de tungsteno durante la calcinación debido a que el vanadio se distribuye por toda la superficie consecuencia de la baja temperatura tamman del óxido de vanadio (Bell, 2003), este efecto podría explicar por qué predominan las especies de vanadio asiladas en presencia de tungsteno.

Por otro lado, los átomos de tungsteno al estar en mayoría es más fácil que se polimericen. La carga de vanadio igualmente utiliza sitios hidroxilo de la superficie, por lo que el tungsteno pierde espacio sobre la superficie teniéndose que polimerizar en consecuencia, es por esto que la presencia de vanadio favorece la formación de especies polimerizadas WO_6 de manera indirecta.

4.1.7 Espectroscopia FTIR-ATR

Con el fin de complementar la información sobre el anclaje del CTAB en la superficie del catalizador, se discuten los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja. La figura 4.1.24 muestra los espectros obtenidos para las muestras W13 y W13C9.5N.

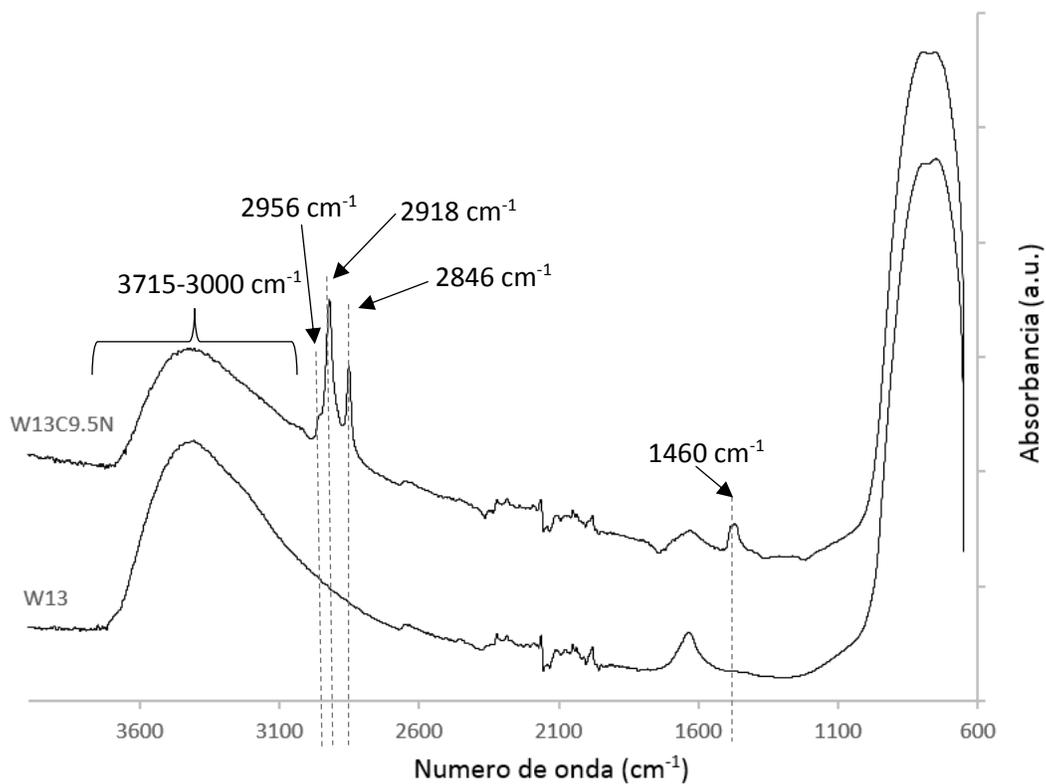


Figura 4.1.24. Espectro de absorción de los catalizadores W13 y W13C9.5N por espectroscopia de infrarrojo por reflexión total atenuada.

Se pueden detectar 3 zonas de interés en el espectro de absorbancia de la figura 4.1.24, primero, en W13C9.5N se puede observar una banda en 1460 cm^{-1} , en segundo lugar, se ven 2 bandas muy intensas en 2918 y 2846 cm^{-1} y un pequeño hombro en 2956 cm^{-1} , por último, se observa que en el intervalo entre 3715 y 3000 cm^{-1} hay varios cambios en el espectro del catalizador con CTAB con respecto a la referencia sin CTAB.

La banda en 1460 cm^{-1} se asigna a la vibración de deformación (δ) en tijeeteo de $-\text{CH}_2-$ en la cadena hidrocarbonada de CTAB, las bandas en 2918 y 2846 cm^{-1} se asignan las vibraciones simétricas (ν_s) y anti-simétricas (ν_{as}) de $-\text{CH}_2-$ (Kurtan et al., 2013) mientras que el pequeño hombro en 2956 cm^{-1} es asignado a la vibración anti-simétrica (ν_{as}) de la punta de la cadena hidrocarbonada de CTAB $-\text{CH}_3$ (Dobson et al., 2000). En el intervalo de 3715 - 3000 cm^{-1} se encuentran los grupos hidroxilo de la alúmina, en condiciones de deshidratación las bandas características de γ -alúmina se encuentran entre 3785 - 3800 cm^{-1} , 3760 - 3780 cm^{-1} , 3750 - 3700 cm^{-1} , 3700 - 3635 cm^{-1} y $\sim 3580\text{ cm}^{-1}$ (Lambert et al., 2000; Busca et al., 1991), sin embargo, cuando el experimento se lleva a cabo en condiciones normales de temperatura, presión y humedad, las bandas se desplazan hacia frecuencias menores y se vuelven anchas traslapándose unas con otras, dando la impresión de ser una sola gran banda ancha (Morterra et al., 1996). En condiciones de muy poca humedad (300°C) aparece la contribución de una banda en 3590 cm^{-1} debida al agua adsorbida en los grupos hidroxilo (Wachs., 1996), esta banda al pasar a condiciones de mayor humedad también se desplaza hacia menores frecuencias.

Para realizar el análisis más completo de la zona de bandas entre 3715 y 3000 cm^{-1} , ver la ampliación de la zona mencionada y las deconvoluciones en la figura 4.1.25.

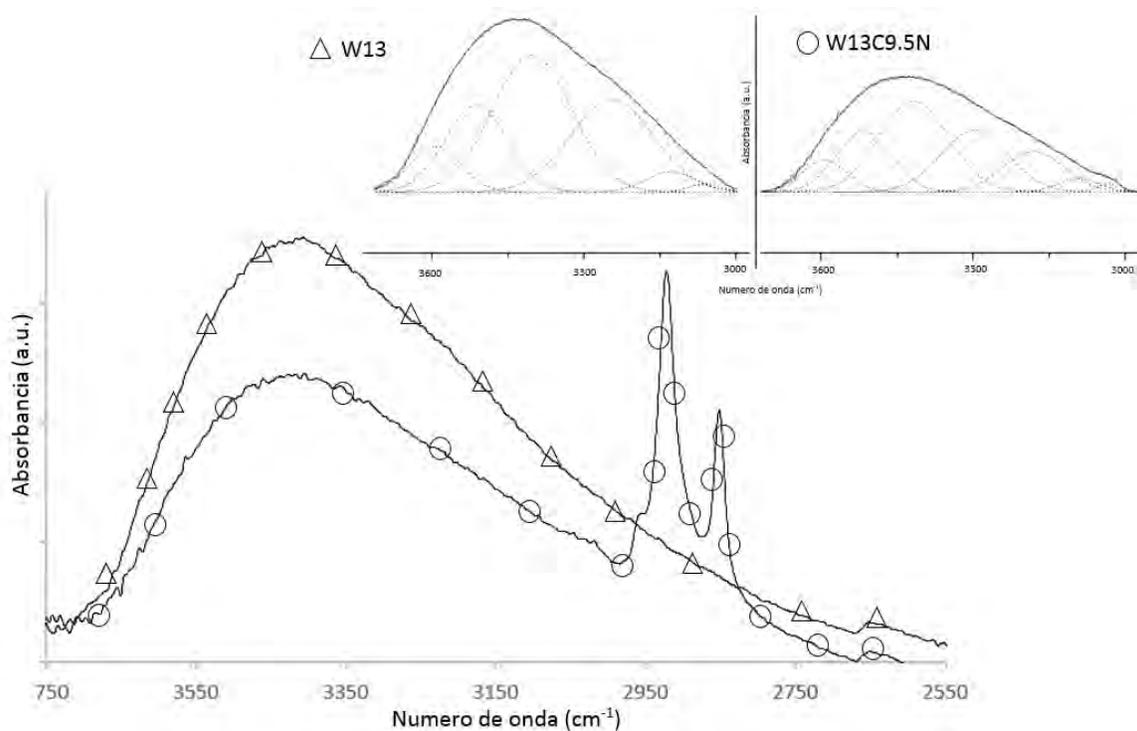


Figura 4.1.25. Ampliación del espectro de absorbancia en la zona de grupos hidroxilo de los catalizadores W13 y W13C9.5N.

Los resultados muestran que el catalizador W13C9.5N tiene bandas menos intensas en la zona de 3715-3000 cm^{-1} , el catalizador W13 tiene bandas centradas en 3591, 3511, 3244, 3127 y 3060 cm^{-1} que se asignan a los grupos hidroxilo αIb , αIa , αIIb , αIIIb y “ β triple puente” (α : notación de Knözinger. β : notación de Busca) correspondientemente, la banda en 3407 cm^{-1} se asigna a el agua adsorbida en los grupos hidroxilo. Para el catalizador W13C9.5N se observan las bandas 3592, 3515, 3415, 3306, 3233, 3100 y 3051 cm^{-1} (Knözinger et al., 1978; Busca et al., 1991).

En las deconvoluciones de la figura 4.1.25 se observa una banda (3306 cm^{-1}) para el catalizador W13C9.5N, la cual se atribuye al enlace entre el CTAB y un grupo hidroxilo $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N-O-Al}$ (Oliveira et al., 2014). Las bandas 3591, 3511, 3407 3244, 3127 y 3060 cm^{-1} no se ven perturbadas significativamente al agregar CTAB al catalizador, pero si disminuye su intensidad. Esta información indica que el CTAB perturba a todos los sitios OH, especialmente a los más ácidos, que corresponden a los de menores frecuencias (Knözinger et al., 1978). La disminución en la intensidad de las bandas indica que el CTAB está titulando o reaccionando con grupos hidroxilo.

Las bandas en 1460, 2918 y 2846 cm^{-1} indican que el CTAB está en la muestra, mientras que la banda en 3306 cm^{-1} indican que hay un enlace entre un grupo hidroxilo y la molécula de CTAB, este resultado confirma la existencia de CTAB anclado a la superficie mediante un enlace químico, información que ya había sido sugerida por los estudios de TGA, TPR-UV-vis y análisis elemental.

4.1.8 Lixiviación de fase activa en la modificación de los catalizadores en húmedo

Como ya se mencionó en el apartado experimental, la modificación de los catalizadores para agregarles CTAB se realizó mediante 2 métodos diferentes, el primer método, en húmedo, se realizó mediante la formación de una suspensión agua-CTAB-catalizador. El segundo método contó con la innovación de realizar el proceso en “seco”, similar a una impregnación por volumen de poro; utilizando la menor cantidad de líquido posible.

Debido a que el método de modificación de catalizadores en húmedo se realiza en constante agitación en una solución acuosa por largos tiempo, además de necesitar lavados abundantes antes de poder disponer del catalizador, se estudió la posibilidad de que la fase activa en los catalizadores se pudiese perder durante este proceso. La figura 4.1.26 muestra una comparación del espectro de absorbancia de UV-visible de algunas disoluciones de referencia y de los líquidos residuales de una preparación típica de catalizador modificado con CTAB.

Al comparar los patrones de absorción correspondientes a la solución patrón de metatungstato de amonio (MTA) y a los líquidos residuales, se observa que el MTA muestra una pequeña banda entre 250 y 270 nm, esta banda se asocia a la especie metatungstato (Ross-Medgaarden et al., 2007). El patrón de absorción de los líquidos residuales tiene una banda muy ancha, similar a un gran hombro que abarca, aproximadamente, desde 230 hasta 330 nm. El patrón de agua no muestra absorbancia representativa a ninguna distancia y el patrón de CTAB comienza a mostrar bandas por debajo de 200 nm. Debido a que solo el metatungstato muestra absorción en la zona donde aparece la principal modificación del espectro de los líquidos residuales, podemos inferir que la banda de absorción de los líquidos residuales entre 230 y 300 nm se debe a especies de W en la disolución (Huela et al., 2006).

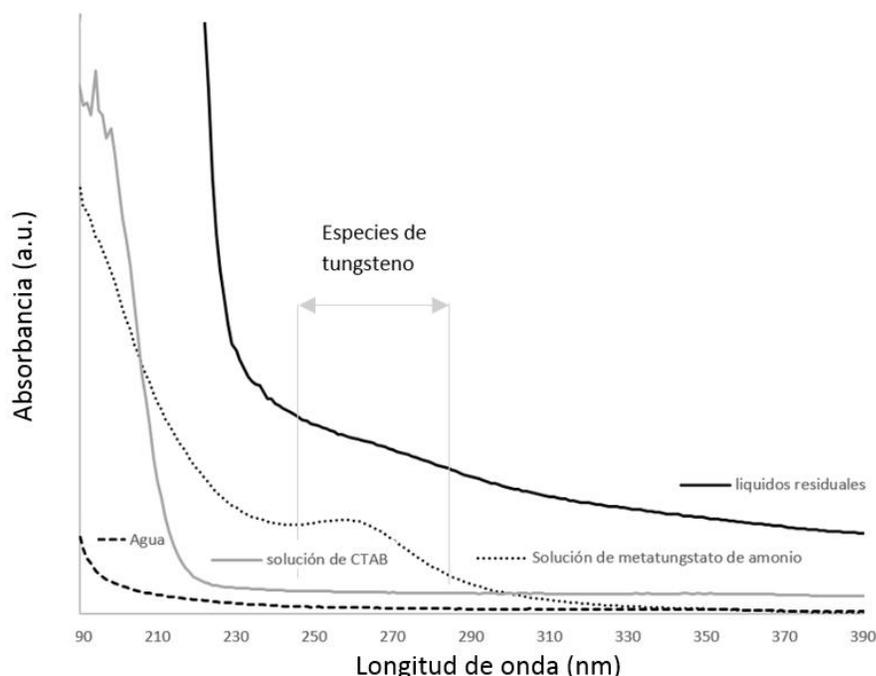


Figura 4.1.26. Absorbancia en espectroscopia UV-visible para los líquidos residuales de una modificación típica de catalizador, se muestran también algunas mezclas de referencia.

El análisis de estos espectros nos muestra cualitativamente que el W se lixivia durante el proceso de preparación de catalizadores modificados por el método en húmedo.

4.1.9 Espectros Raman

Con la finalidad de corroborar y complementar los resultados obtenidos mediante TPR y FTIR-ATR, se discuten los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman. En la figura 4.1.27 se muestran los espectros Raman obtenidos de los catalizadores W13, W13W4, W13W8 y W13W12.

El espectro correspondiente al catalizador W13 muestra una banda predominante en 963 cm^{-1} , una banda ancha en 880 cm^{-1} , una banda muy larga y débil centrada en 580 cm^{-1} y un par de bandas débiles en 338 y 219 cm^{-1} . El espectro del catalizador W13W4 posee las mismas bandas que el catalizador W13 con la particularidad de que la banda principal en 963 cm^{-1} se ha desplazado a 968 cm^{-1} .

La banda en 963 cm^{-1} del catalizador W13 ha sido asignada al estiramiento simétrico del enlace W=O (Ostromecki et al., 1998_a). La banda en 968 cm^{-1} del catalizador W13W4 también se asigna al estiramiento simétrico del enlace W=O. Wachs y colaboradores han reportado, en numerosos trabajos, que el desplazamiento de la banda correspondiente al estiramiento simétrico de W=O hacia valores mayores de desplazamiento Raman al aumentar la carga de tungsteno es causado por el cambio en el radio de predominio de especies WO_6/WO_4 (Kim et al., 1996; Wachs et al., 2006; Horsley et al., 1987; Ostromecki et al., 1998_b; Kim et al., 1995; Hardcastle et al., 1995; Wachs et al., 2010; Vuurman et al., 1992; Chan et al., 1985; Kim et al., 2007). Cuando la banda sale a aproximadamente 951 cm^{-1} , se atribuye

a la vibración del enlace W=O proveniente de especies WO_4 . Si la banda sale alrededor de 975 cm^{-1} , se atribuye a la vibración del enlace W=O proveniente de especies WO_6 .

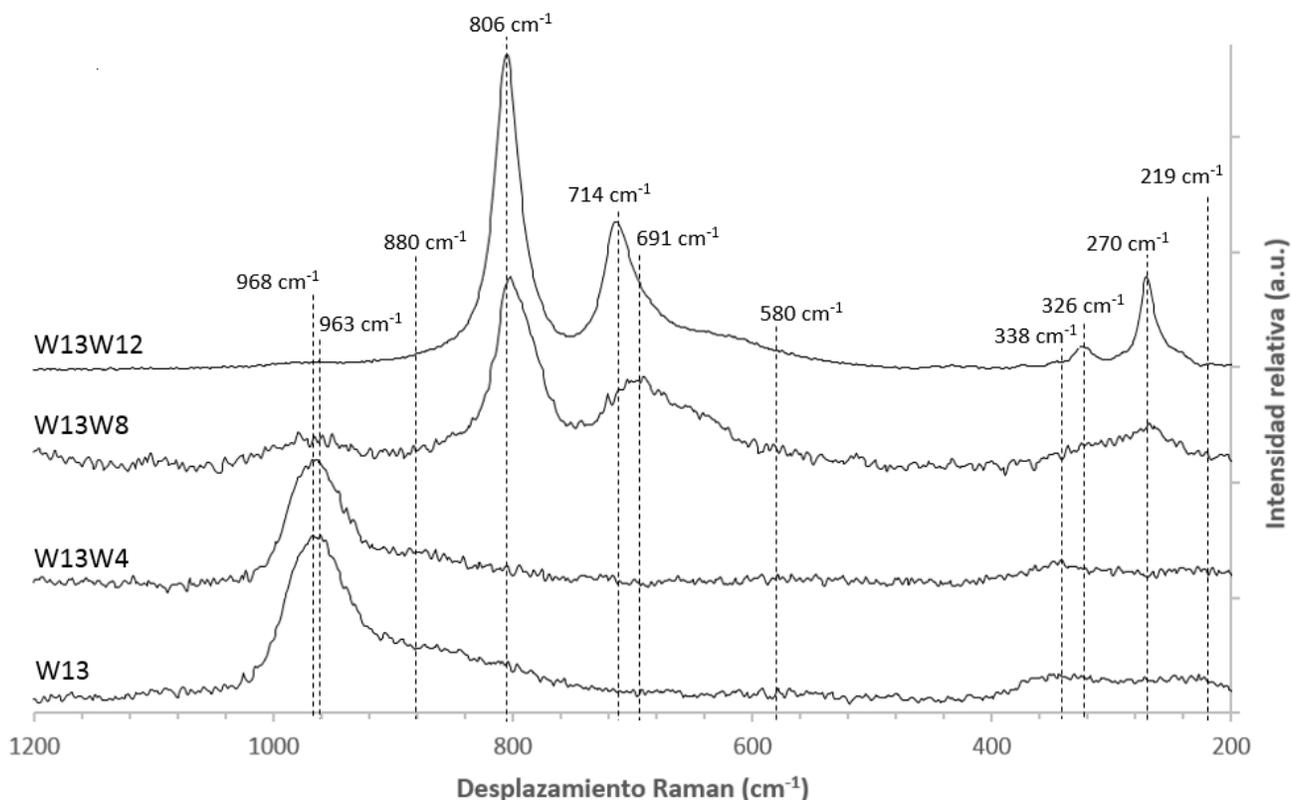


Figura 4.1.27. Espectros Raman de los catalizadores W13W12, W13W8, W13W4 y W13. Los espectros fueron tomados a condiciones normales de temperatura, presión y humedad.

La banda en 880 cm^{-1} de los catalizadores W13 y W13W4, corresponde a el estiramiento simétrico de O-W-O proveniente de las especies WO_6 polimerizadas (Ostromecki et al., 1998_a). La banda en 880 cm^{-1} tiene la apariencia de un hombro o una banda muy larga y aplanada, al aumentar la carga, se observa que la banda se vuelve más aplanada y ancha. En trabajos previos (Vuurman et al., 1992) se ha explicado este comportamiento al considerar que las especies WO_6 causantes de esta banda poseen una coordinación octaédrica distorsionada (Horsley et al., 1987) y, en consecuencia, hay varias longitudes de enlace diferentes en las estructuras O-W-O que causan que la banda sea muy ancha, al aumentar la carga de tungsteno se forman más enlaces O-W-O y la banda, en todo su ancho, aumenta de intensidad por lo que da la impresión de ser menos intensa con respecto a la línea base, aunque en realidad no lo sea.

Para los catalizadores W13 y W13W4 las bandas en 580 y 219 cm^{-1} se asignan al estiramiento simétrico y de deformación de W-O-W respectivamente (Deo et al., 1991). El comportamiento de la forma e intensidad de estas bandas es similar al descrito para la banda en 880 cm^{-1} .

La banda ubicada en $\sim 338 \text{ cm}^{-1}$ se asigna a la vibración de deformación de las especies WO_4 y WO_6 (Ostromecki et al., 1998_b). Al igual que en el caso de la banda asignada a W=O, existe un

desplazamiento de esta banda al variar la carga, en esta ocasión, la banda se desplaza hacia valores de desplazamiento Raman menores cuando aumenta la carga de tungsteno.

En la figura 4.1.27, los catalizadores W13W8 y W13W12 exhiben bandas diferentes a las de sus homólogos de menor carga. El catalizador W13W8 presenta bandas en 968, 806, 691, 326 y 270 cm^{-1} . La banda en 968 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico de W=O y las bandas 806, 691, 326 y 270 cm^{-1} corresponden a la presencia de cristales de WO_3 (Daniel et al., 1987).

Las bandas del catalizador W13W12 se presentan en 806, 714, 326 y 270 cm^{-1} y todas corresponden con la presencia de cristales de WO_3 .

La figura 4.1.27 permite visualizar el efecto del aumento de la carga de tungsteno sobre el predominio de especies de tungsteno en la superficie del catalizador. El desplazamiento de la banda correspondiente a W=O de 963 a 968 cm^{-1} en los catalizadores W13 y W13W4 corrobora la información obtenida en TPR que indicaba que al aumentar la carga de tungsteno en el catalizador se favorecía la formación de más especies WO_6 (Tabla 4.1.5).

El espectro Raman del catalizador W13W8 muestra que, para una carga correspondiente a 3.29 átomos de W/ nm^2 en la superficie, ya se han formado cristales de WO_3 , por lo que ya se ha sobrepasado la carga correspondiente a la monocapa. Esta información es consistente con la obtenida en TPR (figura 4.1.16), además, las bandas correspondientes a cristales en el espectro del catalizador W13W8, especialmente la banda en 691 cm^{-1} , son relativamente amplias, señalando que los cristales de WO_3 en la superficie son microcristales o nanopartículas de WO_3 (Kim et al., 2007). Esta última afirmación se refuerza al considerar que la banda en 968 cm^{-1} correspondiente a la vibración de un enlace presente en especies bidimensionales, por lo que, al detectarla en este catalizador, se indica que la carga de 3.29 átomos de W/ nm^2 apenas ha sobrepasado la monocapa.

Todas las bandas en el catalizador W13W12 corresponden a cristales y por su simetría e intensidad concuerdan con la presencia de cristales de WO_3 bien definidos.

Respecto a los catalizadores con contenido de vanadio, en la figura 4.1.28 se muestran los espectros Raman de los catalizadores V1, W13 y W13V1.

El catalizador W13V1 muestra una banda predominante en 980 cm^{-1} , una banda intensa y amplia centrada alrededor de 880 cm^{-1} , una banda muy amplia y medianamente intensa en 580 cm^{-1} y 2 bandas de intensidad media en 287 y 219 cm^{-1} . El catalizador V1 presenta una única banda predominante a 926 cm^{-1} . Las bandas del catalizador W13 ya se han descrito y asignado previamente.

Para el catalizador W13V1, la banda en 980 cm^{-1} se asigna al estiramiento simétrico de enlace W=O, la banda en 880 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico de O-W-O de las especies WO_6 polimerizadas, las bandas en 580 y 219 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y de deformación de W-O-W respectivamente y la banda en 287 cm^{-1} corresponde a la vibración de deformación de las especies WO_4 y WO_6 .

En el catalizador V1, la banda observada en 926 cm^{-1} , correspondiente a especies poliméricas superficiales de VO_4 (Wu et al., 2005).

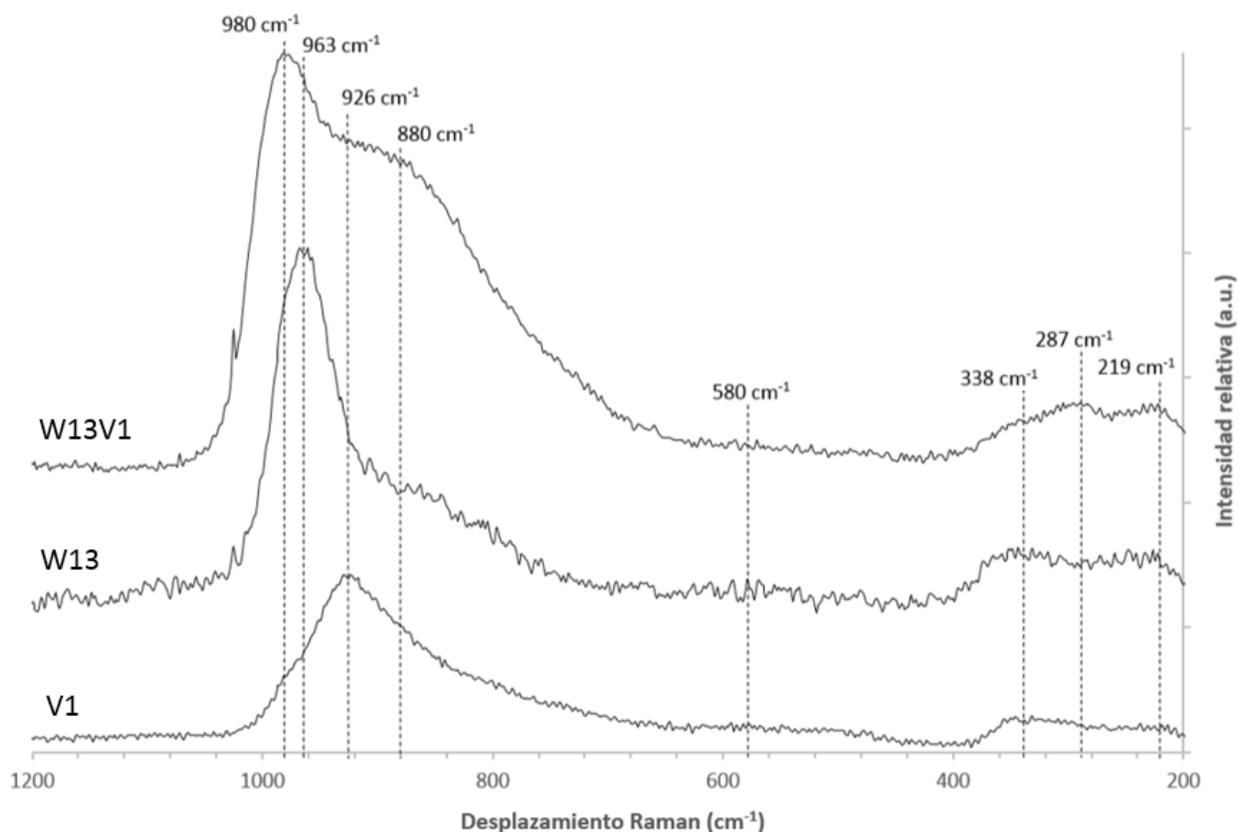


Figura 4.1.28. Espectros Raman de los catalizadores W13V1, W13 y V1. Los espectros fueron tomados a condiciones normales de temperatura, presión y humedad.

En los espectros de la figura 2.1.28 se pueden observar las principales diferencias generadas al agregar vanadio al catalizador W13. La banda en 963 cm^{-1} del catalizador W13 se desplaza a 980 cm^{-1} cuando se agrega vanadio (W13V1) indicando que la cantidad de especies WO_6 han aumentado considerablemente. El desplazamiento de la banda correspondiente al estiramiento simétrico de $\text{W}=\text{O}$ a 980 cm^{-1} indica que hay más especies WO_6 que en el catalizador W13 e incluso más que en el catalizador W13W4 (figura 4.1.27), este resultado es consistente con lo descrito en la discusión de TPR.

El comportamiento de la banda observada en 880 cm^{-1} en el catalizador W13V1 concuerda con la promoción en la formación de especies WO_6 poliméricas por la adición de vanadio. La banda en 880 cm^{-1} , en catalizadores de solo tungsteno, es consecuencia solamente de las especies WO_6 y normalmente tiene la forma de un hombro o de una banda de intensidad media, sin embargo, al agregar vanadio a los catalizadores de tungsteno, esta banda aumenta mucho en intensidad, indicando una mayor presencia de enlaces $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ y, en consecuencia, de especies WO_6 . La banda en 926 cm^{-1} correspondiente a las especies poliméricas VO_4 de vanadio queda dentro del intervalo que cubren las bandas centradas en 980 y 880 cm^{-1} del catalizador W13V1, entonces, la banda correspondiente a las especies poliméricas de vanadio queda eclipsada por las bandas en 980 y 880 cm^{-1} , contribuyendo al espectro del catalizador W13V1 solo en la intensidad de las 2 bandas principales mencionadas.

El aumento en la intensidad de las bandas en 580 y 219 cm^{-1} del catalizador W13V1 con respecto a las observadas en W13 concuerda con el aumento de especies WO_6 . Además, el desplazamiento de la banda en 338 cm^{-1} (W13) a 287 cm^{-1} (W13V1) por la adición de vanadio, indica que las vibraciones de deformación de las estructuras WO_6 son predominantes con respecto a las provenientes de WO_4 , señalando que existen más especies WO_6 que WO_4 .

Otra observación importante que se puede obtener al analizar los espectros mostrados en la figura 4.1.28 es que no hay bandas nuevas en el catalizador W13V1, esto significa que todas las bandas en el catalizador W13V1 se pueden explicar al considerar los espectros de los catalizadores monometálicos (W13 y V1). Este resultado señala que no hay formación de especies mixtas tipo W-O-V, información que ya había sido sugerida previamente por los resultados obtenidos en TPR. Además, no se observa ningún indicio de formación de fase cristalina, por lo que se tiene la certeza de que no se ha alcanzado la monocapa en estos catalizadores.

Adicionalmente, en el espectro del catalizador W13V1 se observa una pequeña banda en 1024 cm^{-1} asignada al estiramiento simétrico de $\text{W}=\text{O}$ proveniente de especies WO_6 (Ostromecki et al., 1998b). Sin embargo, se debe aclarar que esta banda es característica del enlace $\text{W}=\text{O}$ en condiciones de deshidratación y todos los espectros Raman tomados para los catalizadores de este trabajo se tomaron en condiciones normales de humedad, las cuales, corresponden a condiciones hidratadas. Por lo tanto, es posible que esa banda fuera producto de un ruido Shot o un ruido cósmico durante las mediciones, o bien, esa banda indica que a las condiciones ambientales es posible que no todas las especies WO_6 estén hidratadas.

Considerando el segundo escenario como causa de la banda en 1024 cm^{-1} , este indica que en el catalizador W13V1 existen una gran cantidad de especies WO_6 y muy pocas especies WO_4 , pues de manera análoga al comportamiento en condiciones hidratadas, existe un desplazamiento de la banda correspondiente al estiramiento simétrico de $\text{W}=\text{O}$ (en condiciones de deshidratación) según si proviene de especies WO_4 o especies WO_6 . Si el enlace $\text{W}=\text{O}$ proviene de especies WO_4 la banda aparece alrededor de 1003 cm^{-1} y si el enlace pertenece a especies WO_6 la banda aparece alrededor de 1020 cm^{-1} (Kim et al., 2007). Estos resultados refuerzan lo señalado en TPR donde se observa la promoción en la formación de especies WO_6 al agregar vanadio a los catalizadores de tungsteno.

Considere ahora la comparación de los espectros Raman de los catalizadores W13W4V2, W13W4V1, W13W4, W13V2, W13V1 y W13 en la figura 4.1.29.

Los espectros Raman de los catalizadores W13, W13W4 y W13V1 ya se han discutido previamente y se incluyen en la figura 4.1.29 solo con fines comparativos. El espectro Raman del catalizador W13W4V1 posee la banda correspondiente al estiramiento simétrico de $\text{W}=\text{O}$ en 996 cm^{-1} , indicando una muy alta cantidad de especies WO_6 en la superficie.

La banda en 880 cm^{-1} del catalizador W13W4V1 es la más intensa de todos los catalizadores mostrados en la figura 4.1.29, incluso, parece levantar la línea base a la altura de su máxima intensidad. La intensidad y longitud de esta banda refuerza el hecho de que, en la superficie de este catalizador, existe una cantidad muy grande de especies WO_6 , ya previamente sugerido por el comportamiento de la banda en 996 cm^{-1} . La intensidad de las bandas en 580 y 219 cm^{-1} concuerdan con el aumento en la cantidad de especies WO_6 . El desplazamiento característico de la banda en $\sim 338 \text{ cm}^{-1}$ hacia $\sim 305 \text{ cm}^{-1}$ concuerda con la disminución de especies WO_4 y el aumento de especies WO_6 .

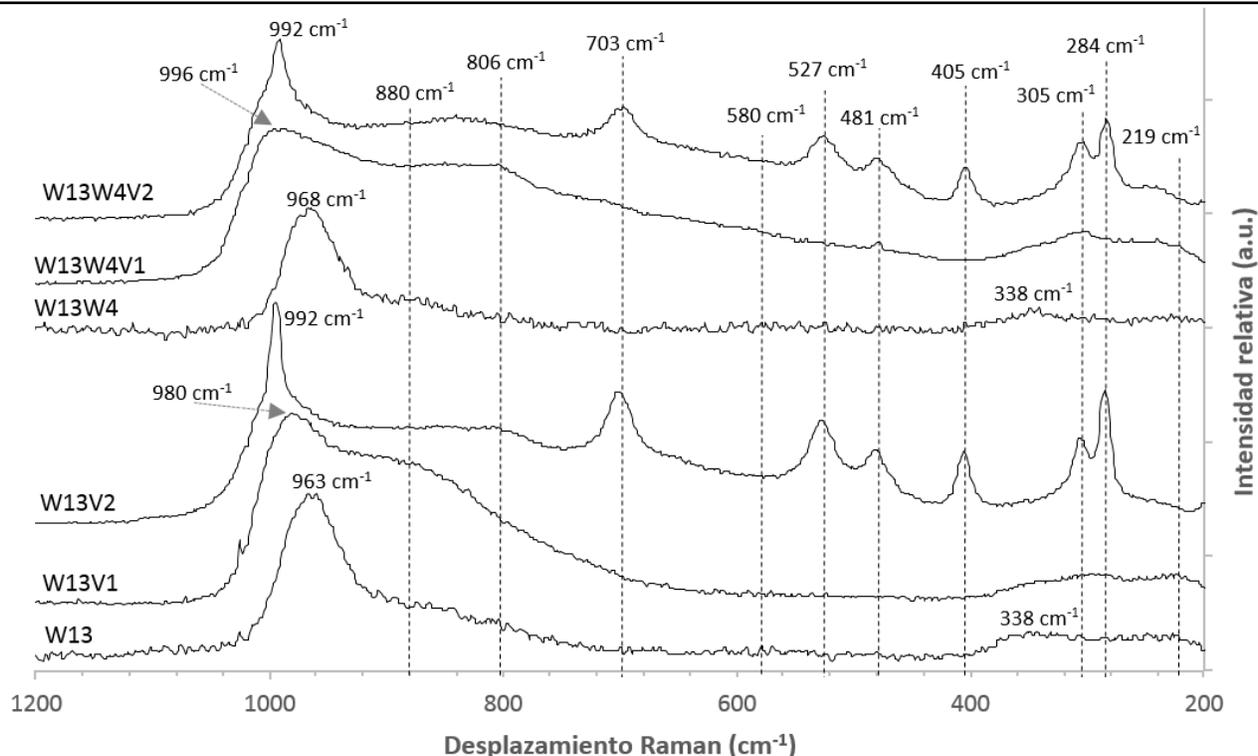


Figura 4.1.29. Espectros Raman de los catalizadores W13W4V2, W13W4V1, W13W4, W13V2, W13V1 y W13. Los espectros fueron tomados a condiciones normales de temperatura, presión y humedad.

Los resultados del espectro Raman del catalizador W13W4V1 en la figura 4.1.29 indican que mediante la adición de vanadio a un catalizador de tungsteno aumentan considerablemente las especies WO_6 . Adicionalmente, para el catalizador W13W4V1 se observan 2 muy pequeñas bandas en 806 y 481 cm^{-1} causadas por cristales de tungsteno y vanadio correspondientemente. El tamaño y la forma de las bandas en 806 y 481 cm^{-1} sugieren que son causadas por microcristales o nanopartículas de WO_3 y V_2O_5 , además, otras bandas características de cristales de WO_3 o V_2O_5 no aparecen en el espectro. Por lo tanto, se puede considerar que la carga del catalizador W13W4V1 (2.68 átomos de W/ nm^2 y 0.56 átomos de V/ nm^2) está muy cerca de la monocapa.

En los espectros de los catalizadores W13V2 y W13W4V2 aparecen bandas en 992, 806, 703, 527, 481, 405, 305 y 284 cm^{-1} . Las bandas en 992, 703, 527, 481, 405, 305 y 284 cm^{-1} son causadas por cristales de V_2O_5 (Sanchez et al., 1982). La pequeña banda en 806 cm^{-1} es causada por cristales de WO_3 (Daniel et al., 1987). Las bandas observadas en 305 y 284 cm^{-1} en realidad se forman por la contribución de cristales de V_2O_5 y WO_3 , sin embargo, el resto de bandas intensas observadas corresponden a V_2O_5 , indicando que la cristalización del óxido de vanadio se ve favorecida sobre la del WO_3 . Esto posiblemente sea consecuencia de la preparación en sucesivo de los catalizadores y de que existe una interacción más fuerte W-O-Al que V-O-Al. Además, a pesar de la presencia de cristales de WO_3 y V_2O_5 en los catalizadores W13V2 y W13W4V2, aún se observa las bandas características de las especies WO_x ligeramente eclipsadas por las bandas correspondientes a cristales. Esto indica que la superficie del catalizador es una mezcla de especies superficiales bidimensionales y de cristales.

Respecto a los espectros Raman de catalizadores con contenido de CTAB, en la figura 4.1.30 se muestra el espectro obtenido para una muestra de alúmina impregnada con CTAB mediante el método

de preparación “N” (C9.5/Al₂O₃) y el espectro obtenido para el catalizador W13W4V1C0.5N, el espectro del catalizador W13W4V1 también se incluye con fines comparativos.

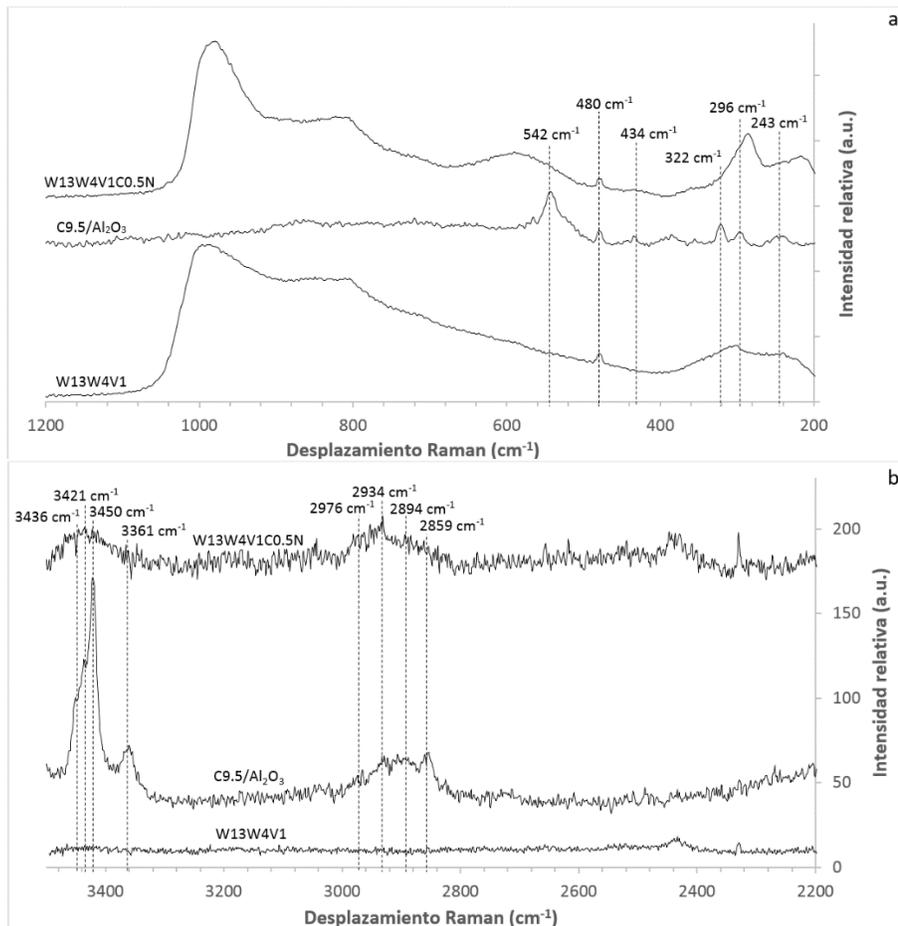


Figura 4.1.30. Espectros Raman de la muestra C9.5/Al₂O₃ y de los catalizadores W13W4V1C0.5N y W13W4V1, a espectros en el intervalo de 200 a 1200 cm⁻¹, b espectros en el intervalo de 2200 a 3500 cm⁻¹. Los espectros fueron tomados a condiciones normales de temperatura, presión y humedad.

En la figura 4.1.30 se señalan solamente las bandas que se generan consecuencia de la presencia de CTAB en el catalizador. La muestra C9.5/Al₂O₃ presenta bandas en 3436, 3421, 3450, 3361, 2976, 2934, 2894 y 2859 cm⁻¹ en la zona de altos valores de desplazamiento Raman (4.1.30 b) y las bandas 542, 480, 434, 322, 296 y 243 cm⁻¹ en la zona de bajos valores de desplazamiento Raman (4.1.30 a).

Las bandas en 243, 296, 322, 434 y 542 cm⁻¹ se asignan a vibraciones de deformación longitudinal en la cadena hidrocarbonada de la molécula de CTAB (Kalyanasundaram et al., 1976).

La pequeña banda en 480 cm⁻¹ sugiere que podría haber estructuras micelares tipo bola en la superficie a las condiciones del experimento (condiciones de hidratación) (Dendramis et al., 1983).

Las bandas en 2976, 2934 y 2859 cm⁻¹ se asignan a la vibración anti-simétrica de la punta de la cadena hidrocarbonada de CTAB, a la vibración simétrica de los enlaces -CH₂- y a la vibración anti-

simétrica de los enlaces $\text{-CH}_2\text{-}$ correspondientemente. Estas bandas coinciden con lo mostrado y discutido en los resultados de IR-ATR. La banda en 2894 cm^{-1} corresponde a la vibración de los enlaces $\text{-CH}_2\text{-}$ en estructuras micelares (Dendramis et al., 1983).

Las bandas en $3436, 3421, 3450, 3361\text{ cm}^{-1}$ no han sido reportadas anteriormente en muestras de CTAB solido o en disolución, sin embargo, debido a los valores de desplazamiento Raman en los que aparecen, se puede inferir que las bandas son causa de la interacción del CTAB con diferentes grupos hidroxilo de la superficie del catalizador. Adicionalmente, estas bandas están muy cerca de la banda reportada y asignada en IR-ATR al enlace entre el CTAB y un grupo hidroxilo de la alúmina ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N-O-Al}$). Entonces, se puede inferir que cada una de las bandas $3436, 3421, 3450, 3361\text{ cm}^{-1}$ representa el anclaje del CTAB con un grupo hidroxilo diferente de la alúmina. Los espectros Raman del catalizador W13W4V1C0.5N y de la muestra $\text{C9.5/Al}_2\text{O}_3$ en la sección entre 2200 y 3500 cm^{-1} , solo difieren en la intensidad de las bandas consecuencia de la diferente cantidad de CTAB en las muestras y, por el contrario, el espectro del catalizador W13W4V1 no exhibe ninguna banda en la misma región.

Los resultados en la figura 4.1.30 indican que el CTAB se ancla a la superficie mediante el enlace de un grupo hidroxilo de la alúmina con la cabeza de la molécula de CTAB. Este resultado ya había sido sugerido en el apartado de análisis termogravimétrico y en el apartado de espectroscopia infrarroja.

La presencia de las bandas en la región entre 200 y 542 cm^{-1} y la región entre 2800 y 3000 cm^{-1} confirman que el CTAB se encuentra como molécula completa en la superficie del catalizador. Las bandas en 480 y 2894 cm^{-1} señalan que podrían existir estructuras micelares en la superficie a causa de la humedad del ambiente, o bien, porque han conservado esa estructura después de los procesos de secado en la preparación de los catalizadores con CTAB. Otra opción podría ser que la estructura micelar ha quedado “atrapada” en un poro del soporte, es decir, el poro ha servido de molde para formar la micela y al realizar el secado, la micela, ha conservado su estructura. Esta última explicación, además, permite explicar la pérdida de área activa en los catalizadores por la adición de CTAB, resultado discutido previamente en el apartado de medición de propiedades texturales.

4.1.10 Microscopia electrónica de transmisión

Se tomaron micrografías de la muestra $\text{C9.5/Al}_2\text{O}_3$, algunos de los resultados se muestran en la figura 4.1.31.

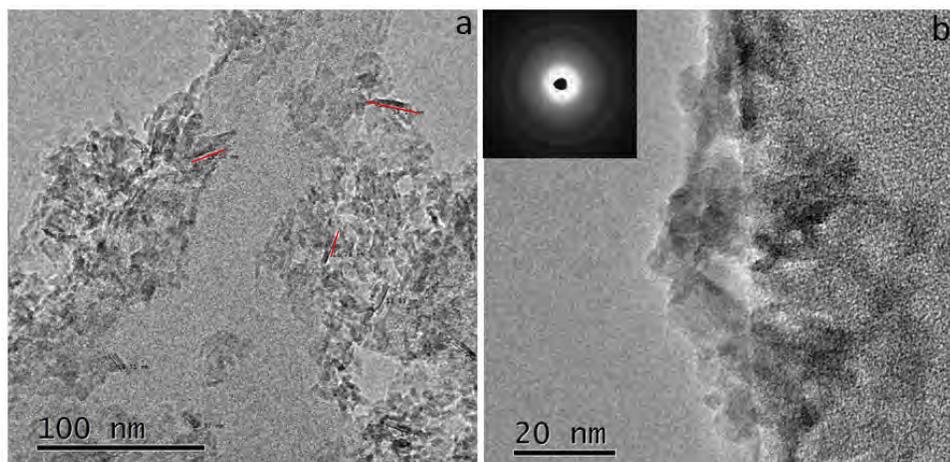


Figura 4.1.31. Imágenes obtenidas por TEM de la muestra $\text{C9.5/Al}_2\text{O}_3$.

La imagen “a” en la figura 4.1.31 muestra aglomeraciones de “cilindros laminados” en algunas zonas de la superficie de la muestra. Estos cilindros se asignan al CTAB_{másico} y han sido reportados en otros trabajos (Maleki et al., 2015). La imagen “b” muestra la aplicación a un cumulo de cilindros donde se alcanza a distinguir periodicidad, indicando cristalización de CTAB. El anillo de difracción en la imagen “b” corresponde a un policristal monoclinico correspondiente con la estructura cristalina del CTAB reportado en la literatura (Endoh et al., 1999). El tamaño promedio del cristal es de 14 nm (lado más largo).

La imagen “a” muestra también que los cumulos de CTAB cristalizado se encuentran dispersos sobre la superficie y no son continuos. Estos resultados concuerdan con la discusión realizada sobre el análisis elemental y las mapeos elementales obtenidos. La molécula de CTAB soportada no se puede ver en TEM y difícilmente podría ser identificada en HRTEM. Los resultados de las muestras W13C9.5 y W13C9.5N se muestran en la figura 4.1.32.

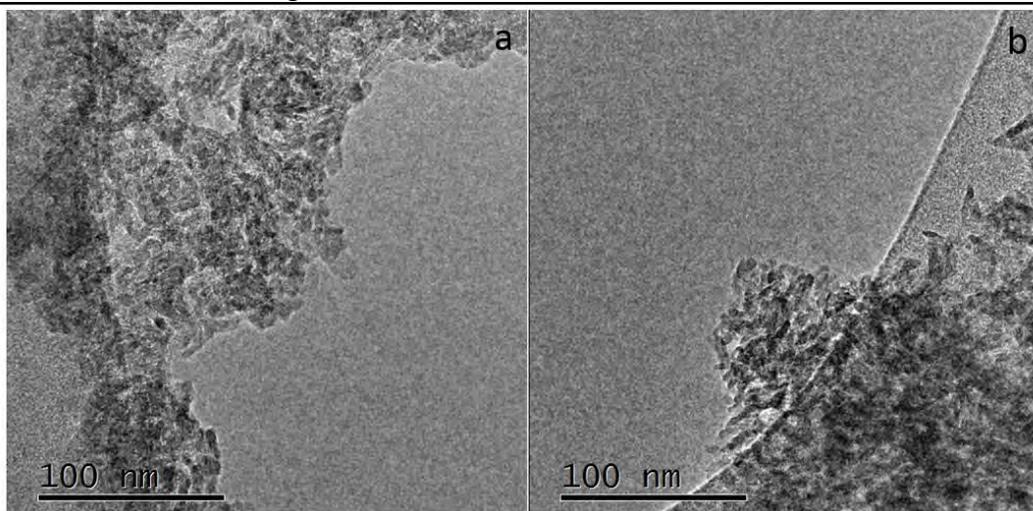


Figura 4.1.32. Imágenes obtenidas por TEM del catalizador (a) W13C9.5 y (b) W13C9.5N.

Las imágenes en la figura 4.1.32 muestran que no hay diferencias apreciables entre las muestras W13C9.5, C9.5N y C9.5/Al₂O₃, en los 3 casos se observan las estructuras cilíndricas laminadas y el tamaño promedio del cristal es similar. El anillo de difracción de estas muestras (no mostrado) corresponde con la cristalografía de la muestra C9.5/Al₂O₃. Estos resultados nos permiten inferir que las especies superficiales WO_x no influyen en la manera que se deposita el CTAB sobre la superficie del catalizador.

4.2 Actividad Catalítica

Los resultados de actividad a 2 fases se discuten en términos de la constante cinética de pseudo-primer orden (De-Filippis et al., 2003) y la producción de las sulfonas a un tiempo dado.

Las pruebas de actividad a 3 fases se discuten en función de la cantidad de producción de sulfonas a partir de DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT (DBT's), la remoción de compuestos azufrados y la cantidad de DBT's que se extraen de la fase no polar al solvente de extracción.

Los resultados de las titulaciones con yoduro de potasio (yodometría) realizadas en cada una de las pruebas de actividad se utilizan para dar una referencia de la selectividad de los catalizadores entre la reacción de oxidación de los DBT's y la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno.

4.2.1 Catalizadores monometálicos de tungsteno

Las constantes cinéticas de pseudo-primer orden para las pruebas de actividad a 2 fases de los catalizadores W13, W13W4, W13W8 y W13W12 se presentan en la tabla 4.2.1. La producción de sulfonas se muestran en la figura 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden para los catalizadores de tungsteno.

Catalizador	K_{DBT} (1/min)	K_{4-MDBT} (1/min)	$K_{4,6-DMDBT}$ (1/min)
W13	0.0438	0.0219	0.0130
W13W4	0.0801	0.0519	0.0379
W10W8	0.0644	0.0441	0.0274
W13W12	0.0363	0.0181	0.0095

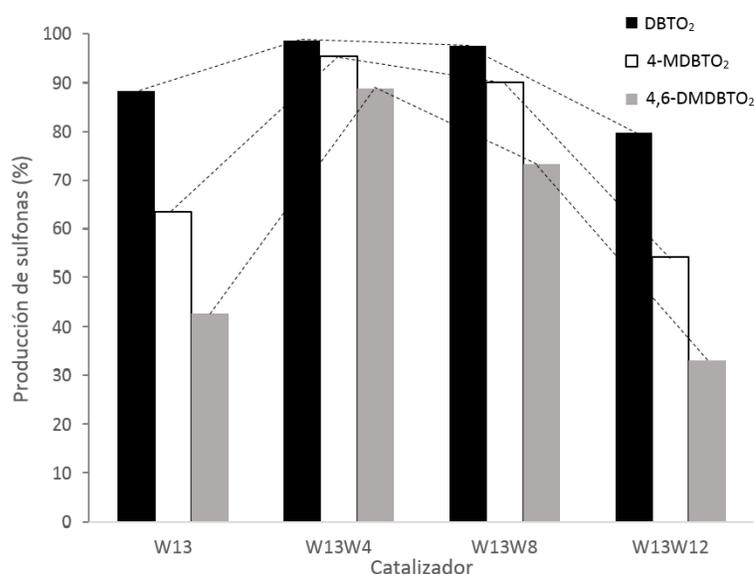


Figura 4.2.1. Producción de sulfonas a 60 min para los catalizadores monometálicos de tungsteno.

Los resultados mostrados en la figura 4.2.1 señalan que el catalizador W13W4 posee la mayor actividad de la serie de catalizadores monometálicos de W. El comportamiento observado es del tipo “campana” o “volcán”, señalando que la carga óptima se encuentra alrededor del 17.4% de tungsteno.

En las constantes cinéticas mostradas en la tabla 4.1.2 se observa que, en la reacción de oxidación del DBT, el valor de K_{DBT} se duplica al pasar de W13 a W13W4, mientras que al pasar de W13W4 a W13W8 el valor de K_{DBT} disminuye un 20% con respecto al del W13W4, aún más, al pasar de W13W8 a W13W12 el valor de K_{DBT} se reduce a la mitad del de W13W8. Estos resultados son consistentes con la información que se ha obtenido de TPR y espectroscopia Raman, donde se mostró que en los catalizadores W13W8 y W13W12 hay fase cristalina de óxido de tungsteno. Se ha reportado que la actividad en los catalizadores de óxidos soportados es debida a las especies soportadas en monocapa (Wachs et al., 2003), por lo tanto, es de esperar que los catalizadores W13W8 y W13W12 sean menos activos, debido a la presencia de cristales que inhabilitan especies superficiales y, aunque a lo largo del cristal exista óxido de tungsteno en los lados del cristal, estos no son activos o tan activos como las especies superficiales.

Otra observación importante es que los valores de K_{4-MDBT} y $K_{4,6-DMDBT}$ son considerablemente más sensibles a la carga de tungsteno en el catalizador, esto podría indicar que, si bien el DBT es un poco reactivo en los cristales de WO_3 , el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT no lo son y el sitio catalítico que utilizan solo se encuentra en las especies superficiales.

Los resultados a 90 min de reacción (no mostrados) indican que el catalizador W13 ha disminuido a 89 ppm la concentración de los DBT's, W13W4 ha conseguido 7 ppm, el catalizador W13W8 21 ppm y W13W12 obtuvo 128 ppm.

Los resultados de las yodometrías se muestran en la figura 4.2.2.

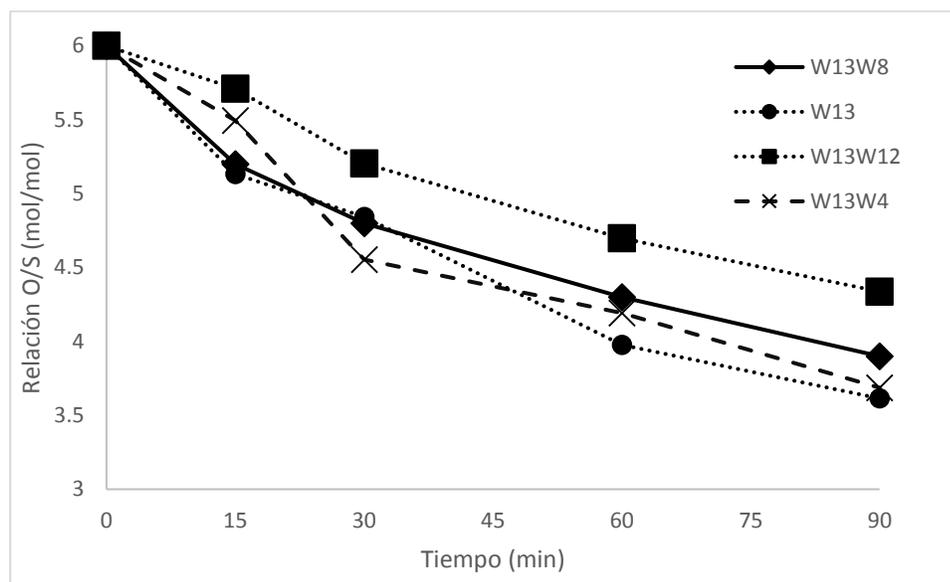


Figura 4.2.2. Consumo de peróxido de hidrógeno para los catalizadores de tungsteno. Expresado en función de la relación agente oxidante compuesto azufrado (O/S).

Los resultados muestran que el consumo de peróxido de hidrógeno es proporcional a la producción de sulfonas. No hay indicios de que la presencia de fase cristalina en los catalizadores W13W8 y W13W12 fomente la descomposición del peróxido de hidrógeno. El catalizador W13W4 que alcanza casi un 100% de la conversión de los DBT's muestra que la relación O/S a los 90 minutos de

reacción es de 3.7, dado que la estequiometría de la reacción es 2:1, la relación O/S disminuye en 2 unidades para una conversión completa de los compuestos azufrados, por lo que, 3.7 es una cantidad bastante cercana a la esperada y corresponde a una selectividad del 86.5% hacia la producción de sulfonas.

4.2.2 Catalizadores modificados de tungsteno

Para los catalizadores modificados de tungsteno, se presentan las constantes de pseudo-primer orden en la tabla 4.2.2. La producción de DBTO₂ a 90 min se muestra en la figura 4.2.3, comparando la diferencia entre modificar los catalizadores en húmedo y en seco (N).

Tabla 4.2.2. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden para los catalizadores de tungsteno modificados con CTAB.

Catalizador	K_{DBT} (1/min)	K_{4-MDBT} (1/min)	$K_{4,6-DMDBT}$ (1/min)
W13	0.0438	0.0219	0.0130
W13C0.5	0.0054	0.0025	0.0012
W13C2.5	0.0035	0.0013	0.0006
W13C5	0.0029	0.0013	0.0007
W13C9.5	0.0021	0.0016	0.0008
W13C0.5N	0.0167	0.0074	0.0036
W13C5N	0.0078	0.0032	0.0015
W13C9.5N	0.0079	0.0037	0.0020

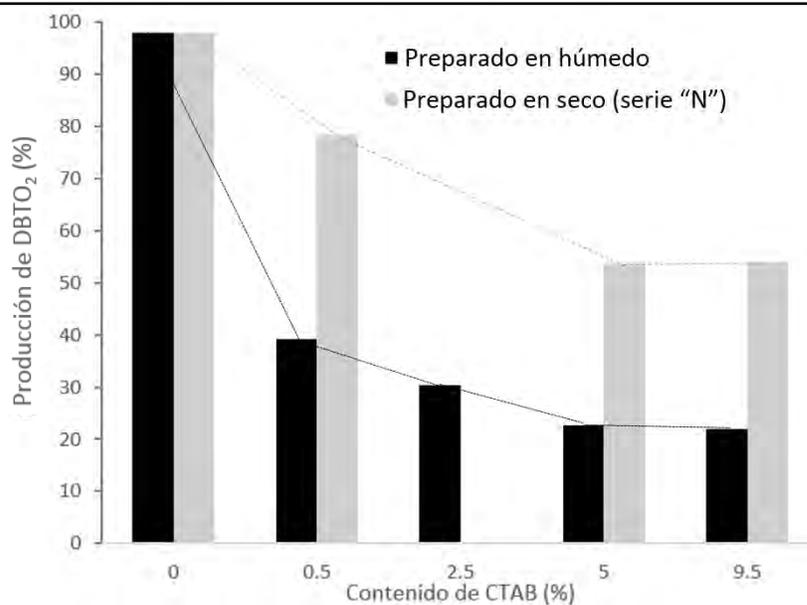


Figura 4.2.3. Producción de DBTO₂ a 90 min de reacción para catalizadores con diferente contenido de CTAB, diferenciando el método de preparación.

Al comparar los valores de las constantes de pseudo-primero orden entre los catalizadores preparados en seco y húmedo, se observa que al preparar los catalizadores modificados en húmedo el valor de las constantes cinéticas se reduce a más de la mitad en algunos casos. Esto indica que el método en seco (N) es preferible para modificar a los catalizadores con CTAB.

La pérdida en general de actividad por la presencia de CTAB se puede atribuir a la contribución de los siguientes eventos: la pérdida de área efectiva en los catalizadores debido a la presencia de CTAB en la red porosa del catalizador como se indicó en los estudios de medición de área superficial y a un impedimento estérico generado por las cadenas hidrocarbonadas de CTAB en la superficie del catalizador que dificulta la conversión de los DBT's.

Respecto a la figura 4.2.3 es importante señalar que hay una carga máxima a la cual el contenido de CTAB es independiente de la actividad. Se observa que al agregar cargas bajas de CTAB (0.5% y 2.5%) la disminución de la actividad es muy pronunciada, pero a cargas superiores a 2.5% el efecto disminuye hasta que a cargas superiores a 5% el agregar CTAB al catalizador ya no genera ningún cambio en la actividad catalítica. Los resultados de esta serie de catalizadores modificados nos indican que las cargas altas de CTAB se deben de evitar. Los perfiles de producción de 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂ no se muestran, pero tienen un comportamiento similar al descrito por el DBTO₂ en la figura 4.2.3.

La razón por la cual los catalizadores modificados en seco son más activos que los modificados en húmedo se puede explicar al considerar los resultados de las mediciones espectroscopia UV-vis de líquidos residuales de una modificación en húmedo, donde se observó la lixiviación de fase activa, por lo que una cantidad menor de fase activa en los catalizadores modificados en húmedo explica su inferior actividad. Para corroborar esto se estudiaron los perfiles de producción de sulfonas del catalizador W13 y W13 "lavado" que fue sometido al procedimiento de modificación con CTAB en húmedo, pero sin agregar el CTAB. Los resultados se muestran en la figura 4.2.4.

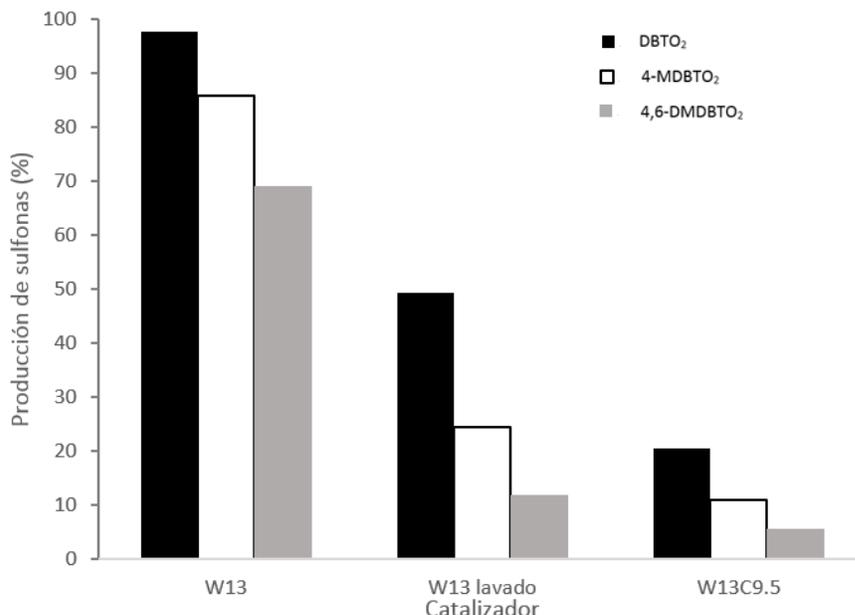


Figura 4.2.4. Producción de sulfonas a 90 min de reacción para el catalizador W13, W13 lavado y W13C9.5.

El catalizador lavado posee una actividad más de 2 veces inferior que el catalizador W13 sin lavar. El catalizador W13C9.5, que se puede considerar como un catalizador W13 lavado y además modificado con CTAB, presenta una actividad inferior a la del catalizador W13 lavado, remarcando que la presencia de CTAB en el catalizador acarrea una pérdida de actividad. Entonces, la disminución de la actividad catalítica en los catalizadores modificados preparados en húmedo es debida a 2 contribuciones; la presencia del CTAB y la pérdida de fase activa lixiviada durante la modificación. La pérdida de actividad en los catalizadores preparados en seco se debe solo a la presencia del CTAB y, en consecuencia, se considera al método de modificación en seco más adecuado para agregar CTAB al catalizador.

La figura 4.2.5 muestra el consumo H_2O_2 para algunos de los catalizadores de tungsteno modificados y de W13 como referencia.

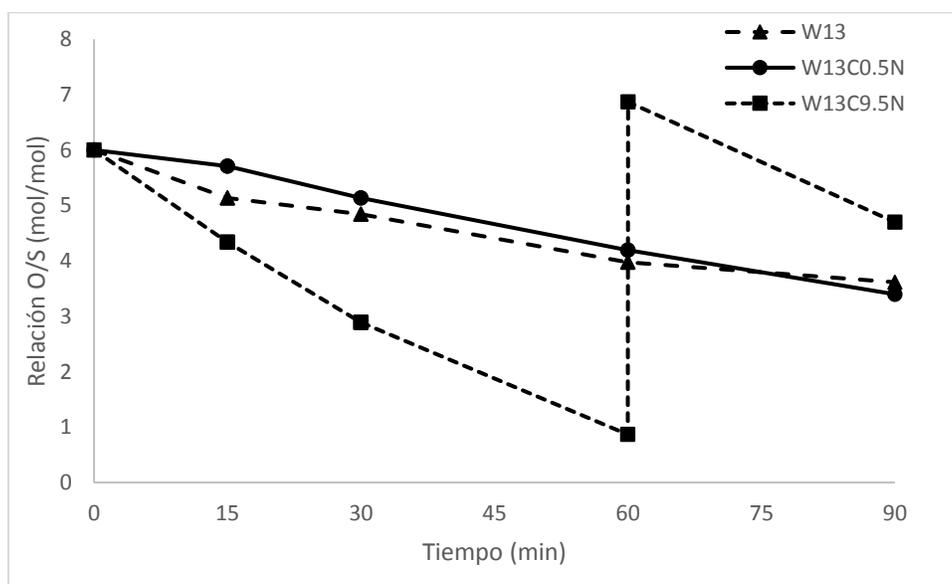


Figura 4.2.5. Consumo de peróxido de hidrógeno para los catalizadores de tungsteno modificados con CTAB. Expresado en función de la relación agente oxidante compuesto azufrado (O/S).

El consumo de peróxido de hidrógeno en los catalizadores modificados se ve afectado por la carga alta de CTAB, donde se observa que el consumo del oxidante es mayor, aunque la actividad para la oxidación de los DBT's del catalizador sea menor (tabla 4.2.2). Estos resultados señalan que las cargas altas de CTAB generan problemas para la reacción de ODS en las condiciones a las que se realizan las pruebas de desulfuración de este trabajo.

4.2.3 Catalizadores de vanadio de referencia

Se realizaron pruebas de actividad a los catalizadores V1 y V2 como referencia para los catalizadores bimetalicos, además, una prueba a VIC5 se realizó para ver si existía alguna particularidad

en el efecto del CTAB cuando el vanadio es parte de la fase activa. La figura 4.2.6 muestra la producción de sulfonas a 90 minutos de reacción para los catalizadores de vanadio.

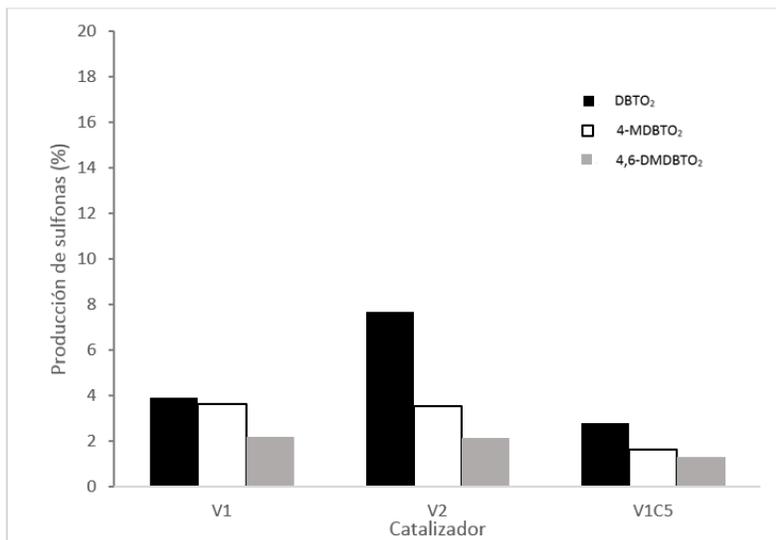


Figura 4.2.6. Producción de sulfonas para los catalizadores de vanadio a 90 minutos de reacción.

La figura 4.2.6 muestra que los catalizadores de vanadio son poco activos respecto a los catalizadores monometálicos de tungsteno y que el efecto del CTAB en estos catalizadores tiene un comportamiento similar al de los catalizadores de tungsteno con CTAB, discutido en el apartado 4.2.2. Las constantes cinéticas de pseudo-primero orden de los catalizadores de vanadio (no mostradas) son muy inferiores a las reportadas para los catalizadores de tungsteno, siendo la más alta K_{DBT} del catalizador V2 con un valor de 0.0013 1/min, esto significa que los catalizadores de tungsteno son hasta 33.7 veces más activos que los de vanadio (comparando W13 contra V2, donde W13 tiene aproximadamente 2 veces más átomos de metal por nanómetro cuadrado, tabla 4.1.2). La figura 4.2.7 muestra el consumo de peróxido de hidrógeno para los catalizadores de vanadio.

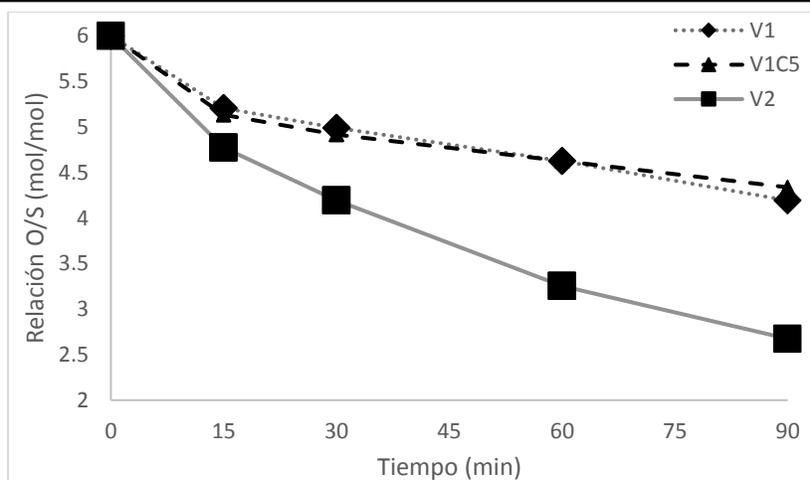


Figura 4.2.7. Consumo de peróxido de hidrógeno para los catalizadores de vanadio.

Los resultados de la figura 4.2.7 muestran que hay un consumo de H_2O_2 importante, teniendo en cuenta que la actividad para la oxidación de los DBT's es bastante baja, al combinar ambos resultados se puede estimar que el catalizador V2 tiene una selectividad del 2.5% hacia la producción de sulfonas y el resto para la descomposición del H_2O_2 .

4.2.4 Actividad de catalizadores bimetálicos

Considere ahora los resultados obtenidos para los catalizadores bimetálicos, los resultados de las constantes de pseudo-primer orden se muestran en la tabla 4.2.3 y los resultados de producción de sulfonas a 60 minutos de reacción se muestran en la figura 4.2.8.

Tabla 4.2.3. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden para los catalizadores bimetálicos.

Catalizador	K_{DBT} (1/min)	K_{4-MDBT} (1/min)	$K_{4,6-DMDBT}$ (1/min)
W13V1	0.0796	0.0370	0.0259
W13V2	0.1059	0.0464	0.0341
W13W4V1	0.1377	0.0492	0.0397
W13W4V2	0.0670	0.0428	0.0346

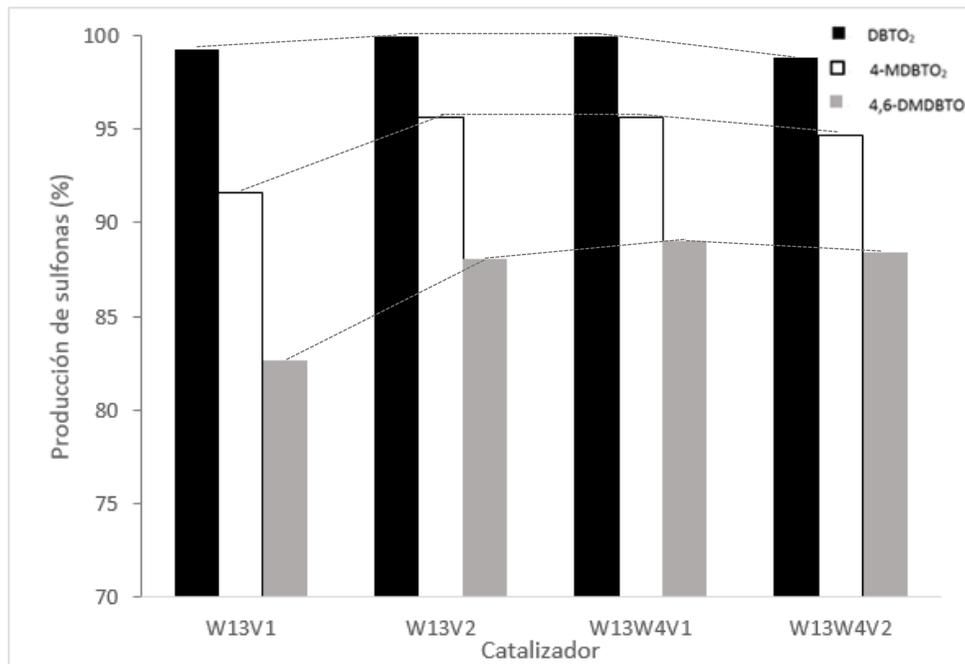


Figura 4.2.8. Producción de sulfonas a 60 min para los catalizadores de bimetálicos.

Al comparar los valores de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden en la tabla 4.2.1 y la tabla 4.2.3 se observa que el valor de las constantes para W13 casi se duplican por la adición de vanadio al 1%, mientras que para el catalizador W13W4 al agregar 1% de vanadio la constante cinética K_{DBT} aumenta en un 50%, pero las constantes K_{4-MDBT} y $K_{D4,6-DMDBT}$ no se ven modificadas significativamente. Al agregar vanadio al 2% se observa una mejora en el catalizador con tungsteno al 13.4%, pero en el catalizador W13W4V2 se observa una disminución de la actividad, esto puede ser consecuencia de que la carga metálica es muy alta (3.8 átomos/nm^2) y puede que exista la formación de pequeñas aglomeraciones que disminuyen el número de especies superficiales disponibles para catalizar a la reacción.

Al final de las pruebas de reacción, W13V1 ha reducido la concentración de los compuestos azufrados a 24.4 ppm, W13V2 a 8.4 ppm, W13W4V1 a 5.4 ppm y W13W4V2 a 14.5 ppm.

Tomando como referencia a los catalizadores W13 y V1, se hace una comparación con el catalizador bimetálico W13V1 para la producción de sulfonas a 30 min de reacción en la figura 4.2.9.

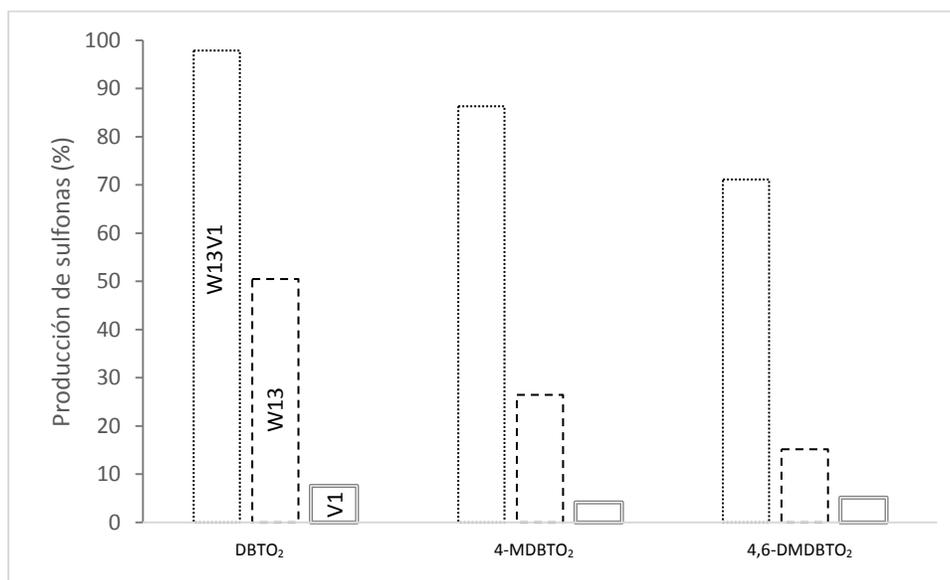


Figura 4.2.9. Producción de sulfonas a 30 min para los catalizadores W13V1, W13 y V1.

Los resultados de la figura 4.2.9 muestran que V1 es el catalizador menos activo y que W13V1 es considerablemente mejor que W13 y V1, la producción de DBTO₂, es de 7.5% para V1, 50.4% para W13 y 97.8% para W13V1. Un resultado similar podemos observar en la producción del resto de sulfonas, incluso, siendo más marcada la diferencia de actividad.

Estos resultados nos permiten considerar al V más como un promotor que una fase activa adicional en el catalizador, pues el vanadio como catalizador no es realmente activo en la reacción de ODS, mientras que, al agregarlo en pequeñas cantidades a un catalizador que si es activo en ODS obtenemos un catalizador con una actividad superior a la suma de las partes agregadas; se obtiene un efecto sinérgico.

La diferencia entre el catalizador sin promover con vanadio (W13) y el promovido con vanadio (W13V1) muestra que el catalizador promovido es 2 veces más activo para la producción de DBTO₂, 3.2 veces más activo para la producción de 4-MDBTO₂ y 4.7 veces más activo para la producción de 4,6-DMDBTO₂. Utilizar cargas más elevadas de vanadio para promover el catalizador no muestra una mejora significativa (figura 4.2.8) por lo que utilizar cargas bajas de vanadio es una mejor opción. Los resultados para el catalizador W13W4V1 no se muestran, pero se observa un efecto promotor similar, especialmente para la formación de DBTO₂.

Los resultados de consumo de peróxido de hidrógeno se muestran en la figura 4.2.10.

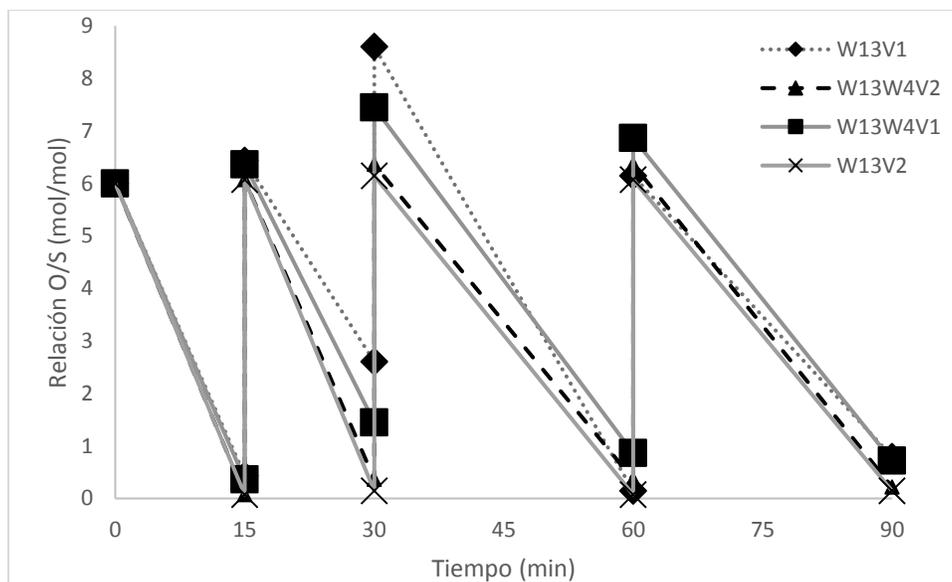


Figura 4.2.10. Consumo de peróxido de hidrógeno para los catalizadores de vanadio.

Los resultados muestran un consumo alto de peróxido de hidrógeno, esto concuerda con la alta actividad de los catalizadores y la presencia de vanadio en catalizador, el cual, tiende a descomponer el peróxido de hidrógeno (figura 4.2.7). La selectividad se puede estimar en aproximadamente en 10% hacia la producción de sulfonas y el resto a descomposición de peróxido de hidrógeno, indicando que, aunque el catalizador sea muy activo, es poco selectivo.

4.2.5 Catalizadores parcialmente reducidos

Los resultados de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden para los catalizadores reducidos se muestran en la tabla 4.2.4. Si se consideran solamente los valores de las constantes de los catalizadores reducidos, se observa que todos tienen valores similares independientemente de la carga que posean o si son bimetalicos o monometalicos. Incluso, a cargas muy altas (W13W12 y W13W4V2) se observa una buena actividad y sabemos por los resultados de microscopia y análisis elemental que a estas cargas ya hay indicios de aglomeración de fase activa. Para entender a mayor profundidad el comportamiento de

los catalizadores bimetalicos considere la figura 4.2.11 donde se muestra un perfil típico de reacción de los catalizadores reducidos.

Tabla 4.2.4. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden para los catalizadores bimetalicos.

Catalizador	K_{DBT} (1/min)	K_{4-MDBT} (1/min)	$K_{4,6-DMDBT}$ (1/min)
W13R	0.0757	0.0521	0.0319
W13W4R	0.0786	0.0522	0.0302
W13W8R	0.0801	0.0571	0.0335
W13W12R	0.0805	0.0527	0.0329
W13V1R	0.0868	0.0492	0.0267
W13W4V1R	0.0994	0.0485	0.0323
W13W4V2R	0.0764	0.0431	0.0323

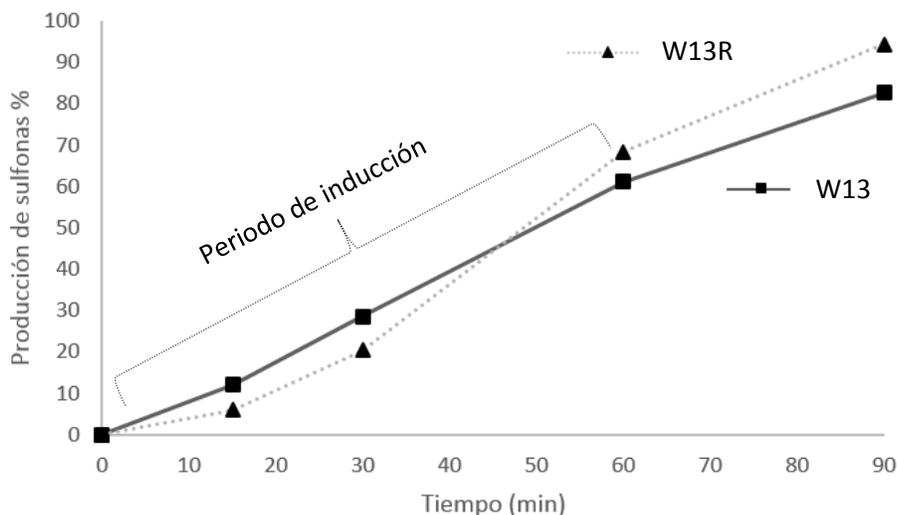


Figura 4.2.11. Perfil de producción de 4,6-DMDBTO₂ para los catalizadores W13 y W13R.

En la figura 4.2.11 se observa que el catalizador reducido tarda en “arrancar”, es decir, hay un periodo de tiempo (entre 30 y 60 minutos) donde el catalizador reducido es menos activo que su homologo sin reducir, pero una vez superado el periodo de inducción, el catalizador presenta una actividad mayor que el catalizador sin reducir. En la figura 4.2.11 se muestra el perfil de producción de la sulfona 4,6-DMDBTO₂, sin embargo, el comportamiento es similar con la producción de todas las sulfonas, pero es especialmente marcado en la producción de la 4,6-DMDBTO₂. En cuanto la conversión final de compuestos azufrados para los catalizadores reducidos se tiene que el catalizador W13R disminuyó la concentración hasta 12.8 ppm, W13W4R consiguió 14 ppm, W13W8R 10.1 ppm, W13W12R 11.4 ppm, W13V1R 18.7 ppm, W13W4V1R 16.6 ppm y W13W4V2R 14.1 ppm. Los

resultados muestran que los catalizadores reducidos son muy similares en actividad independientemente de la cantidad de metales soportados o si es tungsteno solo o promovido con vanadio.

El periodo de inducción observado en los catalizadores bimetalicos se observa en los datos obtenidos sobre el consumo de peróxido de hidrógeno en la reacción, se muestran en la figura 4.2.12.

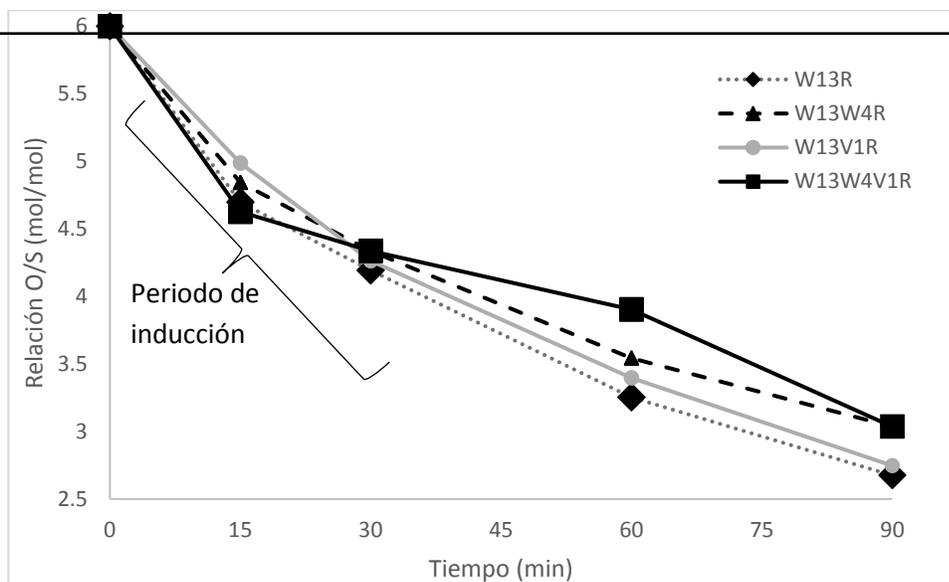


Figura 4.2.12. Consumo de H₂O₂ en algunos de los catalizadores bimetalicos.

En la figura 4.2.12 se muestra el consumo de agente oxidante para W13R, W13W4R, W13V1R y W13W4V1R, los resultados para el resto de los catalizadores no se muestran, pero tienen un comportamiento similar. Los catalizadores bimetalicos reducidos muestran un consumo de agente oxidante considerablemente menor que sus homólogos oxidados (figura 4.2.10). Además, en promedio, los catalizadores reducidos logran conversiones mayores de DBT's, con la excepción de los catalizadores W13W4 y W13W4V1.

Con respecto al periodo de arranque o inducción de los catalizadores bimetalicos, en la figura 4.2.12 se observa que en el lapso de tiempo desde el tiempo cero a los 30 minutos la pendiente de la curva de consumo de agente oxidante es más pronunciada, debido en parte a que en este periodo del experimento se da la mayor oxidación de DBT's, pero esto no es suficiente para explicar la inclinación de la pendiente (figura 4.2.2), entonces, es posible que parte del agente oxidante se consuma re-oxidando parcialmente la superficie de los catalizadores reducidos, una vez re-oxidada la superficie, la reacción continua. Considerando el periodo de inducción, la selectividad de los catalizadores reducidos se encuentra en promedio en 65% hacia producción de sulfonas y el resto a la descomposición de peróxido de hidrógeno.

4.2.6 Pruebas a 3 fases

Las reacciones a 3 fases se analizan en función de 3 parámetros: la producción de sulfonas, la remoción de compuestos azufrados y la extracción de DBT's. La producción de sulfonas se define como la cantidad de sulfonas en la fase acetonitrilo a partir de los DBT's en toda la mezcla. La remoción de compuestos azufrados se define como la cantidad de sulfonas y DBT's que han sido extraídas de la fase

decano hacia la fase acetonitrilo con respecto a los DBT's y sulfonas totales de la mezcla. Finalmente, la extracción de DBT's se define como la cantidad de DBT's que han sido extraídos hacia la fase acetonitrilo (sin transformarse en sulfonas) con respecto a los DBT's totales de la mezcla.

La figura 4.2.13 muestra los resultados de producción de sulfonas, remoción de compuestos azufrados y la extracción de DBT's a 60 min de reacción de los catalizadores W13W4, W13W4C0.5N y W13W4C5N.

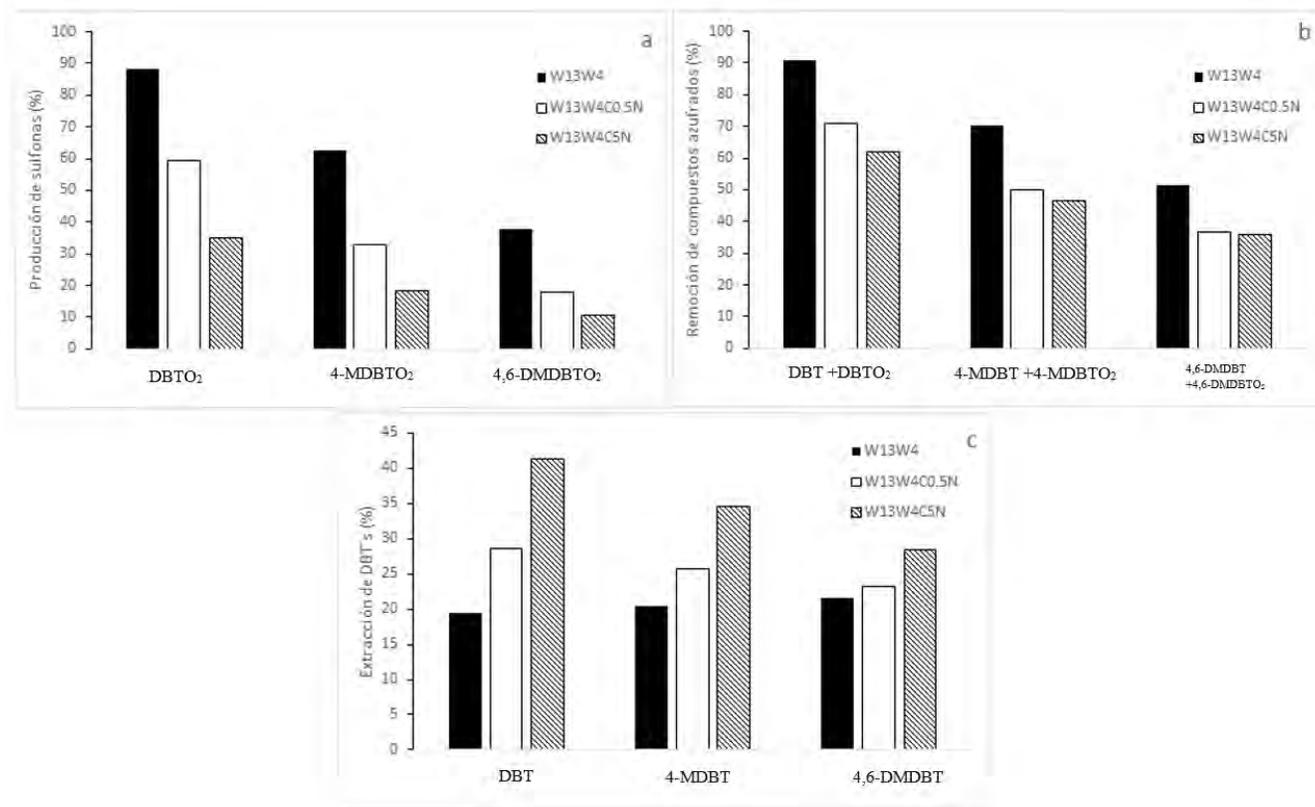


Figura 4.2.13. Resultados para los catalizadores W13W4, W13W4C0.5N y W13W4C5N en pruebas de 3 fases: (a) producción de sulfonas, (b) remoción de compuestos azufrados y (c) extracción de DBT's.

En los resultados de las pruebas de 3 fases de la figura 4.2.13 se observa que la presencia de CTAB en los catalizadores acarrea una caída de actividad que se ve reflejada en la disminución de la generación de sulfonas en el sistema de 3 fases. La remoción de compuestos azufrados, se ve beneficiada por una alta actividad del catalizador (Cedeño-Caero et al., 2008) por lo que es de esperar que esta sea menor en los catalizadores con menor producción de sulfonas. Sin embargo, la extracción de DBT's se ve beneficiada por la presencia de CTAB (figura 4.2.13 (c)), estos resultados indican que el CTAB mejora el mezclado de las 2 fases líquidas y, por siguiente, la transferencia de DBT's desde la fase decano hacia la fase acetonitrilo, pero como la presencia de CTAB genera también una pérdida de actividad, por lo tanto, la mejora en el mezclado no influye significativamente en la remoción de los compuestos azufrados ni en la producción de sulfonas.

Considere entonces la figura 4.2.14 que muestra los resultados a 60 min de reacción de la serie de catalizadores de bajo contenido de CTAB; W13W4V1C0.01N, W13W4V1C0.05N, W13W4V1C0.1N y W13W4V1 como referencia.

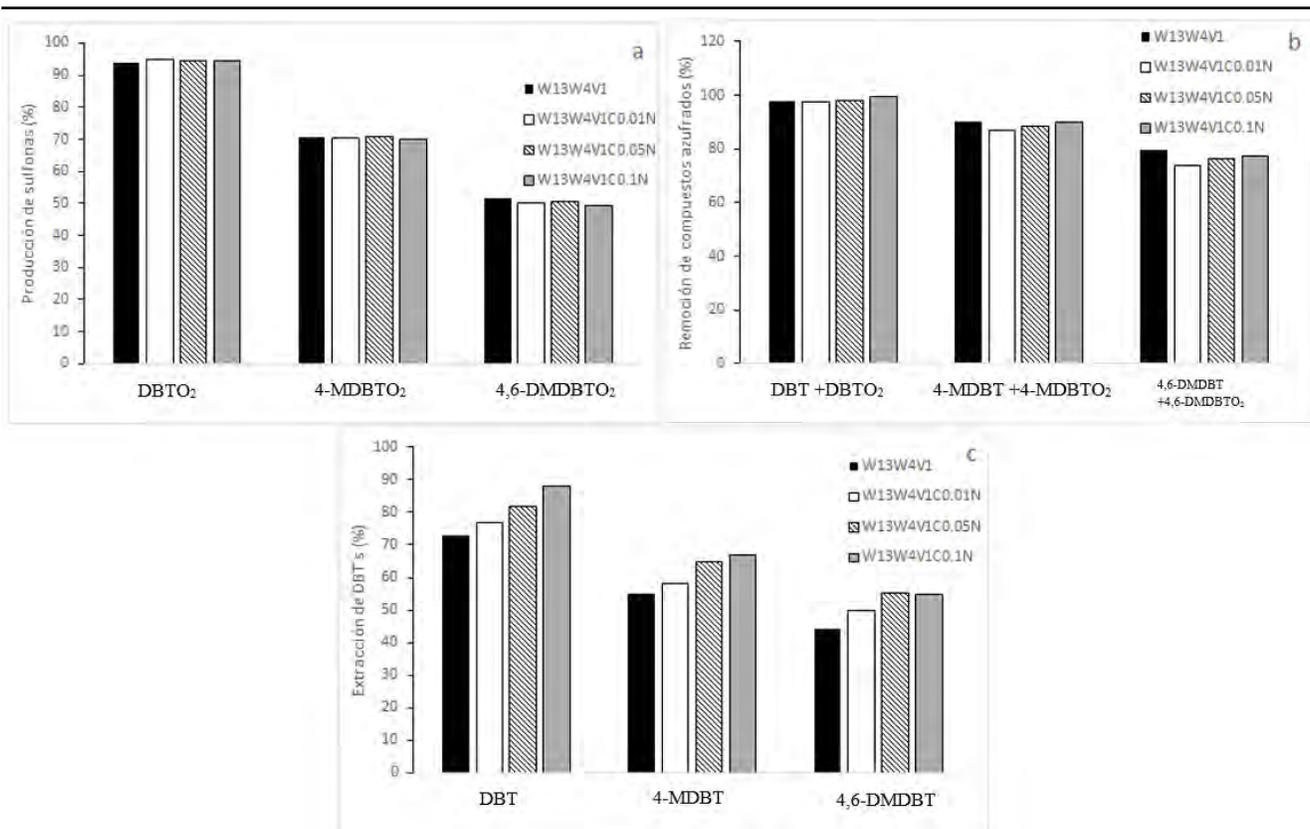


Figura 4.2.14. Resultados para los catalizadores W13W4V1, W13W4V1C0.01N, W13W4V1C0.05N y W13W4V1C0.1N en pruebas de 3 fases: (a) producción de sulfonas, (b) remoción de compuestos azufrados y (c) extracción de DBT's.

Los resultados para los catalizadores modificados con baja carga muestran muchas similitudes entre sí. A diferencia de los catalizadores con un contenido más alto de CTAB, al reducir la cantidad de CTAB a cargas muy bajas se obtiene un catalizador con desempeño similar al observado por los que no están modificados con CTAB, sin embargo, aunque menos notorio, la influencia del CTAB se sigue notando en la extracción de DBT's (figura 4.2.14 (c)).

Para entrar en más detalle, considere la figura 4.2.15 donde se hace una ampliación del comportamiento de los catalizadores en la figura 4.2.14 con respecto a la producción de sulfonas a 90 min de reacción.

La figura 4.2.15 señala que hay una cantidad óptima de CTAB en el catalizador alrededor de 0.06% wt, pues a cargas menores se obtiene menos producción de sulfonas y a cargas mayores al óptimo el exceso empieza a ser contraproducente. Un comportamiento similar se observa para la remoción de compuestos azufrados y para la extracción, donde se observa que al agregar más CTAB la extracción mejora. El utilizar catalizadores con CTAB en bajas cargas se aprovecha el beneficio del mejorado del mezclado sin resentir la penalización en la actividad que acarrea anclar CTAB sobre la superficie, sin embargo, en la

figura 4.2.15 se puede observar que el beneficio es poco representativo pues la mejora oscila entre el 1 y 2% en la producción de sulfonas final.

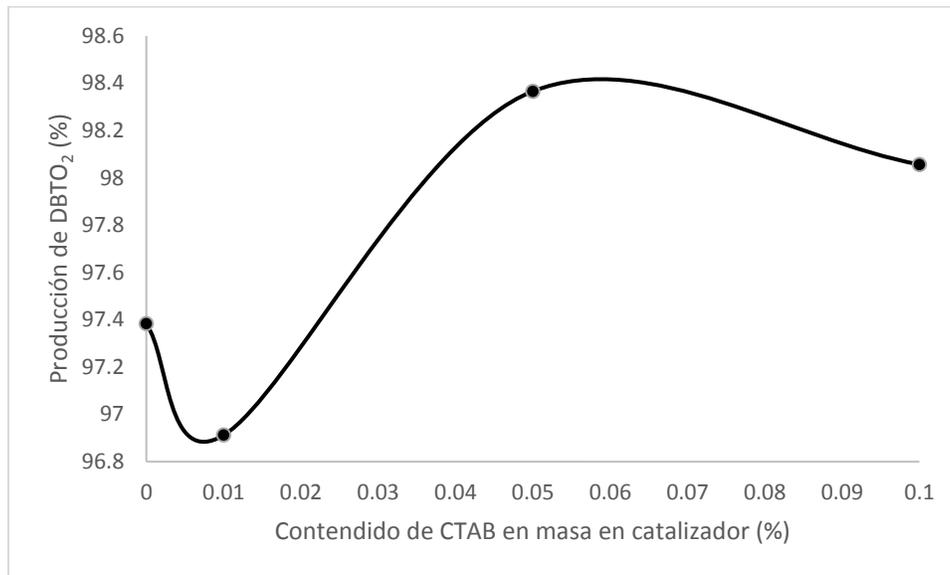


Figura 4.2.15. producción de sulfona DBTO₂ a 90 min de reacción para catalizadores con diferente contenido de CTAB.

Finalmente, considere en la figura 4.2.16 los resultados obtenidos para los catalizadores W13V1R, W13V1RC0.05N, W13W4V1R y W13W4V1R0.05N a 60 min de reacción.

En los catalizadores reducidos no parece haber ningún beneficio al agregar CTAB, la producción de sulfonas es mejor en los catalizadores sin CTAB y la remoción e incluso la extracción no se benefician por la presencia de CTAB. Los catalizadores reducidos no muestran un desempeño notable en la reacción a 3 fases, a diferencia de lo observado en la reacción a 2 fases. Las producciones finales de sulfonas (no mostradas) son inferiores a las obtenidas con los catalizadores en forma oxidada.

El mecanismo por el cual los catalizadores parcialmente reducidos catalizan la reacción de ODS aún no se ha esclarecido (Inzani et al., 2017), pues en este trabajo se ha comprobado la presencia de cristales después del proceso de reducción y aun así poseen una gran actividad en la reacción de ODS, por lo que estos no operan por especies superficiales tipo 2D como se sugiere para los catalizadores en forma oxidada (Wachs et al., 2003). Además, se debe de considerar que el proceso de inducción de los catalizadores debe de ocurrir sea a 2 o 3 fases la reacción y tenga o no CTAB, por lo que es posible que el que los catalizadores reducidos no sean tan activos en la reacción a 3 fases con y sin CTAB tenga que ver con la facilidad de activarse en 3 fases y con una competencia por el agente oxidante en el medio de reacción, pues se debe de recordar que el CTAB promueve la descomposición del agente oxidante (figura 4.2.5). En esencia, el sistema de 3 fases con catalizadores reducidos es muy complejo y con los resultados obtenidos en este trabajo no es posible da una explicación completa a su comportamiento.

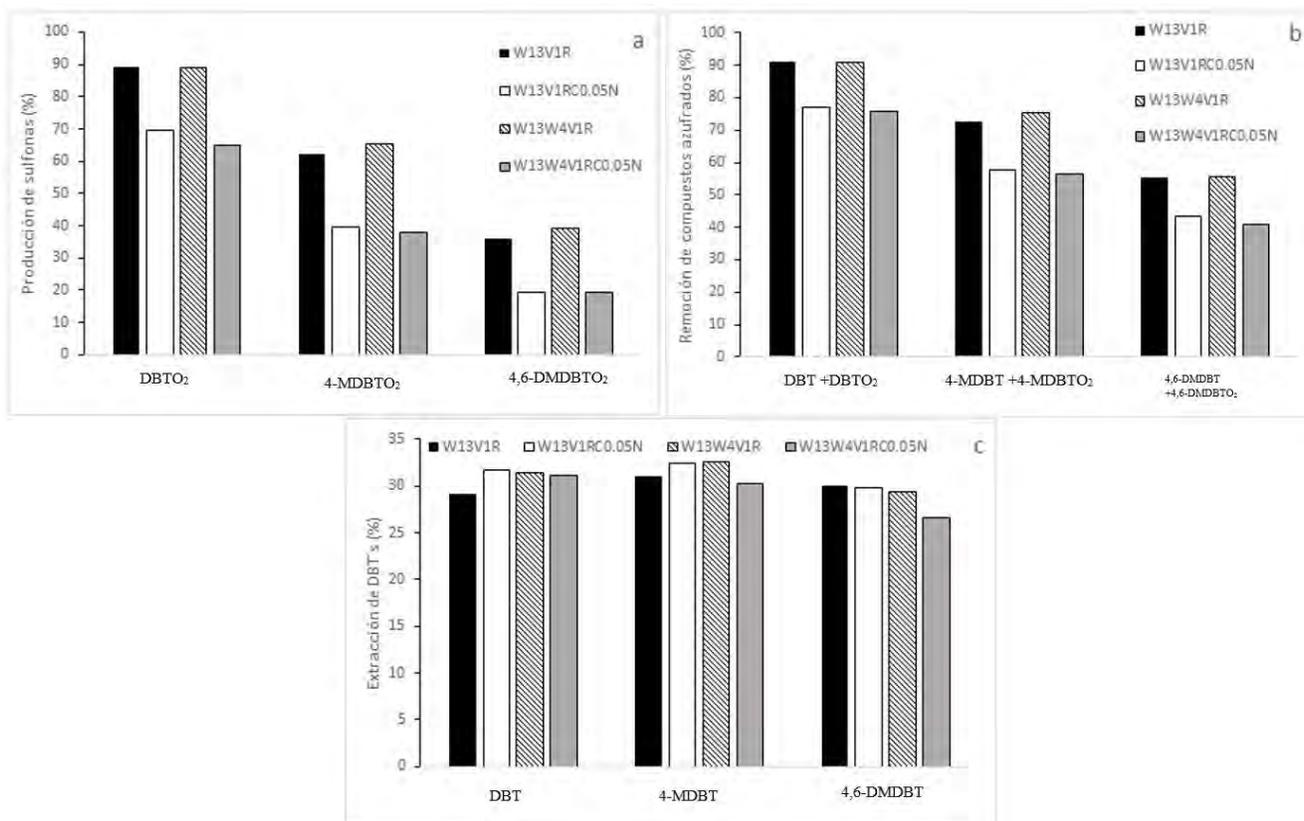


Figura 4.2.16. Resultados para los catalizadores W13WV1R, W13V1RC0.05N, W13W4V1R y W13W4V1RC0.05N en pruebas de 3 fases: (a) producción de sulfonas, (b) remoción de compuestos azufrados y (c) extracción de DBT's.

4.3 Discusión general

Primero, considere los resultados referentes a los catalizadores anfífilicos.

La presencia de CTAB en los catalizadores modificados se comprueba en las pruebas de análisis termogravimétrico, en la espectroscopia infrarroja, en el análisis elemental, en la espectroscopia Raman y en la reducción a temperatura programada con espectroscopias UV-vis y de masas acopladas.

Al agregar CTAB a los catalizadores se observa una caída en la actividad catalítica. Esta pérdida de actividad es consecuencia de que el CTAB genera una pérdida de área específica en el catalizador, posiblemente por obstrucción de poros. Además, es posible que el CTAB genera problemas de impedimento estérico para que los DBT's se acerquen a la superficie donde se encuentran los sitios catalíticos.

Al comparar los resultados entre catalizadores preparados en húmedo y catalizadores preparados en seco, se evidencia que los catalizadores modificados en húmedo son menos activos. Los resultados de los análisis de líquidos residuales de una mezcla para modificar un catalizador en húmedo muestran que durante el proceso de modificación en húmedo se lixivia óxido de tungsteno, por lo que es de esperar que los catalizadores modificados en húmedo sean menos activos. Entonces, la actividad de los catalizadores modificados se ve influenciada por el método de preparación y por la cantidad de CTAB en el catalizador, ya que el CTAB genera obstrucción de porosidad y problemas de impedimento estérico. Varios resultados durante las caracterizaciones mostraron que la carga de CTAB es más fácil de controlar en el método de modificación en seco, y como este no es afectado por lixiviación, se perfila como un procedimiento más adecuado para modificar con CTAB a los catalizadores. Otro problema asociado con el CTAB es que a cargas altas promueve la descomposición del peróxido de hidrógeno.

El CTAB existe en 2 configuraciones diferentes sobre el catalizador: una en forma soportada (CTAB_{soportado}) y la otra en forma sin soportar (CTAB_{másico}). Este resultado es confirmado en el análisis termogravimétrico, especialmente la prueba con un catalizador modificado "lavado" demuestra que el CTAB_{soportado} es resistente a la lixiviación y el CTAB_{másico} no lo es; consecuencia de que uno está anclado a la superficie mediante un enlace y el otro solo es un precipitado sobre el catalizador. Cálculos con respecto a la carga de CTAB y el análisis elemental confirman este resultado, además, el enlace CTAB-OH se confirma por medio de espectroscopia infrarroja. Los resultados de análisis elemental muestran que la facilidad con que el CTAB toma la forma soportada (CTAB_{soportado}) depende de la carga metálica del catalizador y de la carga de CTAB que se pretende soportar, cargas altas de óxidos metálicos en la superficie generan poca disponibilidad de grupos hidroxilo superficiales, por lo que el CTAB tiende a depositarse en forma másica, bajas cargas por el contrario dejan más disponibilidad de grupos hidroxilo, promoviendo que el CTAB se pueda soportar más fácilmente. Adicionalmente, los resultados en espectroscopia Raman y en TEM indican que cuando el CTAB_{másico} puede estar en la superficie como solido cristalino o como micela.

Las pruebas de reacción a 3 fases mostraron que el CTAB ayuda a mejorar la extracción de DBT's, consecuencia de la mejor interacción entre las 2 fases líquidas, sin embargo, la pérdida de actividad generada por el CTAB en cargas altas es muy alta, afectando de manera dominante el desempeño global del proceso. Cargas bajas de CTAB son más convenientes, dado que no generan una pérdida importante de actividad y al igual que las cargas altas de CTAB, mejoran la extracción de DBT's. En este trabajo se utilizó una relación 1/1 fase combustible/solvente de extracción, por lo que la mejora en el mezclado de las fases líquidas podría no ser muy apreciable, dado que la extracción de compuestos azufrados es rápida

(Cedeño-Caero et al., 2005). Sin embargo, en sistemas con relaciones fase combustible/solvente de extracción mayores a 1/1 la extracción tiende a ser más lenta, por lo tanto, los catalizadores modificados podrían exhibir mejoras más importantes en el proceso de ODS y representa una oportunidad de estudio para futuros trabajos.

Los resultados muestran que es necesario balancear los beneficios y problemas que generan la presencia de CTAB en el catalizador, es decir, utilizarlo como un parámetro de diseño: mantener la mejora en la extracción DBT's sin comprometer la actividad del catalizador.

Respecto a la discusión de los catalizadores bimetalicos. Se ha reportado (Flego et al., 1999) que la γ -alúmina tiene, en promedio, una densidad de grupos hidroxilo superficiales de 5.8 OH/nm². Considerando que entre especies superficiales de tungsteno coordinadas en tetraedro (WO₄) y las coordinadas en octaedro y polimerizadas (WO₆) en los catalizadores monometalicos de tungsteno se utilizan en promedio 2 grupos OH para soportar una especie WO_x superficial. Teniendo en cuenta la suposición anterior, a cantidad máxima de óxido de tungsteno que se puede soportar corresponde a aproximadamente 2.9 átomos de W/ nm², esta cantidad entra en el intervalo acotado previamente en TPR de 17.4%-21.4% wt, o bien, 2-7-3.3 átomos de W/ nm² y está por debajo del sugerido por los resultados de espectroscopia Raman (2.68 átomos de W/nm² y 0.56 átomos de V/nm²).

Las cargas de vanadio utilizadas en este trabajo corresponden a 0.56 y 1.11 átomos de V/nm² y la monocapa reportada corresponde a aproximadamente 10% wt de vanadio. Considerando que las especies superficiales coordinadas en tetraedro polimerizadas y aisladas (VO_x) utilizan en promedio 1.5 grupos hidroxilo para soportarse. Las cargas de V al 1 y 2% corresponden a un grado de cobertura del 10 y 20% de la monocapa.

La carga de 17.4 % de tungsteno corresponde a 2.68 átomos de W/nm², que es aproximadamente el 90% de la monocapa. Entonces el catalizador W13W4V1 tienen una carga metálica que corresponde a la formación de una monocapa completa, mientras que el catalizador W13W4V2 tiene una carga que corresponde a 110% la monocapa. Estos resultados son consistentes con las pruebas de actividad que demuestran un mejor desempeño del catalizador W13W4V1 que el del W13W4V2, pues se ha reportado que los cristales de óxido de vanadio o tungsteno no son activos en la reacción de ODS (Mamedov et al., 1995; Wachs, 2003), además, este comportamiento es consistente con los resultados obtenidos en TPR y espectroscopia Raman donde se detectaba la formación de pequeños cristales en los catalizadores W13W4V2 y W13V2. Entonces, se puede considerar que la monocapa se forma a aproximadamente 3.1 átomos/nm².

Los resultados de actividad demuestran que las especies superficiales de V no son muy activas, y en general, promueven más la descomposición del peróxido de hidrógeno, por otro lado, las especies superficiales de W son más activas y selectivas.

No hay diferencias notables en la actividad entre especies VO₄ polimerizadas y aisladas, pero los resultados de los catalizadores bimetalicos sugieren que las especies de tungsteno WO₆ son más activas que las especies WO₄, esto es más claro de ver en la comparación de los catalizadores W13V1, W13 y V1 donde el catalizador bimetalico tiene una actividad considerablemente superior que la de la suma de sus homólogos monometalicos. Los resultados en TPR y espectroscopia Raman mostraron que la única diferencia al agregar vanadio al catalizador de tungsteno es en la modificación de la proporción de especies WO₆/WO₄ que presenta el catalizador. Dado que no se observan óxidos mixtos, ni una nueva

fase activa y que las especies superficiales de V y su relación VO_4 aislado/polimerizado no influyen representativamente en la actividad del catalizador, el cambio en la actividad catalítica se atribuye entonces al cambio de proporción de especies WO_6/WO_4 .

Al agregar vanadio a los catalizadores de tungsteno, las especies WO_6 aumentan considerablemente, especialmente a cargas bajas de vanadio. Este aumento de especies WO_6 se asocia al aumento de actividad del catalizador. La manera en que la presencia de V promueve la formación de especies WO_6 a costa de especies WO_4 se puede explicar al considerar que tanto las especies de V como las de W prefieren los sitios hidroxilo más básicos (Vuurman et al., 1996). Sin embargo, la preparación del catalizador es en sucesivo y el primer óxido metálico en soportarse es el de W por lo que es de esperar que tome los sitios más básicos dejando los sitios ácidos y algunos neutros para el óxido de vanadio.

La proporción de sitios hidroxilo ácidos, neutros y básicos en γ -alúmina se estima en 7 sitios básicos por cada sitio ácido y 2.5 sitios neutros por cada ácido (Maciver et al., 1963), por lo que, suponiendo que una superficie grupos hidroxilo repartidos homogéneamente, los sitios OH ácidos deben de estar muy separados unos de otros. Esto explica por qué se favorece la formación de especies VO_4 aisladas en los catalizadores bimetálicos sobre las polimerizadas. La especie VO_4 aislada utiliza 3 sitios hidroxilos para soportarse, por lo que es muy probable que no encuentre 3 vacantes juntas, entonces, toma uno o 2 grupos hidroxilo neutros de las especies WO_4 cercanas forzando a que la especie WO_4 pase a coordinarse en WO_6 y a polimerizarse con sus adyacentes para compensar el cambio. Es decir, así como en catalizadores monometálicos de tungsteno la relación WO_6/WO_4 comienza a aumentar al aumentar la carga de tungsteno por un efecto de “empaquetamiento”, la presencia de vanadio viene a generar un efecto de empaquetamiento similar por utilizar espacios sobre la superficie, en consecuencia, el WO_4 comienza a polimerizarse a cargas ms bajas de óxido de tungsteno, formando antes más especies WO_6 .

Las especies WO_6 demuestran ser más activas que las especies WO_4 , esto es especialmente claro en los catalizadores más activos W13W4 W13V2 y W13W4V1 que tienen cantidades muy altas de especies WO_6 y alcanzan conversiones de DBT's equivalentes a conseguir un diésel con contenido ultrabajo de azufre (ULSD), por lo tanto, buscar optimizar la cantidad de WO_6 se puede utilizar como un parámetro de diseño del catalizador.

La diferencia de actividad entre la especie WO_4 como sitio activo y la especie WO_6 se puede entender al considerar el mecanismo propuesto en la figura 4.3.1.

El mecanismo de reacción consiste en 3 pasos, primero (1), el peróxido de hidrógeno hace un ataque nucleofílico sobre la especie WO_6 formando un hidroperóxotungstato, el segundo paso (2) consiste en la pérdida de una molécula de agua para formar un peroxocomplejo de tungsteno, el tercer paso (3) consiste en un ataque nucleofílico por parte del compuesto azufrado para formar un sulfóxido o una sulfona (dependiendo de cuál compuesto azufrado realiza el ataque nucleofílico) y finalmente la especie WO_6 se regenera.

El primer paso del mecanismo se ve beneficiado por el alto grado de coordinación del átomo de tungsteno en la especie WO_6 . Se ha reportado (Weckhuysen et al., 2003) que en reacciones de oxidación catalizadas por óxidos soportados los enlaces que sufren cambios durante la reacción son los oxígenos terminales ($W=O$) y los enlaces con los oxígeno del soporte ($W-O-Al$), la especie WO_6 tiene 3 enlaces de tipo $W-O-Al$ con la particularidad de que uno de ellos está más carente de electrones de lo normal por lo que el átomo de W es muy susceptible a un ataque nucleofílico con el fin compensar la falta de

electrones en su coordinación, como sugieren las especies hidropéroxotungstato y el peroxocomplejo. Este fenómeno hace que las especies WO_6 sean considerablemente más activas que las especies WO_4 , pues la especie WO_4 no está altamente coordinada y no está tan carente de electrones, por lo que el ataque nucleofílico del peróxido de hidrógeno no está beneficiado.

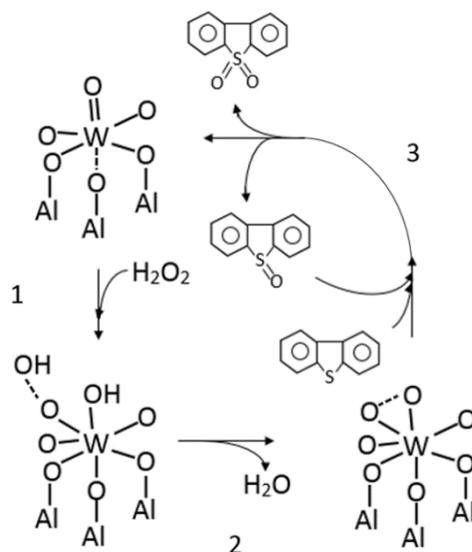


Figura 4.3.1. Mecanismo de reacción propuesto para las especies superficiales WO_6 .

El mecanismo propuesto es consistente con trabajos previos (Brégeault, 2003; Rezvani et al., 2015; Campos-Martin et al., 2010; Rafiee et al., 2016; Ishihara et al., 2005; García-Gutiérrez et al., 2008; Anisimov et al., 2003) y permite explicar la diferencia de actividad entre las especies WO_6 y WO_4 .

Respecto a los catalizadores parcialmente reducidos, la mayoría de los catalizadores para ODS consisten en óxidos soportados y el estudio de catalizadores activados es hasta estos días limitado (Tolentino-Navarro et al., 2015; Inzani et al., 2017). Los resultados en este trabajo muestran que la actividad de los catalizadores parcialmente reducidos es independiente de la carga metálica, en promedio, muestran conversiones de DBT's equivalentes a conseguir entre 10 y 20 ppm y son más selectivos que los catalizadores oxidados.

El resultado más importante es la detección de un periodo de arranque o inducción en los catalizadores parcialmente reducidos, este fenómeno señala que existe un grado de oxidación “mínimo” para los catalizadores de W y W-V, el cual genera especies más activas que las de los catalizadores oxidados a las condiciones de calcinación de este trabajo. El grado de oxidación “mínimo” se refiere a la oxidación del W el peróxido de hidrógeno sobre la superficie del catalizador reducido (durante la reacción de ODS), antes de que el peróxido de hidrógeno se consuma exclusivamente por la reacción de oxidación de compuestos azufrados.

Conclusiones

De la discusión y los resultados presentados en este trabajo sobre catalizadores bimetálicos W-V, se puede inferir que los catalizadores de tungsteno están formados por 2 especies superficiales diferentes: WO_4 y WO_6 . El predominio de una u otra especie es función del grado de recubrimiento de la superficie, entre más cerca se esté de la monocapa mas predominan las especies WO_6 .

Los catalizadores monometálicos de vanadio a bajas cargas no son muy activos y promueven la descomposición de peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno molecular. En los catalizadores bimetálicos W-V no se forman óxidos mixtos y las especies superficiales son independientes entre sí, sin embargo, se influncian entre ellas de manera indirecta modificando el tipo de especies superficiales predominantes. Las especies de V en los catalizadores bimetálicos funcionan como un promotor que promueve la formación de especies WO_6 . El fenómeno de promoción de especies WO_6 es especialmente marcado en catalizadores con bajo recubrimiento de tungsteno, pues a altos recubrimientos ya existen muchas especies WO_6 . La principal contribución a la actividad de los catalizadores monometálicos de tungsteno y de los bimetálicos W-V está dada por las especies WO_6 , entonces, la formación de especies WO_6 se puede utilizar como parámetro de diseño en catalizadores con óxido de tungsteno soportado.

Respecto a los resultados y a la discusión desarrollada sobre los catalizadores modificados con CTAB se puede inferir que es posible modificar catalizadores a base de óxidos metálicos de transición con CTAB mediante la adición de una disolución de CTAB al catalizador. De los métodos estudiados en este trabajo se recomienda el uso del método en seco que permite controlar mejor la carga de CTAB y genera un catalizador con mayor actividad. Modificar catalizadores de tungsteno con CTAB genera un catalizador con la habilidad de mejorar el contacto entre fases polares y no polares, como consecuencia, la extracción de DBT's se ve mejorada.

El CTAB se encuentra en 2 configuraciones sobre el catalizador, una configuración es $CTAB_{másico}$ e implica que el CTAB solo esta precipitado sobre la superficie del catalizador como solido cristalino o en estructuras micelares. La segunda configuración es $CTAB_{soportado}$ y significa que hay un enlace entre el CTAB y la superficie del catalizador, brindándole resistencia a ser lixiviado durante la reacción. Los catalizadores con cantidades de CTAB altas tienen problemas de desempeño, especialmente por la obstrucción de porosidad en el soporte y por problemas de impedimento estérico. Utilizar cargas bajas de CTAB evita los problemas en la disminución de la actividad y conserva su capacidad de mejorar el contacto entre fases, además, entre menor sea la carga es más fácil de controlar la cantidad de CTAB soportado.

La mejora de interacción entre las fases polar y no polar utilizando catalizadores con cargas bajas de CTAB genera pequeños beneficios en el desempeño de las reacciones a 3 fases. En las condiciones de reacción a las que se realizaron los experimentos de actividad en este trabajo, no se considera un beneficio significativo la adición de CTAB a los catalizadores.

Finalmente, de los resultados sobre catalizadores parcialmente reducidos se puede inferir que los catalizadores reducidos de W y W-V exhiben un fenómeno de inducción que señala un grado de oxidación mínimo con muy alta actividad. Este grado de oxidación se puede utilizar como parámetro de diseño a optimizar en futuros trabajos.

Referencias

- R. **Abro**, A. Abdeltawab, S. Al-Deyab, G. Yu, A. Qazi, S. Gao, X. Chen, *RCS Adv* 4 (2014) 35302-35317
- A. **Aksornpeak**, T. Witoon, T. Mungcharoen, J. Limtrakul, *Chem. Eng. J* 237 (2014) 189-198
- M. **Alvarez-Amparán**, L. Cedeño-Caero, *Catal. Today* 282 (2017) 133-139
- A. **Anisimov**, E. Fedorova, A. Lesnugin, V. Senyavin, L. Aslanov, V. Rybakov, A. Tarakanova, *Catal. Today* 78 (2003) 319-325
- A. **Anisimov**, A. Tarakanova, *Russ. J. Gen. Chem* 79 (2009) 1264-1273
- F. **Arena**, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Appl. Catal., A* 176 (1999) 189-199
- I. **Babich**, J. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607-631
- P. **Becher**, *Emulsion: Theory and Practice*, Reinhold publishing corporation. (1965)
- A. **Bell**, *Science* 299 (2003) 1688-1691
- D. **Boniek**, D. Figueiredo, A. dos-Santos, M Stoianoff, *Clean Technol. Environ. Policy* 17 (2015) 262-279
- M. **Boveri**, J. Aguilar Pliego, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Catal. Today* 107 (2005) 868-873
- J. **Brégeault**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 17 (2003) 3289-3302
- G. **Busca**, V. Lorenzelli, V. Sanchez-Escribano, R. Guidetti, *J. Catal* 131 (1991) 167-177
- J. **Campos-Martin**, M. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J. Fierro, *J. Chem. Technol. Biotechnol* 85 (2010) 879-890
- A. **Caro**, K. Boltes, P. Letón, E. Garcpia-Calvo, *Biochem. Eng. J* 35 (2007) 191-197
- L. **Cedeño-Caero**, H. Gómez-Bernal, A. Fraustro-Cuevas, H. Guerra-Gómez, R. Cuevas-García, *Catal. Today* 133 (2008) 244-254
- L. **Cedeño-Caero**, E. Hernández, F. Pedraza, F. Murrieta, *Catal. Today* 107 (2005) 564-569
- S. **Chan**, I. Wachs, L. Murrell, N. Dispenziere, *J. Catal* 92 (1985) 1-10
- J. **Chang**, A. Wang, J. Liu, X. Li, Y. Hu, *Catal. Today* 149 (2010) 122-126
- T. **Chen**, Y. Shen, W. Lee, C. Lin, M. Wan, *J. Clean Prod* 39 (2013) 129-136
- J. **Clarke**, *Cold Spring Harb. Protoc* 4 (2009)

S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D. Resasco, *Science* 327 (2010) 68-72

Y. Dai, Y. Qi, D. Zhao, H. Zhang, *Fuel Process. Technol* 89 (2008) 927-932

M. Daniel, B. Desbat, J. Lassegues, *J. Solid State Chem* 67 (1987) 235-247

P. De-Filippis, M. Scarsella, *Energy Fuels* 17 (2003) 1452-1455

T. Demeke, J. Malabanan, M. Holigroski, M. Eng, *J. AOAC Int* 100 (2017) 492-498

A. Dendramis, E. Schwinn, R. Sperline, *Surf. Sci* 134 (1983) 675-688

G. Deo, I. Wachs, *J. Phys. Chem* 95 (1991) 5889-5895

G. Deo, I. Wachs, *J. Catal* 146 (1994) 335-345

K. Dobson, A. Roddick-Lanzilotta, A. McQuillan, *Vib. Spectrosc* 24 (2000) 287-295

N. El-Gendy, J. Speight, *Handbook of refinery desulfurization*, Taylor & Francis group, (2015)

K. Endoh, H. Suga, *Termochim. Acta* 334 (1999) 89-96

J. Fierro, *Metal oxides Chemistry and applications*, Taylor & Francis group, (2006)

A. Fihri, R. Mahfouz, A. Shahrani, I. Taie, G. Alabedi, *Chem. Eng. Process* 107 (2016) 94-105

C. Flego, W. O'Neil, *Appl. Catal., A* 185 (1999) 137-152

V. Fomin, V. Glushakov, Y. Alexandrov, *Russian Chemical Reviews* 57 (1988) 1170-1190

Fuel regulations, consultado el 28/04/2017, www.dieselnet.com/standards/fuels.php

J. Gao, Y. Zhang, G. Jia, Z. Jiang, S. Wang, H. Lu, B. Song, *Chem. Commun* (2008) 332

J. García-Gutiérrez, I. Lozano, F. Hernández -Pérez, G. Laredo, F. Jimenez-Cruz, *Recent Pat. Chem. Eng* 5 (2012) 174-196

J. García-Gutiérrez, G. Fuentes, M. Hernández-Terán, P. García, F. Murrieta-Guevara, F. Jiménez-Cruz, *Appl. Catal., A* 334 (2008) 366-373

H. Gómez-Bernal, L. Cedeño-Caero, A. Gutierrez-Alejandre, *Catal. Today* 142 (2009) 227-233

H. Gómez-Bernal, L. Cedeño-Caero, *Int. J. Chem. React. Eng* 3 (2005) A28

O. González-García, L. Cedeño-Caero, *Catal. Today* 150 (2010) 237-243

X. Han, A. Wang, X. Wang, X. Li, Y. Wang, Y. Hu, *Catal. Commun* 42 (2013) 6-9

F. Hardcastle, I. Wachs, *J. Raman Spectrosc* 26 (1995) 397-405

M. **Harlin**, V. Niemi, A. Krause, *J. Catal* 195 (2000) 67-78

M. **Hayyan**, M. Ibrahim, A. Hayyan, I. AlNashef, A. Alakrach, M. Hashim, *Ind. Eng. Chem. Res* 55 (2015) 12263- 12269

J. **Horsley**, I. Wachs, J. Brown, G. Via, F. Hardcastle, *J. Phys. Chem* 91 (1987) 4014-4040

D. **Huang**, Y. Lu, Y. Wang, L. Yang, G. Lou, *Ind. Eng. Chem. Res* 47 (2008) 3870-3875

V. **Hulea**, A. Mauciuca, F. Fajula, E. Dumitriu, *Appl. Catal., A* 313 (2006) 200-207

M. **Ibrahim**, M. Hayyan, M. Hashim, A. Hayyan, *Renewable and Sustainable Energy R*, in press, (2017)

K. **Inzani**, M. Nematollahi, F. Vullum, T. Grande, T. Reenaas, S. Selbach, *Phys. Chem. Chem. Phys* 19 (2017) 9232-9245

A. **Ishihara**, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E. Qian, T. Kabe, *Appl. Catal., A* 279 (2005) 279-287

Z. **Ismagilov**, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F. Al-Shahrani, A. Hajji, O. Koseoglu, *Cat. Rev.-Sci. Eng* 53 (2011) 199-255

E. **Ito**, J. van Veen, *Catal. Today* 116 (2006) 446-460

N. **Jantaraksa**, P. Prasassarakich, P. Reubroycharoen, N. Hinchiranan, *Energy Convers. Manag* 95 (2015) 424-434

K. **Jeong**, T. Kim, J. Kim, H. Chae, C. Kim, Y. Park, S. Jeong, *Korean J. Chem. Eng* 30 (2013) 509-517

W. **Jiang**, W. Zhu, H. Li, J. Xiong, S. Xun, Z. Zhao, Q. Wang, *RCS Adv* 3 (2013) 2355-2361

Z. **Jiang**, H. Lu, Y. Zhang, C. Li, *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 707-715

K. **Kalyanasundaram**, J. Thomas, *J. Phys. Chem* 80 (1976) 1462-1473

D. **Kim**, M. Ostromecki, I. Wachs, *Catal. Lett* 33 (1995) 209-215

D. **Kim**, M. Ostromecki, I. Wachs, *J. Mol. Catal. A Chem* 106 (1996) 93-102

T. **Kim**, A. Burrows, C. Kiely, I. Wachs, *J. Catal* 246 (2007) 370-381

D. **Kim**, J. Chen, T. Yen, *J. Hazard. Mater* 163 (2009) 231-238

R. **Khurana**, S. Vaidya, M. Devi, A. Ganguli, *J. Colloid Interface Sci.* 352 (2010) 470-475

M. **Koranne**, J. Goodwin, G. Marcelin, *J. Catal* 148 (1994) 369-377

P. **Kulkarni**, C. Afonso, *Green Chem* 12 (2010) 1139- 1149

U. **Kurtan**, R. Topkaya, A. Baykal, M. Toprak, *Ceram. Int* 39 (2013) 6551-6558

G. **Leofanti**, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina, *Catal. Today* 34 (1997) 307-327

C. **Li**, Z. Jiang, J. Gao, Y. Yang, S. Wang, F. Tian, F. Sun, X. Sun, P. Ying, C. Han, *Chem. Eur. J* 10 (2004) 2277-2280

S. **Li**, J. Li, Q. Jin, Z. Yang, R. Zhang, R. Gao, J. Zhao, *J. Hazard. Mater.*, in press, (2017)

Y. **Li**, H. Gao, W. Li, J. Xing, H. Liu, *Bioresour. Technol* 100 (2009) 5092-5096

G. **Liu**, Z. Jin, X. Liu, T. Wang, Z. Liu, *J sol-gel Sci. Techn* 41 (2007) 49-55

W. **Lo**, H. Yang, G. Wei, *Green Chem* 5 (2003) 639-642

Z. **Long**, C. Yang, G. Zeng, L. Peng, C. Dai, *Fuel* 130 (2014) 19-24

H. **Lu**, J. Gao, Z. Jiang, F. Jing, Y. Yan, G. Wang, C. Li, *J. Catal* 239 (2006) 369-375

D. **Maciver**, H. Tobin, R. Barth, *J. Catal* 2 (1963) 485-497

M. **Maleki**, A. Beitollahi, M. Shokouhimehr, *Eur. J. Inorg. Chem* (2015) 2478-2485

E. **Mamedov**, V. Cortés-Corberán, *Appl. Catal., A* 127 (1995) 1-40

P. **Mangnus**, A. Bos, J. Moulijn, *J. Catal* 146 (1994) 437-448

E. **Martínez-García**, Desulfuración oxidativa en un proceso catalítico continuo, Undergraduate thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México, (2015)

F. **Massoth**, *Advances in Catalysis* 27 (1979) 265-310

S. **Matar**, L. Hatch, *Chemistry of petrochemical process*, Gulf professional publishing, (2001)

P. **Mello**, F. Duarte, M. Nunes, M. Alencar, E. Moreira, M. Korn, L. Dressler, E. Flores, *Ultrason. Sonochem* 16 (2009) 732

B. **Mitra**, I. Wachs, G. Deo, *J. Catal* 240 (2006) 151-159

F. **Mjalli**, O. Ahmed, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I. AlNashef, *Rev. Chem. Eng* 30 (2014) 337-378

W. **Mokhtar**, W. Bakar, R. Ali, A. Kadir, *Clean Techn. Environ. Policy* 17 (2015) 1487-1497

W. **Mokhtar**, W. Bakar, R. Ali, A. Kadir, *Arabian Journal of Chemistry*, in press, (2017)

C. **Morterra**, G. Magnacca, *Catal. Today* 27 (1996) 497-532

S. **Murata**, K. Kidena, M. Nomura, *Energy Fuels* 18 (2004) 116-121

- Y. **Nishimura**, Development of catalytic cracking process and catalysts, American scientific publishers, (2017)
- NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005**, SEMARNAT-SENER-SCFI, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental, última actualización 2008
- E. **Ogata**, Y. Kamiya, N. Ohta, J. Catal 29 (1973) 296-307
- L. **Oliveira**, N. Costa, J. Pliego, A. Silvia, P. Souza, P. Patricio, Appl. Catal., B 147 (2014) 43-48
- OPEC**, World Oil Outlook, Viena: Organisation of petroleum Exporting Countries, (2011)
- M. **Ostromecki**, L. Burcham, I. Wachs, N. Ramani, J. Ekerdt, J. Mol. Catal. A Chem 132 (1998)_a 43-57
- M. **Ostromecki**, L. Burcham, I. Wachs, J. Mol. Catal. A Chem 132 (1998)_b 59-71
- S. **Otsuki**, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, Energy Fuels 14 (2000) 1232-1239
- D. **Pavia**, G. Lampman, G. Kriz, J. Vyvyan, Introduction to spectroscopy, Cengage learning, (2015)
- B. **Pawelec**, R. Navarro, J. Campos-Martin, J. Fierro, Catal. Sci. Technol 1 (2011) 23-42
- E. **Pretsch**, P. Bühlmann, C. Affolter, Structure determination of organic compounds, Springer, (2000)
- E. **Rafiee**, S. Sahraei, G. Moradi, Pet. Sci 13 (2016) 760-769
- J. **Ramírez**, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Catal 170 (1997) 108-122
- L. **Ramírez-Verdusco**, J. De los Reyes, E. Torres-García, Ind. Eng. Chem. Res 47 (2008) 5353-5361
- E. **Reddy**, R. Varma, J. Catal 221 (2004) 93-101
- M. **Rezvani**, M. Oveisi, M. Asli, J. Mol. Catal. A: Chem 410 (2015) 121-132
- S. **Ribeiro**, D. Juliao, L. Cunha-Silva, V. Domingues, R. Valenca, J. Ribeiro, B. Castro, S. Balula, Fuel, 166 (2016) 268-275
- L. **Riekerti**, J. Zhou, J. Catal 137 (1992) 437-452
- P. **Robinson**, G. Dolbear, Hydrotreating and hydrocracking: fundamentals, Springer, (2006)
- E. **Ross-Medgaarden**, I. Wachs, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 15089-15099
- B. **Saikia**, K. Khound, B. Baruah, Energy Convers. Manag 81 (2014) 298-305

L. **Salvati**, L. Makovsky, J. Stencel, F. Brown, D. Hercules, J. Phys. Chem 85 (1981) 3700-3707

C. **Sanchez**, J. Livage, J. Raman Spectrosc 12 (1982) 68-72

R. **Sánchez-Delgado**, J. Mol. Catal 86 (1994) 287-307

P. **Schneider**, P. Hudec, O. Solcova, Microporous Mesoporous Mater 115 (2008) 491-496

Y. **Segura**, N. López, J. Pérez-Ramírez, J. Catal 247 (2007) 383-386

A. **Sharipov**, V. Nigmatullin, Petrol. Chem 45 (2005) 371-377

T. **Silva**, S. Paixao, A. Teixeira, J. Roseiro, L. Alves, J. Chem. Technol. Biotechnol 88 (2013) 919-923

R. **Singh**, D. Kunzru, S. Sivakumar, Appl. Catal., B 185 (2016) 163-173

J. **Smith**, Chemical engineering kinetics, Mcgraw-hill, (1990)

C. **Song**, Catal. Today 86 (2003) 211-263

V. **Srivastava**, RCS Adv 2 (2012) 759-783

A. **Stanislaus**, A. Marafi, M. Rana, Catal. Today 153 (2010) 1-68

M. **Te**, C. Frairbridge, Z. Ring, Appl. Catal., A (2001) 267-280

R. **Thomas**, V. de Beer, J. Moulijn, Bull. Soc. Chim. Belg 90 (1981) 1349-1357

L. **Tolentino-Navarro**, R. Reyes-Santiago, L. Cedeño-Caero, Superficies y Vacío 28 (2015) 102-107

A. **Turek**, I. Wachs, E. DeCanio, J. Phys. Chem 96 (1992) 5000

D. **Vermaire**, P. van Berge, J. Catal 116 (1989) 309-317

M. **Vuurman**, I. Wachs, J. Phys. Chem 96 (1992) 5008-5016

M. **Vuurman**, D. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, I. Wachs, J. Chem. Soc., Faraday Trans 92 (1996) 3259-3265

I. **Wachs**, J. Chem. Soc., Dalton Trans 42 (2013) 11762-11769

I. **Wachs**, C. Roberts, Chem. Soc. Rev 39 (2010) 5002-5017

I. **Wachs**, T. Kim, E. Ross-Medgaarden, Catal. Today 116 (2006) 162-168

I. **Wachs**, Y. Chen, J. Jehng, L. Briand, T. Tanaka, Catal. Today 78 (2003) 13-24

I. **Wachs**, Catal. Today 27 (1996) 437-455

B. **Weckhuysen**, D. Keller, Catal. Today 78 (2003) 25-46

B. Weckhuysen, J. Jehng, I. Wachs, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7382-7387

World Energy Outlook, France: International Energy Agency, (2014)

World Energy Outlook, France: International Energy Agency, (2016)

Z. Wu, H. Kim, P. Stair, S. Rugmini, S. Jackson, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2793-2800

J. Xiao, L. Wu, Y. Wu, B. Liu, L. Dai, Z. Li, Q. Xia, H. Xi, Appl. Energy 113 (2014) 78-85

J. Xiong, W. Zhu, W. Ding, L. Yang, M. Zhang, W. Jiang, Z. Zhao, H. Li, RCS Adv 5 (2015) 16847-16855

M. Xu, H. Liu, S. Ji, C. Li, Chin. J. Chem. Eng 22 (2014) 888-897

S. Yorulmaz, A. Atimtay, Fuel Process. Technol 90 (2009) 939-946

P. Yuan, C. Cui, W. Han, X. Bao, Appl. Catal., A 524 (2016) 115-125

M. Zhang, J. Fan, K. Chi, A. Duan, Z. Zhao, X. Meng, H. Zhang, Fuel Process. Technol 156 (2017) 446-453

M. Zhang, W. Zhu, S. Xun, H. Li, Q. Gu, Z. Zhao, Q. Wang, Chem. Eng. J 220 (2013) 328-336

D. Zhao, M. Sun, Petrol. Sci. Technol 27 (2009) 1943-1950

H. Zhao, G. Baker, Front. Chem. Sci. Eng 9 (2015) 262-279

W. Zhu, G. Zhu, H. Li, Y. Chao, Y. Chang, G. Chen, C. Han, J. Mol. Catal. A Chem 347 (2011) 8-14

W. Zhu, G. Zhu, H. Li, Y. Chao, M. Zhang, D. Du, Q. Wang, Z. Zhao, Fuel Process. Technol 106 (2013) 70-76

Información Adicional

Coefficientes de determinación R^2

Con el fin de mostrar la calidad con la que las constantes cinéticas de pseudo-primer orden describen el comportamiento de los catalizadores durante las pruebas de reacción a 2 fases, se muestran en la tabla A.1 los coeficientes de determinación R^2 calculados para los ajustes lineales, de los cuales, se obtuvieron las constantes cinéticas.

Catalizador	K_{DBT} (1/min)	R^2	K_{4-MDBT} (1/min)	R^2	$K_{4,6-DMDBT}$ (1/min)	R^2
W13	0.0438	0.974	0.0219	0.961	0.013	0.946
W13W4	0.0801	0.996	0.0519	0.994	0.0379	0.991
W10W8	0.0644	0.991	0.0441	0.984	0.0274	0.973
W13W12	0.0363	0.959	0.0181	0.953	0.0095	0.947
W13C0.5	0.0054	0.968	0.0025	0.961	0.0012	0.930
W13C2.5	0.0035	0.918	0.0013	0.897	0.0006	0.951
W13C5	0.0029	0.942	0.0013	0.951	0.0007	0.939
W13C9.5	0.0021	0.936	0.0016	0.922	0.0008	0.913
W13C0.5N	0.0167	0.959	0.0074	0.953	0.0036	0.953
W13C5N	0.0078	0.968	0.0032	0.963	0.0015	0.931
W13C9.5N	0.0079	0.946	0.0037	0.949	0.002	0.926
W13V1	0.0796	0.961	0.0370	0.934	0.0259	0.955
W13V2	0.1059	0.992	0.0464	0.982	0.0341	0.993
W13W4V1	0.1377	0.976	0.0492	0.981	0.0397	0.990
W13W4V2	0.0670	0.985	0.0428	0.977	0.0346	0.994
W13R	0.0757	0.991	0.0521	0.960	0.0319	0.906
W13W4R	0.0786	0.989	0.0522	0.963	0.0302	0.924
W13W8R	0.0801	0.993	0.0571	0.957	0.0335	0.913
W13W12R	0.0805	0.989	0.0527	0.965	0.0329	0.917
W13V1R	0.0868	0.987	0.0492	0.982	0.0267	0.968
W13W4V1R	0.0994	0.943	0.0485	0.982	0.0323	0.972
W13W4V2R	0.0507	0.986	0.0431	0.961	0.0285	0.925