



**Universidad Autónoma  
Metropolitana**  
Unidad Iztapalapa  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**OXIDACIÓN DE DIBENZOTIOFENO CON  
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO: ESTUDIO  
CINÉTICO EN UN SISTEMA HETEROGÉNEO  
SÓLIDO-LÍQUIDO-LÍQUIDO  
QUE PRESENTA  
LUIS FELIPE RAMÍREZ VERDUZCO  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

Asesores:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia  
Dr. José Antonio Muñoz Arroyo

México, D.F.

2008

EXPERIMENTAL PROCEDURE  
FOR THE DETERMINATION OF  
THE RATE OF REACTION OF  
PERMANGANATE IONS WITH  
OXALIC ACID IN AQUEOUS  
SOLUTION AT VARIOUS  
TEMPERATURES

Author's Name  
Faculty of Science  
University of Alberta

March 1964

---

# Agradecimientos

---

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo otorgado con una beca de tiempo completo para realizar el presente trabajo de investigación.

A la Universidad Autónoma Metropolitana por las facilidades prestadas para la elaboración del trabajo experimental.

Al Dr. José Antonio de los Reyes Heredia por su pertinente asesoría en la conducción y desarrollo de esta Tesis.

Al Dr. José Antonio Muñoz Arroyo por sus consejos, palabras de ánimo e invaluable asesoría en el desarrollo del modelo cinético.

Al M.C. Florentino Rafael Murrieta Guevara por impulsarme a concluir con este reto.

Al Dr. Enelio Torres García por su colaboración en la caracterización de los catalizadores.

A mí querida familia por el apoyo incondicional.

Y finalmente a los compañeros de la UAM-Iztapalapa:

A C. L. Agustín Pantoja García. Fueron divertidos esos coloquios que tuvimos para resolver los problemas de mecánica de fluidos y transferencia de masa.

A Alejandro Montesinos Castellanos, Jorge Noé Díaz de León, Oscar Germán Olvera Olmedo y José Emmanuel Limón Torres (conocidos en el bajo mundo como los Pejes). Se van a extrañar los gratos partidos de Ajedrez.

---

## Dedicatoria

---

*A mi esposa Raquel Patricia Guerrero Gutiérrez*

*A mi madre María Enriqueta Verduzco Merino*

*A mi hermano Jorge Antonio Ramírez Verduzco*

---

# Contenido

---

<b>Nomenclatura.....</b>	<b>ix</b>
<b>Figuras.....</b>	<b>xii</b>
<b>Tablas.....</b>	<b>xviii</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>xxii</b>
<b>CAPÍTULO I. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Referencias.....	5
<b>CAPÍTULO II. Generalidades.....</b>	<b>6</b>
2.1 Introducción.....	6
2.2 Proceso oxidación-extracción (O-E).....	6
2.2.1 Proceso CED de Petro Star Inc.....	7
2.2.2 Proceso ASR-2 de UNIPURE-Texaco.....	7
2.2.3 Proceso SulphCo.....	7
2.2.4 Proceso ODS de Lyondell.....	8
2.2.5 Proceso UOP-Eni de UOP-LLC y EniTecnologie.....	8
2.3 DBT como molécula modelo.....	10
2.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agente oxidante.....	10
2.5 WO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> y WO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> como catalizadores.....	14
2.5.1 Óxido de tungsteno.....	14
2.5.2 Óxido de circonio o circonia (ZrO <sub>2</sub> ).....	15
2.5.3 Óxido de aluminio o alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	16
2.5.4 WO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	18
2.5.5 WO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20
2.6 Conclusiones.....	22
2.7 Referencias.....	23
<b>CAPÍTULO III. Planteamiento del Problema.....</b>	<b>25</b>
3.1 Revisión Bibliográfica.....	25

3.1.1 Oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la presencia de catalizadores homogéneos.....	25
3.1.2 Oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la presencia de catalizadores heterogéneos.....	32
3.1.3 Energía de activación y pseudo-orden de reacción en la oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	38
3.1.4 Conclusiones.....	39
3.2 Objetivos.....	40
3.2.1 Objetivo General.....	40
3.2.2 Objetivos Particulares.....	40
3.2.3 Justificación.....	40
3.2.4 Hipótesis.....	41
3.3 Referencias.....	41
<b>CAPÍTULO IV. Metodología Experimental.....</b>	<b>43</b>
4.1 Introducción.....	43
4.2 Plan de actividades experimentales.....	43
4.3 Síntesis de los catalizadores.....	44
4.4 Caracterización de los catalizadores.....	46
4.4.1 Fisisorción de nitrógeno.....	46
4.4.2 Difracción de rayos-X.....	48
4.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) en la región del ultravioleta-visible.....	49
4.4.4 Espectroscopia Raman.....	50
4.5 Extracción.....	50
4.6 Reacción de oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	50
4.6.1 Materiales utilizados.....	51
4.6.2 Cuantificación de la concentración de reactivos y productos por cromatografía de gases.....	52
4.6.3 Diseño y construcción del reactor por lotes experimental..	53
4.6.4 Procedimiento experimental para determinar la velocidad de oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	55
4.6.5 Proceso de transferencia de masa durante la oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	58
4.6.6 Efecto de la masa de catalizador sobre la velocidad de reacción.....	59
4.6.7 Efecto del tamaño de la partícula catalítica sobre la velocidad de reacción.....	60
4.6.8 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción..	64
4.7 Reacción de descomposición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	64
4.8 Condiciones de operación.....	65
4.9 Referencias.....	65

<b>CAPÍTULO V. Caracterización de los Catalizadores.....</b>	<b>67</b>
5.1 Introducción.....	67
5.2 Fisisorción de nitrógeno.....	67
5.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	70
5.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) en la región del ultravioleta-visible (UV-vis).....	72
5.5 Espectroscopia Raman.....	83
5.6 Conclusiones.....	86
5.7 Referencias.....	87
<b>CAPÍTULO VI. Condiciones de Reacción.....</b>	<b>89</b>
6.1 Introducción.....	89
6.2 Selección de los disolventes tanto polar como no-polar.....	89
6.2.1 Extracción.....	90
6.2.2 Oxidación-extracción con y sin catalizador.....	93
6.3 Selección del catalizador.....	104
6.3.1 Propiedades texturales del catalizador.....	104
6.3.2 Costo del catalizador.....	105
6.3.3 Influencia del catalizador en la descomposición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ..	105
6.3.4 Influencia del catalizador en la oxidación de DBT.....	107
6.4 Efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de reacción.....	108
6.5 Efecto de la masa de catalizador sobre la velocidad de reacción.....	109
6.6 Efecto del tamaño de la partícula catalítica sobre la velocidad de reacción.....	110
6.7 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.....	114
6.8 Conclusiones.....	115
6.9 Referencias.....	116
<b>CAPÍTULO VII. Cinética de Reacción para la Oxidación de DBT.....</b>	<b>117</b>
7.1 Introducción.....	117
7.2 Modelos cinéticos LHHW, ER y MVK.....	117
7.3 Estrategia para la construcción del modelo cinético.....	119
7.4 Planteamiento y simplificación de los modelos cinéticos.....	120
7.4.1 Modelo LHHW .....	123
7.4.2 Modelo ER.....	126
7.4.2.1 Modelo ER-ADS-DBT.....	127
7.4.2.2 Modelo ER-ADS-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	128
7.4.3 Modelo MVK (Redox).....	130
7.5 Simplificación de los modelos cinéticos.....	132
7.5.1 Simplificación de las expresiones de velocidad por	

consideraciones del equilibrio químico.....	132
7.5.2 Simplificación de las expresiones de velocidad debido a la cantidad del intermediario formado.....	134
7.6 Discriminación de los modelos cinéticos.....	135
7.7 Estimación de parámetros.....	140
7.8 Validación del modelo cinético.....	147
7.9 Energía de activación y factor pre-exponencial del modelo ER-ADS-DBT.....	154
7.10 Comparación con resultados publicados recientemente en la literatura.....	156
7.11 Conclusiones.....	156
7.12 Referencias.....	157
<b>CAPÍTULO VIII. Mecanismo de Reacción Propuesto</b> .....	<b>158</b>
8.1 Introducción.....	158
8.2 Propuesta de mecanismo de reacción para la oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en presencia de un catalizador WO <sub>x</sub> -Soporte.....	158
8.3 Referencias.....	165
<b>CAPÍTULO IX. Conclusiones Generales</b> .....	<b>166</b>
<b>APÉNDICE A. Propiedades Geométricas y Electrónicas del DBT y DBTO<sub>2</sub></b> .....	<b>168</b>
A.1 Determinaciones cuánticas.....	168
A.2 Referencia.....	168
<b>APÉNDICE B. Preparación de Catalizadores</b> .....	<b>169</b>
B.1 Catalizadores WZr-1 y WZr-2.....	169
B.2 Catalizador WAl.....	170
<b>APÉNDICE C. Cromatografía: Curvas de Calibración</b> .....	<b>172</b>
<b>APÉNDICE D. Incertidumbre y Propagación de Errores</b> .....	<b>175</b>
<b>APÉNDICE E. Transferencia de Masa</b> .....	<b>177</b>
E.1 Expresiones de velocidad de transferencia de masa.....	177
E.2 Correlaciones empíricas para los coeficientes de transporte.....	179
E.3 Referencias.....	183



<b>APÉNDICE F. Métodos de Caracterización.....</b>	<b>184</b>
F.1 Fisisorción de nitrógeno.....	184
F.2 Difracción de rayos-X (DRX).....	185
F.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) en la región UV- visible (UV-vis).....	186
F.4 Espectroscopia Raman.....	187
F.5 Referencias.....	188
<b>APÉNDICE G. Disolvente Modelo Representativo del Diesel.....</b>	<b>189</b>
G.1 Metodología para la selección del disolvente no-polar.....	189
G.2 Referencia.....	191
<b>APÉNDICE H. Equilibrio Termodinámico.....</b>	<b>192</b>
H.1 Energía libre de formación.....	192
H.2 Entalpía de formación.....	193
H.3 Entropía de formación.....	193
H.4 Referencias.....	196
<b>APÉNDICE I. Estadística.....</b>	<b>197</b>
I.1 Distribución t de student.....	197
I.2 Matriz de covarianza.....	198
I.3 Diagramas de paridad.....	200
I.4 Referencia.....	203
<b>APÉNDICE J. Datos Experimentales de las Reacciones Químicas.....</b>	<b>204</b>
J.1 Reacciones con variación de la concentración inicial de DBT.....	204
J.2 Reacciones con variación de la concentración inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	210
J.3 Reacciones con variación de la concentración inicial de DBTO <sub>2</sub> .....	214
J.4 Cantidad de catalizador utilizada en las reacciones.....	215
<b>APÉNDICE K. Propiedades de Transporte.....</b>	<b>216</b>
K.1 Coeficiente de difusión binario.....	216
K.2 Difusividad efectiva.....	218
K.3 Referencias.....	219

<b>APÉNDICE L. Propiedades Termodinámicas.....</b>	<b>220</b>
L.1 Viscosidad de n-C <sub>16</sub> y GBL.....	220
L.2 Propiedades críticas de n-C <sub>16</sub> , GBL, DBT y DBTO <sub>2</sub> .....	221
L.3 Factor acéntrico.....	223
L.4 Volumen molar de n-C <sub>16</sub> , GBL, DBT, DBTO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	223
L.5 Calorimetría.....	227
L.6 Equilibrio sólido-líquido para los sistemas binarios: n-C <sub>16</sub> +DBT y GBL+DBT.....	230
L.7 Referencias.....	234

# Nomenclatura

Símbolo	Variable	Unidades (SI)
$\phi$	Modulo de Thiele	
$\eta$	Factor de efectividad	
$\alpha$	Coefficiente de absorción	
$\lambda$	Longitud de onda	m
$\kappa$	Área cubierta por una molécula de absorbato	m <sup>2</sup>
$\Psi$	Exponente de absorción del fotón	
$\nu$	Frecuencia Raman	cm <sup>-1</sup>
$\rho$	Densidad	kg·m <sup>-3</sup>
$\omega$	Factor acéntrico	
$\eta^*$	Viscosidad dinámica	Pa·s
$\varphi_C$	Factor de forma de la partícula catalítica	
$\omega$	Velocidad de agitación	rpm
$\Delta H_{\text{fusión}}$	Entalpía de fusión	J·mol <sup>-1</sup>
$\Delta S_{\text{fusión}}$	Entropía de fusión	J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
$\Omega$	Velocidad angular	rad·s <sup>-1</sup>
AFT	Ácido fosfotúngstico	
BT	1-Benzotiofeno	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	Sulfolano	
C <sub>M</sub>	Parámetro de Mears	
C <sub>p, líquido</sub>	Capacidad calorífica del líquido	J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
C <sub>p, sólido</sub>	Capacidad calorífica del sólido	J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
C <sub>W</sub>	Parámetro de Weisz	
D <sub>12</sub> <sup>o</sup>	Coefficiente de difusión binario	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
DBT	Dibenzotiofeno	
DBTO	Dibenzotiofeno sulfóxido	
DBTO <sub>2</sub>	Dibenzotiofeno sulfona	
DDP	Distribución del diámetro de poro	
D <sub>ef</sub>	Difusividad efectiva	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
d <sub>l</sub>	Diámetro de la propela	m
D <sub>p</sub>	Diámetro de poro promedio	m
d <sub>p</sub>	Diámetro de la partícula	m
DP	Disolvente polar	
DRX	Difracción de rayos-X	
DS	Difenil-sulfuro	
E <sub>o</sub>	Energía de absorción de borde	eV
ER	Eley-Rideal	
ERD	Espectroscopia de reflectancia difusa	

EtOH	Etanol	
F(R <sub>∞</sub> )	Función de Kubelka-Munk	
GBL	γ-Butirolactona	
H <sub>2</sub> O	Agua	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno	
HDS	Hidrodeshidrosulfuración	
HT	Hidrotalcita	
k <sub>LS</sub>	Coefficiente de transferencia de masa líquido-sólido	m·s <sup>-1</sup>
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	
MeCN	Acetonitrilo	
MeOH	Metanol	
MFS	Metil-fenil-sulfuro	
MgO	Óxido de magnesio	
MM	Masa molecular	kg·mol <sup>-1</sup>
MTA	Metatungstato de amonio	
MVK	Mars-van Krevelen	
n-C <sub>14</sub>	n-Tetradecano	
n-C <sub>16</sub>	n-Hexadecano	
N <sub>p</sub>	Número de potencia para la agitación	
O <sub>2</sub>	Oxígeno	
OCO	Oxicloruro de circonio octahidratado	
ODS	Oxidative Desulfurization	
O-E	Proceso de oxidación-extracción	
OHC	Oxihidróxido de circonio=ZrO <sub>2x</sub> (OH) <sub>2x</sub>	
P	Presión de equilibrio del adsorbato	Pa
p <sup>sat</sup>	Presión de vapor	Pa
P <sub>c</sub>	Presión crítica	Pa
P <sub>d,L</sub>	Potencia de disipación	W·kg <sup>-1</sup>
P <sub>o</sub>	Presión de saturación del adsorbato	Pa
ppm	Partes por millón	
Q	Cantidad de catalizador por volumen de reacción	kg·m <sup>-3</sup>
R	Radio de la partícula catalítica	m
Re	Número de Reynolds	
r <sub>K</sub>	Radio de poro definido por Kelvin	m
r <sub>p</sub>	Radio de poro promedio	m
S	Coefficiente de dispersión	
Sc	Número de Schmidt	
S <sub>g</sub>	Área específica del sólido	m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>
Sh	Número de Sherwood	
T	Temperatura	K
TAML	Ligando tetraamidomacrocíclico	
TBHP	tert-Butil-hidroperóxido	
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica	K
TF	Tiofenol	

$T_{fus}$	Temperatura de fusión	K
Ti-beta	Catalizador (Zeolita tipo beta)	
Ti-HMS	Catalizador (Silica mesoporosa hexagonal)	
TS	Tungstato de sodio	
TS-1	Catalizador (Silicalita de aluminio-titanio libre de sodio)	
U	Relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el dibenzotiofeno	$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
UV-vis	Ultravioleta-visible	
$V_c$	Volumen crítico	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$V_L$	Volumen total de reacción	$\text{m}^3$
$V_m$	Volumen de la monocapa	$\text{m}^3$
$V_M$	Volumen molar de líquido	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$V_p$	Volumen de poro	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
W	Tungsteno	
WAl	Óxido de tungsteno soportado en alúmina ( $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	
$\text{WO}_3$	Trióxido de tungsteno	
$\text{WO}_x$	Especies de óxido de tungsteno	
WZr-1	Óxido de tungsteno soportado en circonia ( $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ ), calcinado a 773 K	
WZr-2	Óxido de tungsteno soportado en circonia ( $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ ), calcinado a 1073 K	
$X_{DBT}$	Conversión de dibenzotiofeno	
$x_i$	Fración molar del componente i	
$Z_c$	Factor de compresibilidad crítico	

<b>Figura 1.1</b> Condiciones de operación típicas para los procesos de desulfuración.....	2
<b>Figura 1.2</b> Esquema de reacción para la oxidación de diferentes compuestos heterocíclicos azufrados con peróxido de hidrógeno como agente oxidante.....	3
<b>Figura 2.1</b> Molécula de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	11
<b>Figura 2.2</b> Reacción de dismutación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	11
<b>Figura 2.3</b> Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a partir de 2-etilantiquinol.....	12
<b>Figura 2.4</b> Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por el método de oxidación electrolítica.....	12
<b>Figura 2.5</b> Química redox de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en solución acuosa.....	12
<b>Figura 2.6.</b> Temperaturas de transición de fase entre las estructuras estables de la circonia.....	15
<b>Figura 2.7</b> Diagrama de fases para la transición de la estructura monoclinica-tetragonal de la circonia.....	15
<b>Figura 2.8</b> Secuencia de descomposición de los hidróxidos de aluminio y fases estables de la alúmina.....	17
<b>Figura 2.9</b> Estructura espinela de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	17
<b>Figura 2.10</b> Estructuras propuestas por Barton y col., 1999 para el catalizador WO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> con diferentes densidades superficiales. (a) densidad baja; (b) densidad intermedia y (c) densidad alta.....	18
<b>Figura 2.11</b> Especies predominantes de tungsteno como función del pH y del porcentaje de especies W <sup>IV</sup> de acuerdo con Wesolowski y col., 1984..	20
<b>Figura 2.12</b> Modelo que representa la interacción entre las especies de tungsteno y la alúmina propuesto por Ng y col., 1976.....	20
<b>Figura 2.13.</b> Tipo de interacción entre las especies de tungsteno y la superficie de alúmina propuestas por Karakonstanties y col., 1996.....	21
<b>Figura 2.14</b> Transformaciones de las especies por efecto del calentamiento propuestas por Karakonstanties y col., 1996 .....	22
<b>Figura 3.1</b> Mecanismo propuesto para la oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la presencia de un ácido orgánico como catalizador.....	26
<b>Figura 3.2</b> Estequiometría global de la reacción de oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	28
<b>Figura 3.3</b> Mecanismo general para la oxidación de sulfuros con perácidos.....	28
<b>Figura 3.4</b> Estructura Keggin de un polioxometalato. (a) modelo atómico, (b) modelo poliédrico.....	30
<b>Figura 3.5</b> Representación de la familia de catalizadores Fe-TAML.....	31

<b>Figura 3.6</b> Mecanismo propuesto por Dumitriu y col., 2001 para la oxidación de DBT vía la interacción con el ácido peroxicarboximídico.....	34
<b>Figura 3.7</b> Mecanismo propuesto por García-Gutiérrez y col., para la oxidación de compuestos organoazufrados con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la presencia del catalizador Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	37
<b>Figura 4.1</b> Estructura del 5 % fenil - 95 % metilpolisiloxano.....	52
<b>Figura 4.2</b> Diseño del reactor Robinson-Mahoney. 1. Puerto para el sensor de temperatura; 2. Sensor de temperatura; 3. Cuerpo del reactor con baffles; 4. Termómetro; 5. Olivas; 6. Mangueras; 7. Baño recirculador; 8. Tapa superior del reactor; 9. Junta hembra 24/40; 10. Junta hembra 19/22; 11. Tubo roscado de 1 cm de diámetro; 12. Agitador mecánico con propelas.....	54
<b>Figura 4.3</b> Trayectoria del líquido en el interior del reactor Robinson-Mahoney durante la agitación.....	55
<b>Figura 4.4</b> Procedimiento experimental para la determinación de la velocidad de reacción en la oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	56
<b>Figura 4.5</b> Esquema de transferencia de masa del DBT y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durante el proceso de oxidación-extracción en un sistema de tres fases S-L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub>	59
<b>Figura 4.6</b> Factor de efectividad como función del modulo de Thiele. Zona 1⇒Domina la reacción intrínseca, Zona 2⇒No hay un claro dominio entre reacción y difusión, Zona 3⇒Domina la difusión intrapartícula.....	62
<b>Figura 4.7</b> Dispositivo experimental para cuantificar la descomposición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por medio de la producción de oxígeno. 1. Reactor; 2. Parrilla de agitación; 3. Manómetro en U; 4. Baño recirculador; 5. Mangueras; 6. Termómetro; 7. Válvula de desfogue.....	64
<b>Figura 5.1</b> Isotermas de adsorción-desorción para WZr-1 y WZr-2.....	68
<b>Figura 5.2</b> Isotermas de adsorción-desorción para Al y WAl.....	68
<b>Figura 5.3</b> Distribución del tamaño de poro.....	69
<b>Figura 5.4</b> Patrones de difracción de rayos-X para el catalizador WZr-2. (a) Antes y (b) Después de la reacción de oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ....	70
<b>Figura 5.5</b> Patrones de difracción de rayos-X de las muestras WAl y WZr-1. (a) WAl antes de la reacción, (b) WAl después de la reacción, (c) WZr-1 antes de la reacción, (d) WZr-1 después de la reacción.....	72
<b>Figura 5.6</b> Muestras estándar. A = TS; B = MTA; C = WO <sub>3</sub> . (a) Resultados de reflectancia difusa de las muestras estándar; (b) Función de Kubelka-Munk versus la longitud de onda para las muestras estándar.	73
<b>Figura 5.7</b> Muestras relacionadas a la circonia como soporte. D = OHC; E = ZrO <sub>2</sub> ; F = WZr-1; G = WZr-2. (a) Resultados de reflectancia difusa de las muestras relacionadas con la circonia, (b) Función de Kubelka-Munk versus la longitud de onda.....	75
<b>Figura 5.8</b> Muestras relacionadas a la alúmina como soporte. H = Al; I = WAl (2.1 átomos de W·nm <sup>-2</sup> ); J = WAl (2.8 átomos de W·nm <sup>-2</sup> ). (a) Resultados de reflectancia difusa de las muestras relacionadas con la alúmina, (b) Función de Kubelka-Munk versus la longitud de onda.....	76

<b>Figura 5.9</b> Determinación de la energía de absorción de borde para las muestras de referencia. A = WO <sub>3</sub> monoclinico (E <sub>o</sub> = 2.65 eV); B = MTA (E <sub>o</sub> = 3.35 eV); C = TS (E <sub>o</sub> = 4.92 eV).....	77
<b>Figura 5.10</b> Número de próximos vecinos en función de la energía de borde. N <sub>W</sub> = 6 para WO <sub>3</sub> , N <sub>W</sub> = 4 para MTA y N <sub>W</sub> = 0 para TS.....	78
<b>Figura 5.11</b> Determinación de la energía de borde para las muestras relacionadas con la circonia como soporte. A = WO <sub>3</sub> (E <sub>o</sub> = 2.65 eV); B = WZr-2 (E <sub>o,1</sub> = 3.35 eV, E <sub>o,2</sub> = 3.12 eV); C = WZr-1 (E <sub>o</sub> = 3.59 eV); D = ZrO <sub>2</sub> (E <sub>o</sub> = 5.08 eV); E = WO <sub>2x</sub> (OH) <sub>2x</sub> (E <sub>o</sub> = 5.00 eV).....	79
<b>Figura 5.12</b> Determinación de la energía de borde para las muestras relacionadas con la alúmina como soporte. A = WO <sub>3</sub> (E <sub>o</sub> = 2.65 eV); B = WAl, 2.8 átomos de W·nm <sup>-2</sup> (E <sub>o</sub> = 3.65 eV); C = WAl, 2.1 átomos de W·nm <sup>-2</sup> (E <sub>o</sub> = 3.85 eV); D = Al.....	80
<b>Figura 5.13</b> Número de próximos vecinos presentes en los catalizadores empleados en este trabajo.....	81
<b>Figura 5.14</b> Modelos de las especies monoméricas y diméricas para los diferentes tipos de mono y politungstatos soportados en la circonia. Especies bidentadas = Ia, Ic, Id, Ilc y Ild; especies monodentadas = Ib, le, Ilb y Ile; especies con coordinación tetraédrica = Ia, Ib y Ilb; especies con coordinación octaédrica = Ic, Id, le, Ilc, Ild y Ile; especies monoméricas = Ia, Ib, Ic, Id y le; especies diméricas = Ilb, Ilc, Ild y Ile.....	82
<b>Figura 5.15</b> Especie monomérica y dimérica con coordinación tetraédrica del catalizador WAl.....	82
<b>Figura 5.16</b> Espectros Raman de la muestra WZr-2. (a) Antes de reacción, (b) Después de una hora de reacción, (c) Después de tres horas de reacción.....	83
<b>Figura 5.17</b> Espectros Raman de la muestra WZr-2. (a) Antes de la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y (b) Después de la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	85
<b>Figura 5.18</b> Espectros Raman de la muestra WZr-1. (a) Antes de la reacción y (b) Después de la reacción.....	85
<b>Figura 5.19</b> Espectros Raman de la muestra WAl. (a) Antes de la reacción y (b) Después de la reacción.....	86
<b>Figura 6.1</b> Capacidad de extracción de los disolventes como función de su polaridad. T = 303 K, C <sub>DBT, inicial</sub> = 3.6×10 <sup>-2</sup> kmol·m <sup>-3</sup> .....	91
<b>Figura 6.2</b> Solubilidad de DBT en MeCN y GBL.....	92
<b>Figura 6.3</b> Conversión de DBT. Condiciones de reacción: V <sub>n-C16</sub> = 7.5×10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> , V <sub>GBL</sub> = 7.5×10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> , C <sub>DBT, inicial</sub> = 3.6×10 <sup>-2</sup> kmol·m <sup>-3</sup> , T = 333 K, U = 16 mol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / mol DBT, Q = 0.5 kg·m <sup>-3</sup> (en el caso del experimento con catalizador).....	97
<b>Figura 6.4</b> Variación del número de moles de DBT y DBTO <sub>2</sub> como función del tiempo durante el proceso O-E en presencia del catalizador de WZr-2. Disolvente polar utilizado: (a) MeOH; (b) EtOH; (c) MeCN; (d) GBL. Condiciones de reacción: V <sub>n-C16</sub> = 7.5×10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> , V <sub>DP</sub> = 7.5×10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> , Q = 0.5 kg·m <sup>-3</sup> , U = 16 mol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / mol DBT, C <sub>DBT, inicial</sub> = 3.3×10 <sup>-2</sup> kmol·m <sup>-3</sup> , T = 333 K.....	100



<b>Figura 6.5</b> Efecto del disolvente en la conversión de DBT durante el proceso de O-E en la presencia del catalizador. Condiciones de reacción: $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $V_{DP} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , $C_{DBT, inicial} = 3.3 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ , $T = 333 \text{ K}$ , $U = 16 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$ .....	102
<b>Figura 6.6</b> Ajuste lineal del método integral para la determinación de la constante de velocidad aparente a 333 K asumiendo una reacción de pseudo-primer orden.....	103
<b>Figura 6.7</b> Gráfica de Arrhenius para la reacción de descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$ de tres diferentes catalizadores. Condiciones de reacción: $\omega = 1000 \text{ rpm}$ , $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , $C_{\text{H}_2\text{O}_2, inicial} = 5.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ .....	106
<b>Figura 6.8</b> Conversión de DBT como función del tiempo con diferentes catalizadores. Condiciones de reacción: $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ; $V_{GBL} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ; $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; $T = 333 \text{ K}$ ; $C_{DBT, inicial} = 4.6 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ; $U = 15 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$ .....	107
<b>Figura 6.9</b> Velocidad de reacción inicial como función de la velocidad de agitación. Condiciones de reacción: $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $V_{GBL} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , $T = 323 \text{ K}$ , $U = 11 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$ , $C_{DBT, inicial} = 4.7 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ .....	109
<b>Figura 6.10</b> Efecto de la masa de catalizador sobre la velocidad de reacción. Condiciones de reacción: $B = 1 \text{ m}^3 \text{ n-C}_{16} / \text{m}^3 \text{ GBL}$ ; $V_{total} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ; $U = 11 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$ ; $T=333 \text{ K}$ ; $C_{DBT, inicial} = 4.7 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ .....	110
<b>Figura 6.11</b> Velocidad de desaparición de DBT como función del tiempo a 333 K.....	111
<b>Figura 6.12</b> Curvas ajustadas con el método integral a 333 K.....	112
<b>Figura 6.13</b> Factor de efectividad versus modulo de Thiele.....	113
<b>Figura 6.14</b> Gráfica de Arrhenius para la reacción de oxidación de DBT con $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condiciones de reacción: $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $V_{GBL} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .....	115
<b>Figura 7.1</b> Esquemas de los modelos cinéticos Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) y Eley-Rideal (ER).....	118
<b>Figura 7.2</b> Estrategia para la construcción del modelo cinético.....	119
<b>Figura 7.3</b> Comparación de la velocidad de desaparición de DBT en reacciones homogéneas y heterogéneas a dos temperaturas.....	123
<b>Figura 7.4</b> Velocidad inicial vs concentración inicial para diferentes tipos de pasos controlantes de reacción. (a) Adsorción; (b) Desorción y (c) Reacción Superficial.....	136
<b>Figura 7.5</b> Velocidad de reacción inicial como función de la variación de la concentración inicial de DBT. Condiciones de reacción: $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $V_{GBL} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , $C_{\text{H}_2\text{O}_2, inicial} = 2.2815 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ .....	137
<b>Figura 7.6</b> Velocidad de reacción inicial como función de la variación de la concentración inicial de $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condiciones de reacción: $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $V_{GBL} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , $U = [0, 24] \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$ .....	139

<b>Figura 7.7</b> Velocidad de reacción iniciales como función de la variación de la concentración inicial de DBTO <sub>2</sub> . Condiciones de reacción: $V_{n-C_{16}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $V_{\text{GBL}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , $C_{\text{DBT, inicial}} = 0.0467 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ , $C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{ inicial}} = 0.5176 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ , $T = 323 \text{ K}$ .....	139
<b>Figura 7.8</b> Capacidad de predicción del modelo LHHW. Velocidad de reacción inicial como función de la concentración inicial de reactivos y productos. (a) Variación de la concentración inicial de DBT; (b) Variación de la concentración inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y (c) Variación de la concentración inicial de DBTO <sub>2</sub> .....	148
<b>Figura 7.9</b> Capacidad de predicción del modelo ER-ADS-DBT. Velocidad de reacción inicial como función de la concentración inicial de reactivos y productos. (a) Variación de la concentración inicial de DBT; (b) Variación de la concentración inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y (c) Variación de la concentración inicial de DBTO <sub>2</sub> .....	150
<b>Figura 7.10</b> Capacidad de predicción del modelo ER-ADS-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Velocidad de reacción inicial como función de la concentración inicial de reactivos y productos. (a) Variación de la concentración inicial de DBT; (b) Variación de la concentración inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y (c) Variación de la concentración inicial de DBTO <sub>2</sub> .....	152
<b>Figura 7.11</b> Capacidad de predicción del modelo MVK. Velocidad de reacción inicial como función de la concentración inicial de reactivos y productos. (a) Variación de la concentración inicial de DBT; (b) Variación de la concentración inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y (c) Variación de la concentración inicial de DBTO <sub>2</sub> .....	153
<b>Figura 8.1</b> Mecanismo de reacción para la oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la presencia de un catalizador heterogéneo. Propuesta No.1.....	162
<b>Figura 8.2</b> Mecanismo de reacción para la oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la presencia de un catalizador heterogéneo. Propuesta No.2.....	164
<b>Figura C.1</b> Curva de calibración cromatográfica para el sistema DBT+n-C <sub>16</sub> .....	173
<b>Figura C.2</b> Curva de calibración cromatográfica para el sistema DBT+GBL.....	173
<b>Figura C.3</b> Curva de calibración cromatográfica para el sistema DBTO <sub>2</sub> +GBL.....	174
<b>Figura F.1</b> Rayos-X reflejados por una serie de átomos que se encuentran en un plano de la red cristalina con interferencia constructiva en la dirección establecida por la ley de Bragg.....	185
<b>Figura I.1</b> Diagramas de paridad para el modelo LHHW. (a) 313 K, (b) 323 K, (c) 333 K y (d) 343 K.....	201
<b>Figura I.2</b> Diagramas de paridad para el modelo ER-ADS-DBT. (e) 313 K, (f) 323 K, (g) 333 K y (h) 343 K.....	201
<b>Figura I.3</b> Diagramas de paridad para el modelo ER-ADS-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (i) 313 K, (j) 323 K, (k) 333 K y (l) 343 K.....	202
<b>Figura I.4</b> Diagramas de paridad para el modelo MVK. (m) 313 K, (n) 323 K, (o) 333 K y (p) 343 K.....	203
<b>Figura L.1</b> Viscosidad como función de la temperatura.....	221

<b>Figura L.2</b> Volumen molar ( $V_m$ ) como función de la temperatura. Símbolos abiertos = valores de $V_m$ publicados en la literatura. Símbolos cerrados = valores de $V_m$ en el punto normal de fusión (izquierda) y ebullición (derecha).....	226
<b>Figura L.3</b> Capacidad calorífica del DBTO <sub>2</sub> como función de la temperatura.....	229
<b>Figura L.4</b> Equilibrio sólido-líquido de los sistemas binarios estudiados en este trabajo.....	231
<b>Figura L.5</b> Equilibrio sólido-líquido del sistema binario DBTO <sub>2</sub> (1)+GBL(2)	232

---

# Tablas

---

<b>Tabla 2.1</b> Procesos de desulfuración comerciales para diesel basados en la oxidación.....	9
<b>Tabla 2.2</b> Propiedades físicas y químicas del DBT.....	10
<b>Tabla 2.3</b> Potencial de oxidación de los agentes oxidantes más importantes.....	13
<b>Tabla 2.4</b> Propiedades termofísicas de la solución acuosa de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30 % peso.....	13
<b>Tabla 2.5</b> Características de los óxidos de tungsteno (WO <sub>3-x</sub> ).....	14
<b>Tabla 3.1</b> Densidad electrónica sobre el átomo de azufre y constante de velocidad para diferentes compuestos azufrados.....	29
<b>Tabla 4.1</b> Reactivos utilizados para la síntesis de catalizadores.....	44
<b>Tabla 4.2</b> Reactivos utilizados en las reacciones de oxidación.....	51
<b>Tabla 4.3</b> Condiciones de operación para el cromatógrafo de gases...	53
<b>Tabla 4.4</b> Tiempo de retención de los compuestos empleados.....	53
<b>Tabla 4.5</b> Condiciones de reacción utilizadas para la estimación de parámetros.....	65
<b>Tabla 5.1</b> Características texturales del soporte y catalizadores empleados en este trabajo.....	69
<b>Tabla 5.2</b> Comparación de la energía de borde para las muestras estándar.....	78
<b>Tabla 6.1</b> Capacidad de extracción de los disolventes a 303 K.....	90
<b>Tabla 6.2</b> Propiedades termofísicas de los disolventes evaluados en este trabajo.....	90
<b>Tabla 6.3</b> Conversión de DBT después de tres horas de reacción.....	93
<b>Tabla 6.4</b> Constante de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) para la descomposición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a diferentes temperaturas.....	105
<b>Tabla 6.5</b> Valor de la energía de activación aparente ( $E_{A,ap}$ ), factor pre-exponencial (A), desviación estándar ( $\sigma$ ) y coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para la reacción de descomposición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con diferentes catalizadores.....	106
<b>Tabla 6.6</b> Efecto del tamaño de la partícula catalítica sobre la velocidad de reacción para la oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 333 K.....	112
<b>Tabla 6.7</b> Valor del factor de efectividad ( $\eta$ ), modulo de Thiele ( $\phi$ ) y parámetro de Weisz ( $C_W$ ) para tres tamaños de partícula de catalizador WAl.....	113
<b>Tabla 6.8</b> Constante de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) para la oxidación de DBT con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a diferentes temperaturas.....	114

<b>Tabla 7.1</b> Balance de materia por componente para la reacción de oxidación de DBT.....	121
<b>Tabla 7.2</b> Ecuaciones de balance de materia simplificadas para la reacción de oxidación de DBT.....	122
<b>Tabla 7.3</b> Valor de la constante de equilibrio para la reacción de oxidación de DBT ( $R'_1$ y $R_3$ ), oxidación de DBTO ( $R'_2$ y $R_4$ ) y descomposición de $H_2O_2$ ( $R_5$ ) a diferentes temperaturas.....	132
<b>Tabla 7.4</b> Modelos cinéticos LHHW, ER-ADS-DBT, ER-ADS- $H_2O_2$ y MVK originales y simplificados.....	133
<b>Tabla 7.5</b> Expresiones de velocidad derivadas a partir del modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) y simplificadas por consideraciones de la baja concentración del intermediario DBTO formado.....	134
<b>Tabla 7.6</b> Expresiones de velocidad derivadas a partir del modelo de Eley-Rideal (ER-ADS-DBT) y simplificadas por consideraciones de la baja concentración del intermediario DBTO formado.....	134
<b>Tabla 7.7</b> Expresiones de velocidad derivadas a partir del modelo de Eley-Rideal (ER-ADS- $H_2O_2$ ).....	135
<b>Tabla 7.8</b> Expresiones de velocidad derivadas a partir del modelo de Mars-van Krevelen (MVK).....	135
<b>Tabla 7.9</b> Modelos cinéticos seleccionados después de aplicar el método de parámetros intrínsecos.....	138
<b>Tabla 7.10</b> Número mínimo de experimentos requeridos para validar la estimación de parámetros.....	140
<b>Tabla 7.11</b> Parámetros optimizados con el método Levenberg-Marquardt.....	144
<b>Tabla 7.12</b> Grados de libertad y t-student para cada modelo como función del número de experimentos.....	146
<b>Tabla 7.13</b> Energía de activación ( $E_A$ ), calor de adsorción ( $\Delta H$ ) y factor pre-exponencial ( $A$ ) para la constante cinética y constantes de adsorción.....	155
<b>Tabla 8.1</b> Etapas del mecanismo de oxidación propuesto para la oxidación de DBT a $DBTO_2$ (caso de reacción que ocurre entre el $H_2O_2$ adsorbido y el DBT presente en el medio).....	160
<b>Tabla A.1</b> Propiedades de los compuestos azufrados calculados con Spartan 02.....	168
<b>Tabla C.1</b> Ajuste lineal para las curvas de calibración cromatográficas	172
<b>Tabla D.1</b> Incertidumbre de las variables.....	175
<b>Tabla D.2</b> Repetibilidad del valor de concentración obtenido por cromatografía.....	176
<b>Tabla E.1</b> Parámetros utilizados durante las evaluaciones catalíticas....	181
<b>Tabla E.2.</b> Número de Sherwood ( $Sh$ ) y coeficiente de transferencia de masa ( $k_{LS}$ ).....	182
<b>Tabla E.3</b> Criterio de Mears.....	183
<b>Tabla G.1</b> Masa molecular como función del número de átomos de carbono e hidrógeno.....	189
<b>Tabla H.1</b> Energía libre de formación para DBT y $DBTO_2$ .....	193

<b>Tabla H.2</b> Entalpía de formación para DBT y DBTO <sub>2</sub> .....	193
<b>Tabla H.3</b> Entropía de formación para DBT y DBTO <sub>2</sub> .....	194
<b>Tabla H.4</b> Entalpía de formación y energía libre de formación de H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> .....	194
<b>Tabla I.1</b> Valores percentiles para la distribución t de student como función de los grados de libertad.....	197
<b>Tabla I.2</b> Matriz de covarianza del modelo LHHW.....	198
<b>Tabla I.3</b> Matriz de covarianza del modelo ER-ADS-DBT.....	199
<b>Tabla I.4</b> Matriz de covarianza del modelo ER-ADS-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	199
<b>Tabla I.5</b> Matriz de covarianza del modelo MVK.....	200
<b>Tabla J.1</b> Resultados experimentales de las reacciones 1 a 4 en donde se varió la concentración inicial de DBT a 313 K.....	204
<b>Tabla J.2</b> Resultados experimentales de las reacciones 5 a 12 en donde se varió la concentración inicial de DBT a 323 K.....	205
<b>Tabla J.3</b> Resultados experimentales de las reacciones 13 a 19 en donde se varió la concentración inicial de DBT a 333 K.....	207
<b>Tabla J.4</b> Resultados experimentales de las reacciones 20 a 24 en donde se varió la concentración inicial de DBT a 343 K.....	209
<b>Tabla J.5</b> Resultados experimentales de las reacciones 25 a 28 en donde se varió la concentración inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 313 K.....	210
<b>Tabla J.6</b> Resultados experimentales de las reacciones 29 a 32 en donde se varió la concentración inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 323 K.....	211
<b>Tabla J.7</b> Resultados experimentales de las reacciones 33 a 36 en donde se varió la concentración inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 333 K.....	212
<b>Tabla J.8</b> Resultados experimentales de las reacciones 37 a 40 en donde se varió la concentración inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 343 K.....	213
<b>Tabla J.9</b> Resultados experimentales de las reacciones 41 a 45 en donde se varió la concentración inicial de DBTO <sub>2</sub> a 323 K.....	214
<b>Tabla J.10</b> Cantidad de catalizador por volumen de reacción utilizada en las reacciones de oxidación.....	215
<b>Tabla K.1</b> Criterio de Wilke-Chang.....	217
<b>Tabla K.2</b> Coeficiente de difusión binario.....	217
<b>Tabla K.3</b> Factor de tortuosidad y tortuosidad del catalizador WAI.....	219
<b>Tabla K.4</b> Coeficiente de difusión efectivo para las moléculas de DBT y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	219
<b>Tabla L.1</b> Parámetros de ajuste y coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para la correlación empírica que permite calcular la viscosidad como función de la temperatura.....	220
<b>Tabla L.2</b> Temperatura crítica ( $T_c$ ) experimental y calculada para los compuestos puros.....	222
<b>Tabla L.3</b> Presión crítica ( $P_c$ ) experimental y calculada para los compuestos puros.....	222
<b>Tabla L.4</b> Volumen crítico ( $V_c$ ) experimental y calculado para los compuestos puros.....	222
<b>Tabla L.5</b> Factor acéntrico ( $\omega$ ) de los compuestos empleados en este trabajo.....	223

<b>Tabla L.6</b> Parámetros de la correlación empírica de Koop publicados por Satterfield y Sherwood en 1963.....	225
<b>Tabla L.7</b> Volumen molar ( $V_m$ ) de los compuestos empleados en este trabajo.....	226
<b>Tabla L.8</b> Parámetros termodinámicos para $DBTO_2$ en su punto de fusión.....	228
<b>Tabla L.9</b> Entalpía y entropía de fusión de los compuestos empleados en este trabajo.....	230
<b>Tabla L.10</b> Parámetros $r_i$ y $q_i$ de los compuestos utilizados en este trabajo.....	233
<b>Tabla L.11</b> Parámetros de los modelos de solución.....	234

---

## Resumen

---

En la actualidad se está investigando alrededor del proceso de oxidación-extracción (O-E) como un proceso atractivo para la producción de diesel con bajo contenido de azufre, particularmente en el contexto de las nuevas y severas regulaciones adoptadas. Por ejemplo, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos ha hecho un llamado para la producción y uso de combustibles que no sean tan nocivos con el medio ambiente.

En este trabajo se presenta un estudio cinético que describe la oxidación de dibenzotiofeno con peróxido de hidrógeno en un sistema catalítico de tres fases. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor por lotes del tipo Robinson-Mahoney que operó a presión atmosférica y temperaturas en el intervalo de 313 a 343 K. La variación de la concentración de dibenzotiofeno y su respectiva sulfona se determinó por cromatografía de gases.

Se realizó un estudio termodinámico completo para seleccionar a  $\gamma$ -butirolactona como disolvente de extracción y a n-hexadecano como disolvente representativo del combustible diesel.

En las reacciones de oxidación se probaron tres catalizadores (un catalizador de óxido de tungsteno soportado en alúmina " $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ " calcinado a 773 K y dos catalizadores de óxido de tungsteno soportados en circonia " $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ " calcinados a 773 y 1073 K, respectivamente). Antes de realizar las reacciones catalíticas, los tres catalizadores fueron previamente caracterizados por fisisorción de nitrógeno, espectroscopia Raman, difracción de rayos-X y espectroscopia ultravioleta en la región del visible. Para el estudio cinético se decidió utilizar al catalizador  $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  debido a que descompone menos drásticamente al peróxido de hidrógeno en comparación a los catalizadores  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ . Además, este catalizador presentó las mejores características texturales; es decir, tuvo la mayor área específica, así como el mayor tamaño y volumen de poro en relación con las características texturales de los catalizadores  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ . Otro factor que contribuyó a la selección del catalizador  $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue que probablemente tiene una mayor cantidad de especies activas en forma de óxidos de tungsteno con coordinación tetraédrica que pueden favorecer la oxidación del dibenzotiofeno. Adicionalmente, se considera que este catalizador es adecuado para un posterior escalamiento industrial.

Se obtuvieron condiciones experimentales donde el control fue por parte de la reacción intrínseca y no por la transferencia de masa interna y externa, para ello se estudio el efecto de la velocidad de agitación, tamaño de partícula y cantidad



de catalizador sobre la velocidad de reacción. Una vez que las condiciones experimentales fueron las óptimas se varió sistemáticamente la temperatura y concentración inicial de reactivos y productos para el estudio cinético.

En este trabajo se examinaron los siguientes modelos cinéticos: Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), Eley-Rideal (ER) y Mars-van Krevelen (MVK) con la finalidad de seleccionar aquel que pudiese representar el comportamiento experimental encontrado en este trabajo. Como resultado del estudio cinético se seleccionó al modelo Eley-Rideal (donde el mecanismo es la reacción entre el dibenzotiofeno adsorbido con el peróxido de hidrógeno presente en la fase polar) como el mejor modelo. Asimismo se encontró que la reacción superficial fue la etapa controlante.

Los parámetros cinéticos se estimaron a través de la minimización del cuadrado de la desviación estándar de los valores experimentales y calculados para la velocidad de reacción. El método Levenberg-Marquardt se usó para minimizar la función objetivo.

Por último, se encontró que los parámetros estimados para el modelo Eley-Rideal contribuyen significativamente en el mismo, ya que los parámetros cumplen con los criterios estadísticos con un 95 % de confianza.

**Palabras clave:** Modelo cinético, Dibenzotiofeno, Peróxido de Hidrógeno, Oxidación-Extracción

---

## Abstract

---

Recently, the oxidation-extraction process (O-E) has been investigated as an attractive alternative to obtain diesel fuel with ultralow sulfur content, particularly in the context of the new severe regulations adopted in the world. For example, the Environmental Protection Agency (EPA) has called for the production and use of more environmentally friendly transportation fuels with lower sulfur contents.

In this work, a kinetic study for the dibenzothiophene oxidation with hydrogen peroxide in a three phase catalytic reactor was performed. The experimental reactions were carried out in a Robinson-Mahoney reactor working at atmospheric pressure and 313 to 343 K temperature range. The dibenzothiophene and dibenzothiophene sulfone composition were analyzed by gas chromatography.

A complete phase thermodynamic study was performed to select  $\gamma$ -butyrolactone as extraction solvent and n-hexadecane to represent the diesel fuel.

The sulfur oxidation reactions were carried out using three different catalysts (one  $WO_x-Al_2O_3$  solid calcined at 773 K and two  $WO_x-ZrO_2$  solids calcined at 773 and 1073 K, respectively). Before the catalytic reaction, these catalysts were previously characterized by nitrogen physical-sorption, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and UV-vis spectroscopy. The  $WO_x-Al_2O_3$  catalyst was used in the kinetic study because the hydrogen peroxide decomposition was lower with this catalyst than with the  $WO_x-ZrO_2$  catalyst. Also, the  $WO_x-Al_2O_3$  catalyst had the best textural characteristics, that mean, high surface area, high pore size and high pore volume in contrast to the textural properties of the  $WO_x-ZrO_2$  catalysts. In addition, it is probably that the  $WO_x-Al_2O_3$  catalyst has active species as tungsten oxides with tetrahedral coordination, that could be favorable for the dibenzothiophene oxidation. Finally, this catalyst could be suitable for its industrial scaling.

Catalyst's mass, particle size and stirring speed were varied to establish an optimal experimental reaction conditions under intrinsic rate regime. Once the optimal conditions were reached a new set of experiments were carried out at different temperatures and initial composition ranges for dibenzothiophene, hydrogen peroxide and dibenzothiophene sulfone.

Some kinetic models: Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), Eley-Rideal (ER), and Mars-van Krevelen (MVK) were examined to select the model that could represent the oxidation reaction. As a result of the study the Eley-Rideal model (the mechanism is the reaction between adsorbed dibenzothiophene and hydrogen peroxide in the polar liquid phase) was chosen as the best kinetic model.

The surface reaction was the rate determining step as can be confirmed by the experimental results.

The kinetic model parameters were calculated through the minimization of the square of the standard deviation from the experimental and calculated reaction rate values. The Levenberg-Marquardt method was used to minimize the objective function.

The estimated parameters were meaningful since the significance of the overall regression and the individual reaction rate parameters achieve the statistical criteria at 95 % of confidence.

Key words: Kinetic Model, Dibenzothiophene, Hydrogen Peroxide, Oxidation-Extraction

The author is indebted to the following persons for their assistance in the preparation of this manuscript:

Dr. J. H. ...  
Dr. ...  
Dr. ...

The author wishes to express his appreciation to the following persons for their assistance in the preparation of this manuscript:

Dr. ...  
Dr. ...

### 1.1 Antecedentes

Actualmente, la necesidad de normas ambientales estrictas es fundamental para mejorar el nivel de vida en todo el planeta. Por ello, muchos países han establecido límites en la concentración de azufre entre 15 y 10 ppmw en combustibles para vehículos automotores a diesel [1, 2]. Por ejemplo, la Unión Europea especificó que la concentración de azufre fuese menor a 50 ppmw en el 2005 [3]. Por su parte, el gobierno de Alemania ordenó la reducción de azufre a menos de 10 ppmw, dando incentivos de inversión en proyectos de mejora en combustibles diesel [4]. Por otro lado, la Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos consideró una reducción de 500 a 15 ppm en junio del 2006 [5].

En general, si se imponen condiciones severas al proceso de hidrodesulfuración convencional (HDS), se lograrían producir combustibles con las especificaciones requeridas. Estas condiciones implican temperaturas cercanas a los 643 K, presiones del orden de 80 bar y espacios velocidad (LHSV) por debajo de  $1.5 \text{ h}^{-1}$ . Sin embargo, esto provoca un incremento significativo en el consumo de hidrógeno y disminución del tiempo de vida de los catalizadores, que a su vez incrementa considerablemente los costos operativos y de capital del proceso HDS [6-8].

Debido a las dificultades que presenta el proceso HDS, hoy en día han surgido nuevas alternativas para eliminar los compuestos heterocíclicos azufrados presentes en el diesel, entre las más importantes que se pueden mencionar están: biodesulfuración (BD) [9]; adsorción selectiva (AS) [10, 11] y oxidación-extracción (O-E) [12, 13].

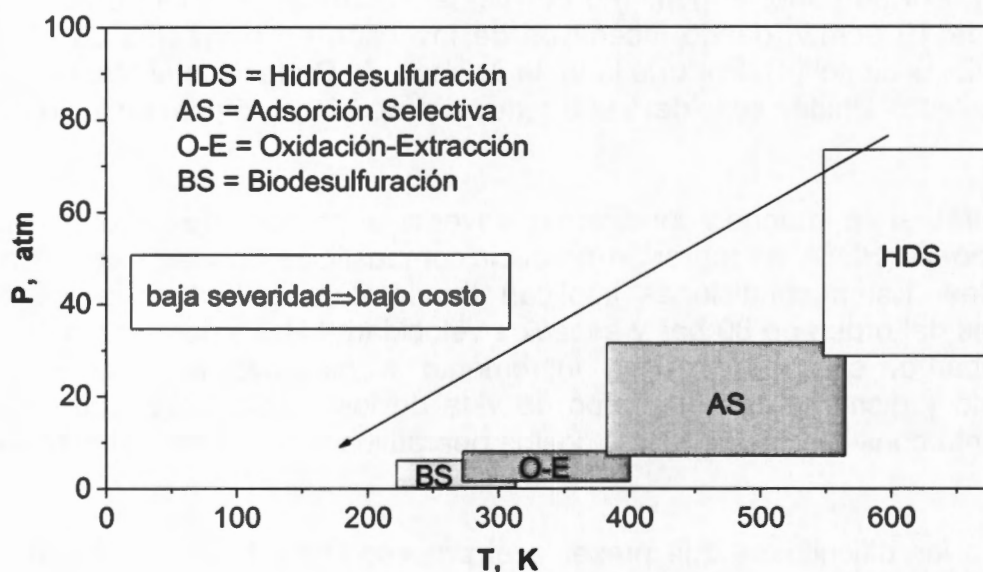
La tecnología BS consiste básicamente en la remoción de compuestos azufrados a través de una serie de reacciones catalizadas por enzimas [9]. Sin embargo, debido por una parte a la ausencia de conocimiento teórico sobre el funcionamiento de las bacterias y por otra, a la inexperiencia a nivel industrial de este proceso, el uso de este proceso no se ha generalizado. Así mismo, el costo de los reactores que se necesitan para llevar a la práctica este proceso es elevado, lo que provoca su inviabilidad [2, 9].

Por su parte, la tecnología AS consiste en la remoción de compuestos azufrados con soportes polares que tienen incorporados en su superficie metales reducidos.

Sin embargo, algunas desventajas hacen al proceso poco atractivo. Estas desventajas incluyen: el requerimiento de un complejo diseño de proceso, un elevado costo por parte de los disolventes que se necesitan para la regeneración del adsorbente y, un problema ambiental cuando se decide regenerar los adsorbentes por calentamiento (provocando la formación de  $\text{SO}_2$ ) [2].

En cuanto al proceso O-E, este consiste esencialmente en la eliminación de compuestos heterocíclicos azufrados por medio de su transformación a sulfonas y su posterior separación.

En la Figura 1.1 se muestra una comparación gráfica de las condiciones de operación para los procesos: HDS, BD, AS y O-E. Esta gráfica es similar a la que se encuentra reportada en el trabajo de Cullen y Avidan, 2001 [14].



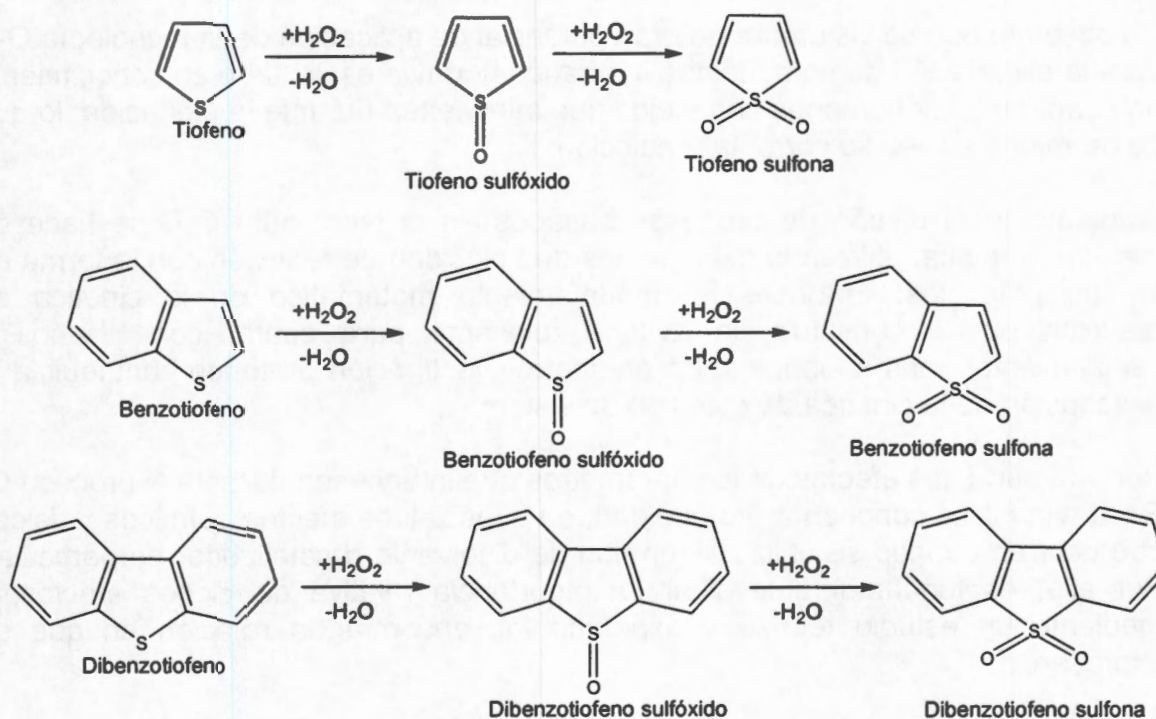
**Figura 1.1** Condiciones de operación típicas para los procesos de desulfuración

Para los propósitos del presente trabajo de tesis, se eligió un esquema afín con el proceso de oxidación-extracción, por considerar que tiene un alto potencial para ser empleado en la industria en un futuro próximo.

Aún y cuando el proceso de oxidación-extracción no es nuevo, su interés ha ido en aumento, como lo demuestran el número de propuestas de proceso y artículos científicos relacionados con el tema, lo que se verá en mayor detalle más adelante en los capítulos II y III.

En la Figura 1.2 se observa un esquema de reacción para la oxidación de diferentes compuestos heterocíclicos azufrados con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ).

En esta figura se observan algunos esquemas reaccionantes en donde se oxida al compuesto organoazufrado a sulfona mediante una reacción consecutiva. Cabe mencionar que en esta reacción consecutiva existe una etapa intermedia donde se produce la formación de sulfóxido [15].



**Figura 1.2** Esquema de reacción para la oxidación de diferentes compuestos heterocíclicos azufrados con peróxido de hidrógeno como agente oxidante

Las sulfonas son compuestos altamente solubles en disolventes polares, por lo que es fácil removerlos por extracción.

Como se planteó antes, el proceso O-E tiene ventajas económicas y técnicas en comparación con el proceso HDS, estos son: i) el proceso opera a baja temperatura (menor o igual a 333 K) y presión cercana a la atmosférica, ii) el tiempo de reacción en reactores continuos es pequeño (menor a 15 minutos), iii) no requiere del consumo de hidrógeno, iv) el consumo de energía en la reacción es bajo [16].

Sin embargo, el proceso O-E también tiene algunas desventajas, desde nuestro punto de vista las más importantes son: i) el proceso está en exploración, todavía no hay en el mundo unidades comerciales que puedan procesar 30,000 barriles por día (BPD) de diesel, ii) el almacenamiento de grandes cantidades de  $H_2O_2$  necesita de procedimientos de seguridad especiales, iii) se necesita de un sistema

eficiente de almacenamiento y recuperación del disolvente de extracción para que el proceso sea rentable.

La oxidación en el proceso O-E se puede llevar a cabo en un medio homogéneo [12, 16, 17] o heterogéneo [13, 15, 18]. Mientras que la extracción de sulfonas en el proceso O-E se puede hacer con disolventes altamente polares [12, 13] o por adsorción con materiales sólidos [16, 18].

No obstante que se vislumbra un gran potencial de aplicación de la tecnología O-E para la eliminación de compuestos azufrados, todavía es limitado su conocimiento en cuanto a los fenómenos complejos que intervienen durante la oxidación, lo que no permite a su vez su correcta predicción.

Actualmente el diseño de procesos basados en la tecnología O-E se hace de manera empírica, utilizando expresiones de velocidad de reacción con la forma de ley de potencias. Entonces, el modelamiento matemático de la cinética de reacción puede constituir un avance relevante para contar con diseños y escalamientos más racionales. La presente investigación pretende contribuir a la descripción de la cinética de este tipo de sistemas.

Por otra parte, los efectos de los parámetros que intervienen durante el proceso O-E todavía no se conocen a profundidad, en especial los efectos químicos y físicos que ocurren cuando se utiliza algún tipo de disolvente o catalizador en particular. Por ello, es fundamental evaluar la importancia relativa de dichos efectos, y mediante un estudio teórico y experimental, encontrar la relación en que se expresan.

Uno de los retos importantes de este trabajo es el de poder identificar el paso controlante de la reacción química mediante un análisis sistemático de la evidencia experimental.

En este capítulo se presentó una breve introducción del contexto en el que se desarrolló el presente trabajo de investigación. En el capítulo II se establece el estado del arte para el proceso O-E como una alternativa para la desulfuración de diesel, así mismo se discuten los fenómenos químicos más importantes que se reconocen presentes en el proceso O-E. Posteriormente, en el capítulo III se realiza un análisis crítico de los trabajos que están íntimamente relacionados con el tema de investigación y con base en esta evaluación se presentan los objetivos del trabajo y las posibles contribuciones que al conocimiento del proceso O-E estas representan. En el capítulo IV se presenta el plan de actividades, así como los métodos experimentales utilizados en la preparación y caracterización de los catalizadores, también se incluyen los métodos utilizados para la evaluación catalítica de los catalizadores en la reacción de oxidación de dibenzotiofeno con peróxido de hidrógeno. Los capítulos V y VI contienen los resultados obtenidos y la discusión de los mismos. En el capítulo VII se presenta la construcción del modelo cinético para la reacción de oxidación de dibenzotiofeno con peróxido de hidrógeno en un sistema heterogéneo sólido-líquido-líquido. En el capítulo VIII se



proporciona una propuesta del mecanismo de reacción. Finalmente, en el capítulo IX se presentan las conclusiones generales.

## 1.2 Referencias

- [1] Babich, I.V. y Moulijn, J.A., *Fuel*, **82**, 607-631, **2003**.
- [2] Song, C.S., *Catal. Today*, **86** (1-4), 211-263, **2003**.
- [3] Directive of the European Parliament and of the Council. Brussels COM, 11.05.2001 241 final. **2001**.
- [4] Larivé, J.F., *Hydrocarbon Eng.*, **4**, 15, **2000**.
- [5] US EPA, Regulatory Announcement. December, **2000**.
- [6] Topsøe, H.; Clausen, B.S. y Massoth F.E., *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*, vol.11, 1ª ed., Springer-Verlag, Berlin, p. 310, **1996**.
- [7] Kabe, T.; Ishihara, A. y Qian, W., *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, 1ª ed., Wiley-VCH, Kodansha, p. 374, **1999**.
- [8] Shafi, R. y Hutchings, G.J., *Catal. Today*, **59**, 423-442, **2000**.
- [9] Li, F.L.; Xu, P.; Ma, C.Q.; Zheng, Y.A. y Qu, Y.B., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **36** (10), 1174-1177, **2003**.
- [10] Yang, R.T.; Hernández-Maldonado, A.J. y Yang, F.H., *Science*, **301** (5629), 79-81, **2003**.
- [11] Salem, A.B.S.H. y Hamid, H.S., *Chem. Eng. Technol.*, **20**, 342-347, **1997**.
- [12] Bonde, S.E.; Chapados, D.; Gore, W.L.; Dolbear, G. y Skov, E., NPRA, AM-00-25, **2000**.
- [13] Liotta, F.J. y Han, Y., NPRA, AM-03-23, **2003**.
- [14] Cullen, M. y Avidan, A., NPRA, AM-01-55, **2001**.
- [15] Hulea, V.; Fajula, F. y Bousquet, J., *J. Catal.* **198**, 179-186, **2001**.
- [16] Levy, R.E.; Rappas, A.S.; Decanio, S.J. y Nero, V.P., NPRA, AM-01-10, **2001**.
- [17] Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W.; Ishihara, A.; Imai, T. y Kabe, T., *Energy & Fuels*, **14**, 1232-1239, **2000**.
- [18] Gosling, C.D.; Gembicki, V.A.; Gatan, R.M., Cavanna, A. y Molinari, D., NPRA, AM-04-48, **2004**.

### 2.1 Introducción

El presente capítulo tiene como propósito examinar el grado de avance en el conocimiento actual de los procesos industriales para la desulfuración de diesel por medio de un esquema de oxidación-extracción (O-E), este análisis a su vez mostrará la necesidad de contar con un modelo cinético que permita describir su comportamiento. Así mismo, en este capítulo se pone en evidencia que la tecnología O-E es relativamente nueva, lo anterior conlleva a que la información disponible referente a ella es escasa. Por otro lado, en este capítulo también se discute lo que se conoce acerca del uso de los siguientes compuestos; dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo, peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como agente oxidante, y finalmente  $WO_x-Al_2O_3$  y  $WO_x-ZrO_2$  como catalizadores. Debido a que para los propósitos del presente trabajo de investigación es útil conocer sus propiedades físicas y químicas, así como el contexto en el que se han utilizado.

### 2.2 Proceso oxidación-extracción (O-E)

No obstante que los primeros trabajos acerca de la oxidación de compuestos azufrados con  $H_2O_2$  datan de los años 50's, es relativamente reciente (del 2000 a la fecha) el planteamiento de propuestas de unidades comerciales (plantas en refinerías) que se encarguen de eliminar el azufre de los combustibles basados en esquemas O-E.

Si bien es cierto que el objetivo del presente trabajo no es proponer un proceso industrial para desulfurar diesel por oxidación, a continuación se describe el esfuerzo que se ha hecho para diseñar unidades comerciales. Este hecho permitirá establecer la utilidad que puedan tener a futuro los resultados de este trabajo, ya que el conocimiento de las expresiones de velocidad que gobiernan a las reacciones de oxidación, pueden a su vez ayudar a mejorar los diseños de los reactores que estén presentes en las unidades comerciales. También ésta presentación ayudará a observar la vinculación existente en el tipo de disolvente, agente oxidante y catalizador utilizados en este trabajo con los descritos en las diferentes propuestas comerciales del proceso. Por lo anterior, a continuación se describen brevemente las principales tecnologías basadas en la oxidación de compuestos azufrados para obtener sulfonas. El material se organiza exponiendo cada tecnología en el orden cronológico en el que fueron surgiendo.

### 2.2.1 Proceso CED de Petro Star Inc.

Petro Star Inc. fue de las primeras compañías en el 2000 en proponer la construcción de una unidad de procesamiento de destilados intermedios con base en una tecnología de O-E. [1].

En el proceso de Petro Star denominado "conversion/extraction desulfurization" (CED) se utiliza perácido (mezcla de  $H_2O_2$  con algún ácido orgánico) para llevar a cabo la oxidación de los compuestos azufrados presentes en el diesel, donde la reacción procede a temperaturas menores a 373 K y presión cercana a la atmosférica en menos de 25 min. Petro Star propuso separar las sulfonas con una serie de extracciones a contracorriente empleando una mezcla de disolventes. Por último, debido a que aun después de la extracción permaneció una pequeña cantidad de las sulfonas en el diesel, los autores propusieron utilizar una etapa de adsorción con arcilla, silica gel o alúmina.

### 2.2.2 Proceso ASR-2 de UNIPURE-Texaco

En el año 2001, la compañía UNIPURE asociada con Texaco (hoy día Chevron Texaco), diseñaron el proceso ASR-2 para dar tratamiento a diesel o gasolina con 1500 ppm de azufre y transformarlo en un producto con 5 ppm de azufre. Este proceso opera a 373 K y 1-3 atm (1 atm para gasolina y 3 atm para diesel) [2]. El proceso ASR-2 utiliza  $H_2O_2$  como agente oxidante y ácido orgánico como catalizador. En este proceso las reacciones se efectúan en un reactor de tipo tanque agitado y las sulfonas son removidas en un lecho empacado con alúmina. Los autores anunciaron que el proceso ASR-2 puede oxidar el 100 % de las especies azufradas en menos de 5 minutos sin oxidar otro tipo de especies presentes (como olefinas).

### 2.2.3 Proceso SulphCo

Este proceso dado a conocer en el 2001 por Cullen y Avidan [3] está basado en mejorar la oxidación al aplicar ultrasonido dentro del reactor. Las ondas ultrasónicas forman pequeñas burbujas debido al fenómeno de cavitación. Las burbujas alcanzan un tamaño estable resonante alrededor de 200 micrones y entonces colapsan rápidamente. Esta acción causa un vigoroso micro-mezclado entre las fases presentes, mejorando el contacto entre las corrientes que están dentro del reactor. El pequeño choque que se produce entre ondas es capaz de crear muy altas temperaturas locales del orden de varios cientos de grados, y presiones por arriba de 10,000 atmósferas por un breve lapso (en el orden de los nanosegundos). Con el ultrasonido se pueden generar fácilmente radicales libres y especies de oxígeno en estados excitados.

Cullen y Avidan aseguraron que su proceso puede tratar combustibles con 3,000 ppm de azufre y conseguir un producto de 15 ppm. Por otra parte, los autores realizaron la separación de las sulfonas con disolventes.

La tecnología con ultrasonido también está soportada por los resultados publicados por Yen y col. [4]. Estos últimos autores oxidaron una mezcla modelo formada por tolueno y DBT a través de la irradiación por ultrasonido (a 20 kHz), en presencia de  $H_2O_2$ , ácido fosfotúngstico y bromuro de tetraoctilamonio (que es un agente de transferencia de masa) en el interior de un reactor a 348 K.

Mei y col., encontraron una conversión de DBT del 100 % en 7 minutos cuando hicieron la oxidación con ultrasonido; mientras que sólo lograron una conversión del 80 % en el mismo tiempo cuando no irradiaron el sistema. Estos autores también mostraron que con el empleo de ultrasonido se minimiza la descomposición de  $H_2O_2$  debido a que acelera considerablemente la reacción de oxidación de DBT en periodos muy cortos de tiempo.

Durante la reducción del  $H_2O_2$  se presentaron una serie de interacciones debidas a las condiciones de operación publicadas por Mei y col., estas incluyen: (i) descomposición térmica del  $H_2O_2$  en  $H_2O$  y  $O_2$ , (ii) ruptura homolítica por ultrasonido para formar radicales libres, (iii) oxidación del metal del catalizador para formar un complejo peroxometálico, (iv) oxidación del compuesto azufrado por la interacción con el complejo peroxometálico.

#### **2.2.4 Proceso ODS de Lyondell**

La propuesta del proceso "Oxidative Desulfurization" (ODS) de la compañía Lyondell para la eliminación de azufre en diesel se dio a conocer en el año 2003 [5].

La propuesta se basa en el uso de tert-buti-hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante, que se alimenta en flujo concurrente con el diesel en un reactor de lecho fijo. El proceso ODS opera con una temperatura menor a 373 K y presión menor a 7 atm. Estos autores aseguran que la oxidación de los compuestos azufrados se lleva a cabo en menos de 10 minutos (no obstante, no dan a conocer el nombre del catalizador y solo se limitan a mencionar que este catalizador solo sufre una pequeña desactivación después de un año de operación). En la reacción de este trabajo también se obtiene alcohol tert-butílico como subproducto de la reacción de oxidación. Para la separación de las sulfonas la compañía Lyondell decidió usar la extracción con disolventes de bajo costo.

#### **2.2.5 Proceso UOP-Eni de UOP-LLC y EniTecnologie**

En 2004, las compañías UOP-LLC y EniTecnologie S.P.A. dieron a conocer su tecnología para la obtención de diesel con bajo contenido de azufre (Ultra-low-sulfur-diesel=ULSD). Estas compañías combinaron sus esfuerzos desde el año 2002 y proyectaron comercializar su proceso para el 2005 [6].

El proceso UOP-Eni consiste de tres etapas; una etapa de suministro del oxidante (peróxido orgánico formado in situ), una etapa donde las especies azufradas se oxidan (dentro de un reactor de lecho fijo, con una temperatura menor a 373 K y

presión menor a 7 atm), y finalmente una sección para la separación de las sulfonas (dentro de una columna de adsorción).

Un resumen comparativo de las tecnologías descritas anteriormente se muestra en la Tabla 2.1, en esta tabla no se incluye el proceso SulphCo debido a que Cullen y Avidan [3] no proporcionan información sobre el agente oxidante y catalizador que emplearon, así como tampoco la temperatura y presión de operación.

**Tabla 2.1**  
Procesos de desulfuración comerciales para diesel basados en la oxidación

Proceso	Agente oxidante	Modo de catálisis	Modo de separación	Condiciones de operación en el reactor	Contenido de azufre en la alimentación, ppm	Contenido de azufre en el producto, ppm
CED	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Homogénea	Extracción	T=373 K p=1 atm	4,720	70
ASR-2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Homogénea	Adsorción	T=373 K p=3 atm	1,500	5
ODS	TBHP	Heterogénea	Extracción	T<373 K p<7 atm	350-500	10
UOP-Eni	TBHP	Heterogénea	Adsorción	T<373 K p<7 atm	400	10

Finalmente, no se puede dejar de mencionar la propuesta basada en el mejoramiento de la oxidación por medio de la aplicación de irradiación ultravioleta. Las investigaciones alrededor de este tema se han realizado principalmente en Japón [7-11].

En la mayoría de estas propuestas comerciales, los autores concuerdan en establecer que el proceso de desulfuración por oxidación resulta más atractivo si se utiliza como proceso complementario (etapa de post-tratamiento) al HDS convencional, en lugar de utilizarlo como proceso alternativo (que implica sustitución).

Las compañías descritas anteriormente analizaron económica y técnicamente sus diseños con base en los resultados de algunas pruebas de laboratorio o planta piloto. Sin embargo, carecen de mucha información de carácter fundamental. Entonces, se infiere que el diseño de proceso que se realizó por estas compañías fue empírico, lo que obedece en gran medida a que esta tecnología es nueva. Lo anterior permite establecer que es necesario contar modelos cinéticos que en la medida de lo posible permitan racionalizar los diseños. Con este mismo propósito de mejora en los diseños se observa que es necesario conocer a profundidad el papel que desempeña el agente oxidante, disolvente de extracción y catalizador cuando interactúan conjuntamente.

A continuación se mencionan algunos aspectos generales referentes a la molécula modelo, agente oxidante y catalizadores utilizados en este trabajo.

## 2.3 DBT como molécula modelo

Si bien es cierto el 4,6-DMDBT es la molécula modelo representativa del tipo de compuestos organoazufrados refractarios que es difícil de eliminar en el proceso de hidrodesulfuración, en este trabajo se decidió utilizar al DBT como molécula modelo para llevar a cabo el esquema O-E. La razón principal se debe al hecho de que al momento de hacer la presente investigación solo se encontraba disponible comercialmente el dibenzotiofeno sulfona (DBTO<sub>2</sub>) y no así el 4,6-dimetildibenzotiofeno sulfona (4,6-DMDBTO<sub>2</sub>). El DBTO<sub>2</sub> se requirió como estándar para elaborar correctas curvas de calibración cromatográficas y con ello realizar adecuadamente la determinación de la concentración de los productos de reacción. Por otro lado, el DBT es 60 veces más económico que el 4,6-DMDBT, y dado que se requirieron realizar varias reacciones para la correcta construcción del modelo, salía fuera del presupuesto con el que se contaba la utilización de 4,6-DMDBT.

Ya que se utilizó en este trabajo al DBT durante la experimentación, a continuación se mencionan algunas características generales de este compuesto.

El DBT es un compuesto orgánico con dos anillos bencénicos unidos a un anillo central del tipo tiofénico. El DBT y especialmente sus derivados alquilsustituídos están presentes principalmente en las fracciones pesadas del petróleo. El DBT se puede preparar por medio de la reacción entre el bifenil y el dicloruro de azufre en la presencia de tricloruro de aluminio como catalizador. En la Tabla 2.2 se presentan algunas propiedades físicas y químicas del DBT que se obtuvieron de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y de Tecnología (INER).

**Tabla 2.2**  
Propiedades físicas y químicas del DBT

Propiedad	Variable	Valor	Unidad
Entalpía de formación de la fase sólida	$\Delta H_f^{\circ}$ (s)	104.2	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Capacidad calorífica de la fase sólida	$C_{p(s)}$	198.3	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Temperatura de fusión	$T_{fus}$	605.7	K
Temperatura de ebullición	$T_{eb}$	372.0	K
Entalpía de sublimación	$\Delta H_{sub}^{\circ}$	91.2	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Entalpía de fusión	$\Delta H_{fus}$	21.71	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Entropía de fusión	$\Delta S_{fus}$	58.38	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

## 2.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante

Aunque en la literatura se ha publicado que para el proceso O-E se pueden emplear diferentes agentes oxidantes, tales como: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [12-15], HNO<sub>3</sub> [16], NO<sub>2</sub> [17], O<sub>2</sub> [18], O<sub>3</sub> [19], tert-butil-hidroperóxido [20] y aire [21], sin embargo, en este trabajo se decidió utilizar al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante para la oxidación de DBT, debido a que es comúnmente utilizado, económicamente asequible, compatible con el medio ambiente y disponible comercialmente.

A continuación se muestran las propiedades físicas y químicas más importantes del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En el medio ambiente se puede encontrar al  $\text{H}_2\text{O}_2$  en muy bajas concentraciones. En la atmósfera se produce  $\text{H}_2\text{O}_2$  en estado gaseoso por medio de reacciones fotoquímicas. La forma de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es inesperada; el ángulo de enlace H-O-O en la fase gaseosa es de sólo  $95.5^\circ$  (casi  $10^\circ$  menos que el ángulo de enlace H-O-H en el agua), y las unidades H-O forman un ángulo diedro de  $111^\circ$  entre sí (ver Figura 2.1) [22].

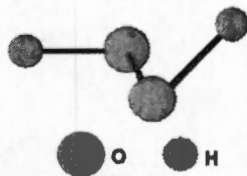


Figura 2.1 Molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es muy inestable termodinámicamente respecto a la dismutación (ver Figura 2.2). Una reacción de dismutación es un tipo especial de reacción redox. En una reacción de dismutación, un mismo elemento en un estado de oxidación se oxida y se reduce al mismo tiempo. En este tipo de reacciones, hay un elemento que puede tener por lo menos tres estados de oxidación. En la dismutación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  el oxígeno pasa por los estados de oxidación  $-1$ ,  $-2$  y  $0$  en el  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ , respectivamente [23].

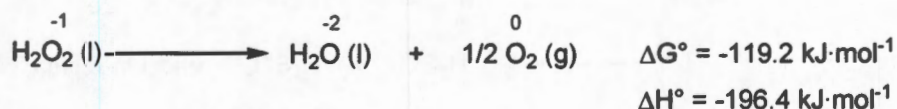


Figura 2.2 Reacción de dismutación de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Aunque la dismutación es termodinámicamente espontánea, desde el punto de vista cinético es muy lenta (tiene una energía de activación elevada). Sin embargo, si los iones de metales de transición, metales o incluso sangre entran en contacto con el peróxido, estos pueden catalizar su descomposición. Como nota curiosa se sabe que el ser humano contiene la enzima catalasa, que puede catalizar esta reacción y destruir así al nocivo  $\text{H}_2\text{O}_2$  antes de que pueda dañar nuestras células [22].

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es una molécula polar, con momento dipolar ( $\mu$ ) de 2.16 Debye [23]. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es comúnmente usado en los procesos de oxidación debido a que es barato, no contaminante, no corrosivo y disponible comercialmente.

La forma más segura de almacenar y transportar al  $\text{H}_2\text{O}_2$  es en recipientes de polietileno. Cuando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se pone en contacto con sustancias inflamables, tales como madera, papel, aceite o algodón, pueden ocurrir igniciones espontáneas.

Cuando el  $H_2O_2$  se mezcla sin control en disolventes orgánicos como: alcoholes, cetonas, aldehídos y glicerol pueden ocurrir explosiones. Asimismo, si se pone en contacto sin control al  $H_2O_2$  con sustancias como: hierro, cobre, cromo, plata, manganeso, sodio, potasio, magnesio, níquel, oro, platino, metaloides, óxidos metálicos o sales metálicas, esto puede llevar a grandes explosiones. Por esta razón generalmente el  $H_2O_2$  se transporta en forma diluida en agua y libre de contaminantes.

Existen dos métodos para la producción de  $H_2O_2$  en gran escala. El primero es por medio de la autooxidación de un antroquinol, como el 2-etil-antraquinol (ver Figura 2.3).

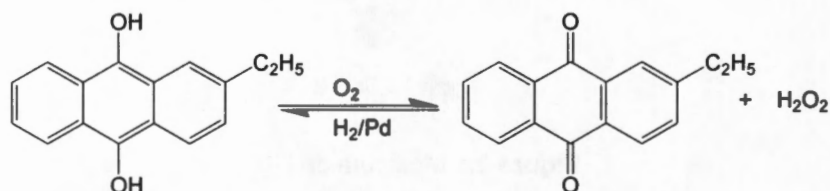


Figura 2.3 Producción de  $H_2O_2$  a partir de 2-etil-antraquinol

El segundo método es más antiguo y más costoso y consiste en la oxidación electrolítica del ácido sulfúrico o de soluciones de ácido sulfúrico-sulfato amoniacal para formar ácido peroxodisulfúrico, que luego se hidroliza hasta que se obtiene  $H_2O_2$  (ver Figura 2.4).

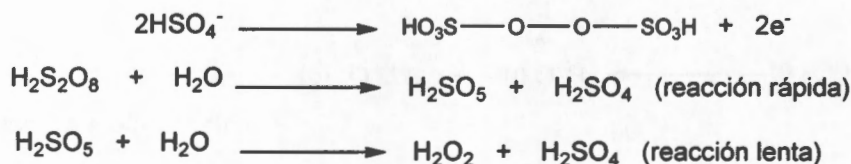


Figura 2.4 Producción de  $H_2O_2$  por el método de oxidación electrolítica

El  $H_2O_2$  puede actuar como un oxidante fuerte tanto en disoluciones básicas como ácidas. Esto se puede explicar debido a la química redox del  $H_2O_2$  en solución acuosa (ver Figura 2.5, donde  $E^o$  = Potencial de oxidación).

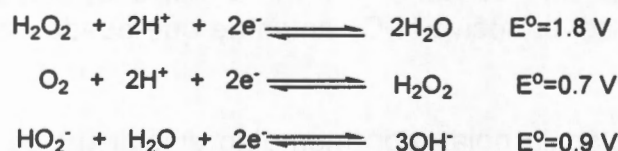


Figura 2.5 Química redox de  $H_2O_2$  en solución acuosa

El  $H_2O_2$  se comporta como agente reductor sólo frente a oxidantes aún más fuertes, tal como el flúor.



Las disoluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30 % en peso se emplean ampliamente como oxidantes. Las oxidaciones en medio ácido con  $\text{H}_2\text{O}_2$  generalmente son lentas, mientras que en medio básico son rápidas.

La descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  puede considerarse como una reacción de auto-oxidación. Se ha observado que esta reacción ocurre más rápidamente en un medio básico.

Muchas reacciones implican la formación de radicales libres (aunque no siempre) cuando interviene el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los radicales más importantes son el radical perhidroxilo ( $\cdot\text{HO}_2$ ) y el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Por ejemplo, el radical  $\cdot\text{HO}_2$ , se ha detectado en soluciones acuosas en las que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  interacciona con los iones  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Ce}^{4+}$ .

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es uno de los más potentes oxidantes que se conocen, en la Tabla 2.3 se observa que el potencial de oxidación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es más elevado que el de cloro, dióxido de cloro, y permanganato de potasio; y es inferior que el de flúor, radical hidroxilo y ozono.

**Tabla 2.3**  
Potencial de oxidación de los agentes oxidantes más importantes

Agente Oxidante	Potencial de Oxidación, V
Flúor	3.0
Radical hidroxilo	2.8
Ozono	2.1
Peróxido de hidrógeno	1.8
Permanganato de potasio	1.7
Dióxido de cloro	1.5
Cloro	1.4

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede ser mezclado con agua en cualquier proporción (esto se debe a su gran capacidad de formar enlaces de hidrógeno con el agua) [22]. Las soluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  son muy estables e incoloras (de apariencia similar al agua pura). Cuando se tiene alta concentración la solución tiene un olor ligeramente ácido. Debido a que en este trabajo de investigación se utilizó una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30 % en peso, es conveniente conocer algunas de sus propiedades. En la Tabla 2.4 se encuentran las más importantes [24, 25].

**Tabla 2.4**  
Propiedades termofísicas de la solución acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30 % peso

Propiedad	Valor	Unidad
Fracción mol de $\text{H}_2\text{O}_2$	0.1850	adimensional
Molaridad @ 298 K	9.770	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Molalidad	12.599	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
Peso molecular promedio	20.98	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densidad @ 293 K	1.11 <sup>a</sup>	$\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
Viscosidad @ 293 K	1.1 <sup>b</sup>	cP
Tensión Superficial	74 <sup>b</sup>	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
Punto de ebullición	380 <sup>b</sup>	K
Punto de congelación	248 <sup>b</sup>	K

a. Easton y col., 1952; b. Phibbs y Giguere, 1951.

## 2.5 $WO_x-ZrO_2$ y $WO_x-Al_2O_3$ como catalizadores

No obstante que el presente trabajo de investigación no tiene como propósito encontrar nuevos catalizadores, es necesario contar con alguno(s) para llevar a cabo las reacciones de oxidación, y con ello desarrollar posteriormente expresiones de velocidad de reacción. Posteriormente, en el capítulo III se discute con detalle el uso de diferentes catalizadores, examinando las ventajas y desventajas de cada uno de ellos. A partir del análisis de las diferentes opciones catalíticas presentadas en el capítulo III se concluyó que es adecuado utilizar en este trabajo los catalizadores  $WO_x-ZrO_2$  y  $WO_x-Al_2O_3$  para acompañar las reacciones de oxidación de DBT con  $H_2O_2$ . Por ello, en este punto se cree conveniente explicar algunas propiedades físicas y químicas de estos materiales. Se empezará mostrando las propiedades de los óxidos por separado para luego discutir las características de los materiales como catalizadores.

### 2.5.1 Óxido de tungsteno.

Los óxidos de tungsteno se pueden presentar de manera aislada en los estados de oxidación (III), v.g.  $W_2O_3$ ; (IV), v.g.  $WO_2$  y (VI), v.g.  $WO_3$ . Centraremos más nuestra atención en las especies del trióxido de tungsteno debido a que es el óxido que está más relacionado con el presente trabajo de investigación. La estructura cristalina del trióxido de tungsteno depende en gran manera de la temperatura. Es tetragonal a temperaturas cercanas a los 1013 K, ortorrómbica de 603 a 1013 K, monoclinica de 290 a 603 K y triclinica de 223 a 290 K. De todas ellas, la estructura monoclinica es la más común.

El trióxido de tungsteno de color amarillo ( $WO_3$ ), es un polvo cristalino fino que se puede sintetizar al calcinar paratungstato de amonio a una temperatura controlada, donde ocurre la siguiente reacción:  $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O \rightarrow 12 WO_3 + 10NH_3 + 10H_2O$ . El óxido de tungsteno de color azul ( $WO_{3-x}$ ), es también un polvo cristalino fino. Sin embargo, a diferencia del  $WO_3$ , este se prepara con una calcinación rotatoria del paratungstato de amonio, a temperatura controlada en una atmósfera de reducción. Este tipo de compuesto es una mezcla de diferentes óxidos que incluyen al  $WO_3$  y al  $WO_2$ . El  $WO_{3-x}$  se utiliza principalmente en la producción de tungsteno metálico y carburo de tungsteno.

En la Tabla 2.5 se presentan las principales características de los óxidos de tungsteno.

Tabla 2.5  
Características de los óxidos de tungsteno ( $WO_{3-x}$ )

Compuesto	Color	Contenido de oxígeno	Tamaño de cristalito $TC \times 10^6$ , m	Densidad, $g \cdot cm^{-3}$
$WO_3$	amarillo	20.7 %	0-20	1.9-3.3
$WO_{2.85}$	azul	19.3-20.0%	5-20	1.8-3.3
$WO_{2.70}$	azul	18.5-19.2%	5-20	1.5-3.3

### 2.5.2 Óxido de circonio o circonia ( $ZrO_2$ )

La circonia ( $ZrO_2$ ) se puede encontrar de manera natural en la corteza terrestre en forma de badeleyita. De manera sintética la circonia generalmente se prepara por la adición de un hidróxido a una solución de Zr(IV) que posteriormente se calienta a elevadas temperaturas.

Este óxido es un sólido blanco e insoluble en agua, resiste el ataque de ácidos y tiene muy buenas propiedades mecánicas. Además, este material tiene un alto punto de fusión (2950 K), baja conductividad térmica y alta resistencia a la corrosión. Las propiedades fisicoquímicas de la circonia han permitido que su uso en el área de la catálisis vaya en aumento.

Se sabe que la circonia tiene tres fases estables, que son: cúbica, tetragonal y monoclinica.

En la Figura 2.6 se observa las temperaturas aproximadas alrededor de las cuales ocurren las transiciones de fases en la circonia.

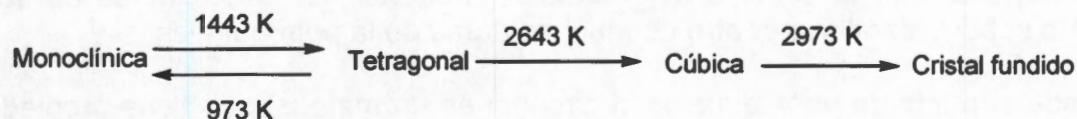


Figura 2.6 Temperaturas de transición de fase entre las estructuras estables de la circonia

Si la circonia se calienta gradualmente, al llegar a 1443 K ocurre la transición de fase de monoclinica a tetragonal. Sin embargo, si a partir de la estructura tetragonal el sólido se enfría gradualmente, la transición de fase de tetragonal a monoclinica no ocurre a 1443 K sino a 973 K, esto se debe a un fenómeno de histéresis que se ilustra en la Figura 2.7 [26].

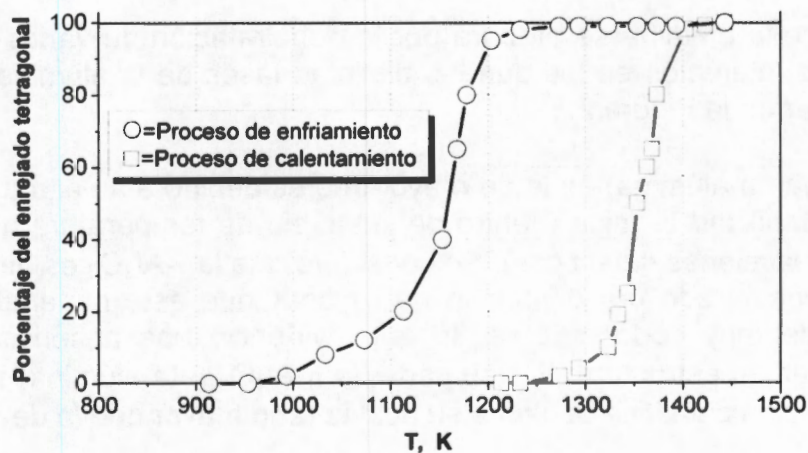


Figura 2.7 Diagrama de fases para la transición de la estructura monoclinica a tetragonal de la circonia

La transformación de fase tetragonal-monoclínica en la circonia ha generado un intenso interés tecnológico de este material, debido a que esta transformación se puede aprovechar para endurecerlo, con lo que se pueden mejorar sus propiedades mecánicas [27].

La estructura estable de la circonia a temperatura ambiente es la monoclínica. Sin embargo, se sabe que bajo ciertas condiciones específicas de síntesis es posible obtener un material poroso con simetría tetragonal metaestable [28].

El mecanismo de estabilización de la fase metaestable tetragonal a temperatura ambiente ha sido objeto de numerosas discusiones por más de 30 años y todavía no se ha llegado a un consenso. Las diferentes explicaciones involucran la presencia de fuerzas de tensión [29], la obtención de una baja energía libre por unidad de superficie de la fase tetragonal versus la fase monoclínica [30, 31], la similitud entre la estructura amorfa y la tetragonal [32], y la formación de una cristalización topotáctica, es decir, una transformación con desplazamientos atómicos internos, de tal manera que la estructura inicial y final sean equivalentes cristalográficamente [33]. La relativa alta área específica y su pequeño tamaño de cristal, hace que la circonia metaestable tetragonal despierte interés en su uso como soporte catalítico dentro de muchas áreas de la petroquímica.

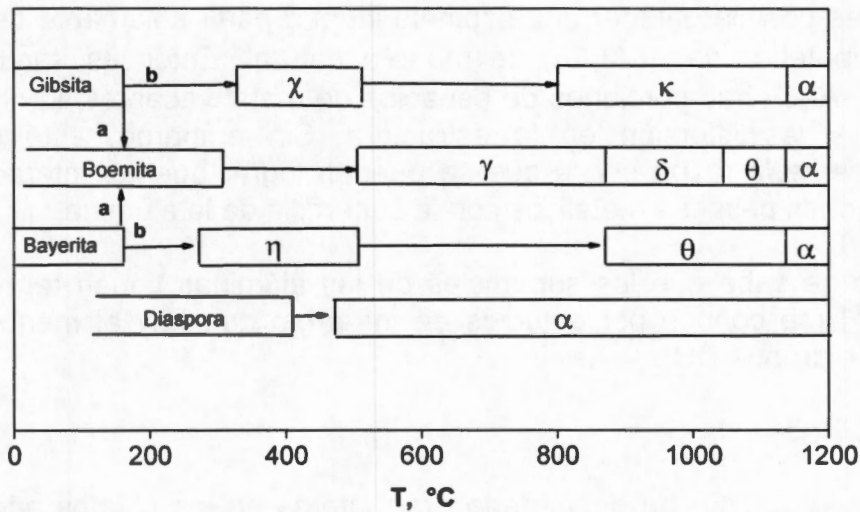
Desde el punto de vista químico la circonia es un material que tiene propiedades tanto oxidantes como reductoras.

### 2.5.3 Óxido de aluminio o alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

La alúmina es un soporte utilizado ampliamente en la industria de catalizadores debido a que es barato, estable estructuralmente y que puede ser preparado con una vasta variedad de tamaños de poro. Además, el material se encuentra disponible comercialmente en un amplio intervalo de áreas específicas (desde 100 a 600  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) [34].

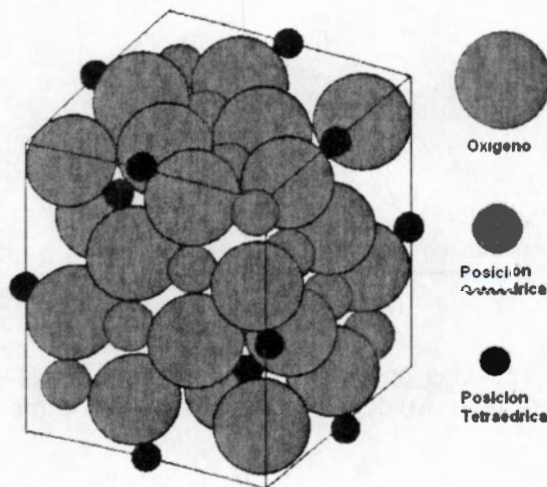
Generalmente la alúmina se prepara por la deshidratación de varios hidróxidos de aluminio. Los intervalos en los que las distintas fases de la alúmina son estables se pueden ver en la Figura 2.8.

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (gama-alúmina) es la de mayor interés debido a su alta área específica y relativa estabilidad térmica (dentro del intervalo de temperatura que se emplea en muchas reacciones catalíticas). Se considera que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es amorfa debido a que se ha encontrado por difracción de rayos-X que este material tiene tenues reflexiones de muy corto alcance, lo que evidencia una ausencia palpable de cristalinidad en su estructura. Por su parte, la  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (eta-alúmina) se ha utilizado en la reformación catalítica debido a su acidez (aún mayor que la de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [34].



**Figura 2.8** Secuencia de descomposición de los hidróxidos de aluminio y fases estables de la alúmina

Las alúminas  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tienen formas cristalográficas similares al de una espinela. Las espinelas son óxidos con fórmula ideal  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , una espinela se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto donde los oxígenos están ligados tanto a los iones A (ocupando la octava parte de las posiciones tetraédricas) como a los iones B (ocupando la mitad de las posiciones octaédricas). Etimológicamente, la palabra espinela viene del latín spina, espina, en alusión probablemente a la forma puntiaguda de los cristales. El compuesto clásico que tiene la estructura de espinela es el  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (ver Figura 2.9). Tanto  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tienen estructuras similares a las de espinela pero en forma distorsionada, siendo el grado de distorsión más acentuado en  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [34].



**Figura 2.9** Estructura espinela de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

En cristalografía, una espinela ideal tiene una relación atómica metal-oxígeno de 3:4, sin embargo, en la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se observa que la relación es 2:3. Por lo tanto, no es posible obtener una espinela ideal a partir solamente de Al y O (con fórmula hipotética de  $\text{Al-Al}_2\text{O}_4$ ) de manera natural. Entonces, tanto en  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  como en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hay porciones de espacios de metal vacantes, lo que provoca el desorden y la distorsión en la estructura. Sin embargo, este desorden es probablemente la razón por la que se pueden lograr buenas interacciones entre varios cationes pesados metálicos con la superficie de la alúmina.

Por último se sabe que las superficies de las alúminas tienen terminaciones de grupos OH (se conoce por estudios de infrarrojo que hay al menos cinco tipos distintos de grupos OH).

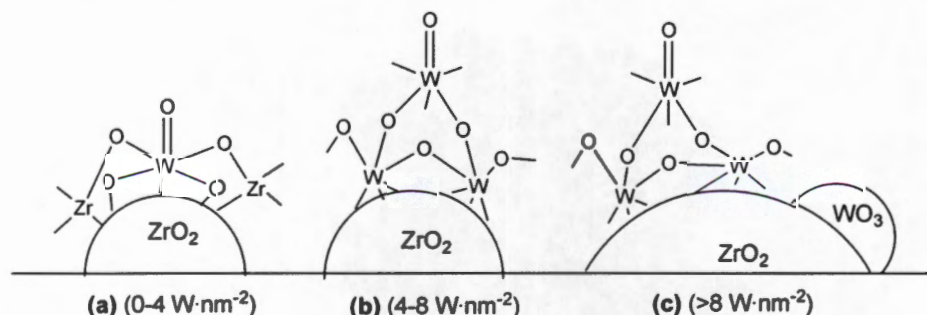
### 2.5.4 $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$

El sistema  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  ha despertado gran interés en los últimos años dentro del campo de la catálisis, debido principalmente a sus características ácidas, alta resistencia a la corrosión y elevada estabilidad térmica.

Hino y Arata [35], probablemente fueron los primeros en dar a conocer la síntesis de sólidos con características altamente ácidas soportando  $\text{WO}_3$  sobre  $\text{ZrO}_2$ .

Iglesia y col. [36] después de caracterizar con absorción de UV-vis, Quimisorción de  $\text{CO}_2$  y espectroscopia Raman varios catalizadores de  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  con diferentes densidades superficiales (átomos de W por  $\text{nm}^2$ ), propusieron modelos para representar a las especies de óxido de tungsteno enlazadas al soporte.

Estos autores plantearon que según la densidad de tungsteno en la superficie se pueden identificar tres regiones, que son: densidad baja ( $0\text{-}4 \text{ W}\cdot\text{nm}^{-2}$ ), densidad intermedia ( $4\text{-}8 \text{ W}\cdot\text{nm}^{-2}$ ) y densidad alta ( $>8 \text{ W}\cdot\text{nm}^{-2}$ ), ver Figura 2.10.



**Figura 2.10** Estructuras propuestas por Iglesia y col., 1999 para el catalizador  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  con diferentes densidades superficiales. (a) densidad baja; (b) densidad intermedia y (c) densidad alta

A continuación se dan las características específicas de cada una de las regiones.

a) Región de baja densidad

En esta región existen pocos sitios ácidos. La conectividad entre los grupos  $WO_x$  no es influenciada por la superficie, es decir, los grupos  $WO_x$  no interactúan unos con otros para formar enlaces W-O-W. La superficie de circonia estabiliza a las especies  $WO_x$  altamente dispersas (electrónicamente aisladas unas de otras). La estabilización se realiza a través de la formación de enlaces W-O-Zr entre las especies  $WO_6$  octaédricas y la superficie de la circonia. Las especies aisladas de monotungstos  $WO_6$  octaédricos son difíciles de reducir. A esta región también se le puede denominar de submonocapa [36].

b) Región de densidad intermedia

En esta región hay un gran dominio de electrones deslocalizados a través de la formación de enlaces W-O-W, que tienen estructuras de politungstos bidimensionales y de pequeños agregados  $(WO_3)_n$ . Los enlaces iniciales W-O-W se forman por la condensación de las especies  $WO_x$ , causada por el tratamiento térmico, o por el incremento en la cantidad de tungsteno agregado durante la preparación del material. Esto ocasiona que el área específica de la circonia paulatinamente disminuya y la densidad de especies  $WO_x$  se incremente. La monocapa de politungstos se alcanza cuando la densidad es cercana a los  $8 \text{ W}\cdot\text{nm}^2$ . Cuando se comparan las estructuras de los politungstos bidimensionales de la región intermedia con los isopolitungstos del metatungstato de amonio se observa que son muy similares. Las especies de politungstos en la región intermedia se pueden reducir a temperaturas similares a las que se necesitan para reducir a las especies de heteropolitungstos presentes en el ácido fosfotúngstico (cabe mencionar que esta temperatura de reducción es significativamente menor que la necesaria para reducir a las especies  $WO_x$  aisladas de la región de baja densidad). En esta región intermedia se propone que hay sitios ácidos Brønsted [36].

c) Región de alta densidad

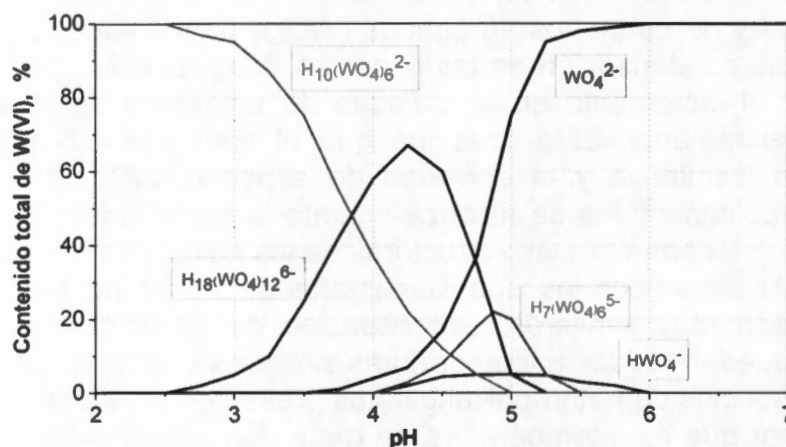
A densidades superficiales cercanas a los  $10 \text{ W}\cdot\text{nm}^2$  existe la formación de cristales  $WO_3$ . La coloración amarilla en las muestras  $WO_x\text{-ZrO}_2$  evidencia la formación de cristales  $WO_3$ . En esta región hay una disminución en la dispersión de especies  $WO_x$ . Con el exceso de especies  $WO_x$  se propicia el crecimiento paulatino de los cristales  $WO_3$ , debido a la formación de enlaces W-O-W y el debilitamiento de enlaces W-O-Zr, lo que ocasiona que las especies  $WO_x$  migren en la superficie y se aglomeren en forma de cristales  $WO_3$ . En esta región hay una multicapa de especies de politungstos en coexistencia con especies  $WO_3$  cristalinas [36].

Desde nuestro punto de vista, el modelo estructural propuesto por Iglesia y col., tiene el inconveniente de ser demasiado esquemático. El sentido común nos

advierde que se deben esperar interacciones superficiales sumamente complejas entre los politungstatos y el óxido de circonio, y no tan simplificadas como las que proponen Iglesia y col. Además, el enfoque de este modelo está dirigido exclusivamente al efecto que se provoca en la superficie por la modificación del contenido de tungsteno durante la síntesis, por lo que faltaría tratar el efecto de la temperatura en el rompimiento y formación de los enlaces W-O, W-Zr y Zr-O.

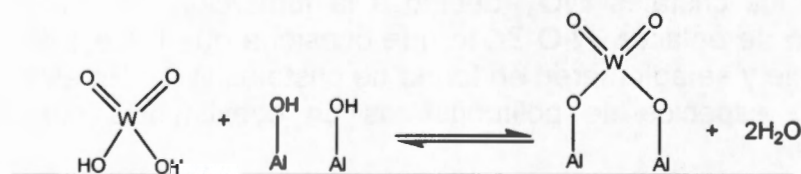
### 2.5.5 $WO_x-Al_2O_3$

Uno de los métodos más utilizados para preparar catalizadores de  $WO_x-Al_2O_3$  es por la impregnación de la  $\gamma-Al_2O_3$  por llenado de poro con soluciones acuosas de meta o paratungstato de amonio. Las especies en solución de tungsteno dependen del pH y la temperatura entre otros factores. La Figura 2.11 muestra el tipo de especies que más se favorecen en función del pH y del porcentaje de W (IV) presente en la solución [37].



**Figura 2.11** Especies predominantes de tungsteno como función del pH y del porcentaje de especies  $W^{IV}$  de acuerdo con Wesolowski y col., 1984

La interacción de estos politungstatos con la alúmina se lleva a cabo a través de la interacción electrostática de los grupos hidroxilos [38]. Según la propuesta de Ng y col. [39], durante la síntesis del catalizador  $WO_x-Al_2O_3$ , cada átomo de tungsteno interactúa con dos grupos OH, y posteriormente durante la calcinación se produce la descomposición del politungstato para formar un complejo con enlaces W-O-Al, ver Figura 2.12.



**Figura 2.12** Modelo que representa la interacción entre las especies de tungsteno y la alúmina propuesto por Ng y col., 1976



Karakonstantis y col. [40], propusieron modelos químicos para las estructuras de catalizadores  $W^{(VI)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para ello, prepararon distintas muestras a varios pH con el método de deposición y filtración al equilibrio. Estos autores encontraron que se depositaban especies tetraédricas de  $W^{(VI)}$  bien dispersas (formando presumiblemente una monocapa) cuando se favoreció el intercambio de las especies monoméricas " $\text{WO}_4^{2-}$ " en el intervalo de pH de 7.4 a 4.9. En contraste, existió una baja dispersión, además de una relativamente pequeña cantidad de  $W^{(VI)}$  tetraédrico y de cristales de  $\text{WO}_3$  cuando se favoreció el intercambio de la especie polimérica " $\text{HW}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{5-}$ " en el intervalo de pH de 4.0 a 3.5.

En la Figura 2.13 se observan los modelos estructurales que estos autores plantearon con base en las evidencias mostradas por las técnicas de caracterización que emplearon (fisisorción de  $\text{N}_2$ , espectroscopia fotoelectrónica, difracción de rayos-X, espectroscopia de reflectancia difusa, reducción de temperatura programada, quimisorción de  $\text{NO}$ , micro electrofóresis y termogravimetría diferencial).

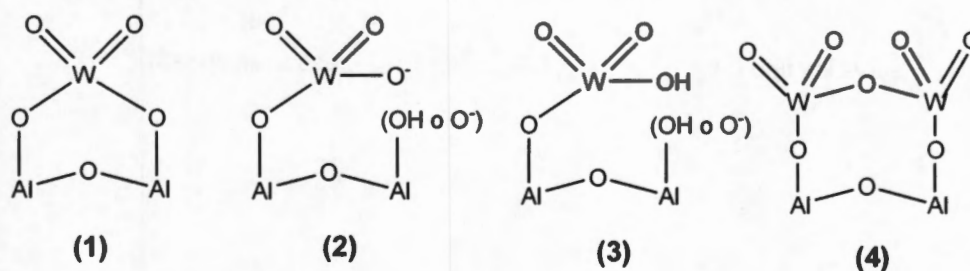


Figura 2.13 Tipo de interacción entre las especies de tungsteno y la superficie de alúmina propuestas por Karakonstantis y col., 1996

Las especies de tipo (1) son bastante estables, es decir, no se espera que sufran transformaciones durante los procesos térmicos (secado y calcinación). Las de tipo (2) son inestables y pueden sufrir tres tipos de transformación. Primero, pueden transformarse en especies de tipo (3). Segundo, pueden dimerizarse y dar como resultado especies de tipo (4). Y tercero, pueden transformarse en especies de tipo (1) presumiblemente por vía las especies de tipo (3). Sin embargo, parece razonable asumir que la segunda posibilidad es menos probable que la primera. De hecho, la dimerización requiere que se depositen dos especies negativas de  $W(\text{VI})$  en dos grupos  $\text{AlOH}$  adyacentes.

Tomando en cuenta que la formación de las especies de tipo (1) tienen lugar exclusivamente en pares de grupos  $\text{AlOH}$  adyacentes, se puede suponer que las especies de tipo (2) se forman en grupos  $\text{AlOH}$  aislados.

Finalmente, Karakonstantis y col., plantearon propuestas para algunas transformaciones, que se obtienen como consecuencia de los procesos de calcinación (ver Figura 2.14).

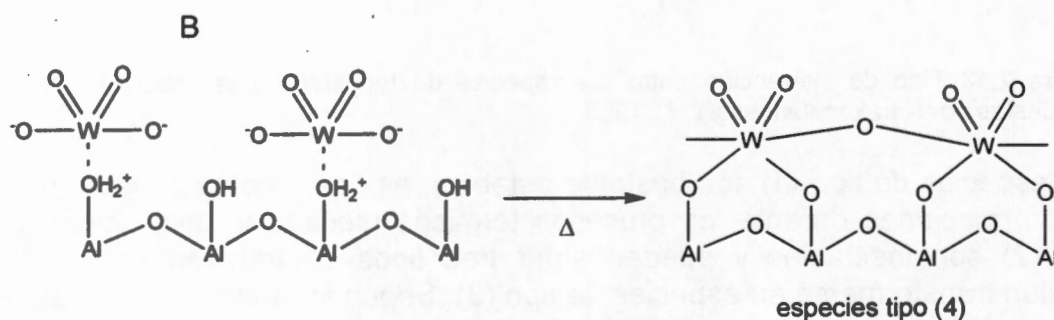
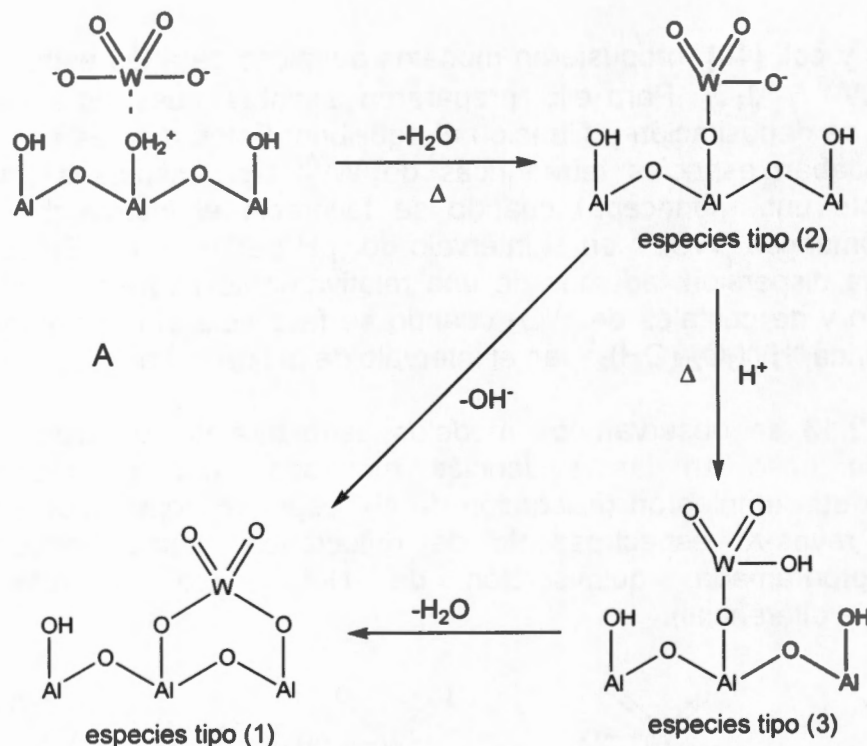


Figura 2.14 Transformaciones de las especies por efecto del calentamiento propuestas por Karakonstanties y col., 1996

## 2.6 Conclusiones

En este capítulo se reconoció la necesidad de contar con modelos cinéticos fundamentales para mejorar el diseño, escalamiento y puesta en operación de procesos basados en la tecnología O-E, que es una tecnología relativamente reciente, y que se puede utilizar como alternativa para la eliminación del azufre presente en combustibles pesados (v.g. diesel).

Se estableció una justificación de la selección del tipo de molécula modelo azufrada, agente oxidante y catalizadores con los que se trabajó en la presente investigación a partir del análisis bibliográfico.

## 2.7 Referencias

- [1] Bonde, S.E.; Chapados, D.; Gore, W.L.; Dolbear, G. y Skov, E., NPRA, AM-00-25, **2000**.
- [2] Levy, R.E.; Rappas, A.S.; Decanio, S.J. y Nero, V.P., NPRA, AM-01-10, **2001**.
- [3] Cullen, M. y Avidan, A., NPRA, AM-01-55, **2001**.
- [4] Mei, H.; Mei, B.W. y Yen, T.F., *Fuel*, **82**, 405-414, **2003**.
- [5] Liotta, F.J. y Han, Y., NPRA, AM-03-23, **2003**.
- [6] Gosling, C.D.; Gembicki, V.A.; Gatan, R.M., Cavanna, A. y Molinari, D., NPRA, AM-04-48, **2004**.
- [7] Shiraishi, Y.; Tachibana, K.; Hirai, T. y Komasaawa. I., *Energy Fuels*, **17**, 95-100, **2003**.
- [8] Shiraishi, Y.; Hirai, T. y Komasaawa, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40** (1), 293-303, **2001**.
- [9] Shiraishi, Y.; Taki, Y.; Hirai, T. y Komasaawa, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (12), 4538-4544, **1999**.
- [10] Shiraishi, Y.; Hirai, T. y Komasaawa, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (9), 3300-3309, **1999**.
- [11] Shiraishi, Y.; Hirai, T. y Komasaawa, I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (9), 3310-3318, **1999**.
- [12] Drago, R.S. y Burns, D.S., *J. Catal.*, **166**, 377-379, **1997**.
- [13] Hulea, V.; Fajula, F. y Bousquet, J., *J. Catal.*, **198**, 179-186, **2001**.
- [14] Dumitriu, E.; Guimon, C.; Cordoneanu, A.; Casenave, S.; Hulea, T.; Chelaru, C.; Martinez, H. y Hulea, V., *Catal. Today*, **66**, 529-534, **2001**.
- [15] Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W.; Ishihara, A.; Imai, T. y Kabe, T., *Energy & Fuels*, **14**, 1232-1239, **2000**.
- [16] Williams, J., *Trans. Faraday Soc.*, **24**, 245, **1928**.
- [17] Tam, P.S.; Kittrell, J.R. y Eldridge, J.W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 321-324, **1990**.
- [18] Murata, S.; Murata, K.; Kidena, K. y Nombra, M., *Energy & Fuels*, **18**, 116-121, **2004**.
- [19] Otsuki, S.; Nonaka, T.; Qian, W.; Ishihara, A.; Kabe, T. y Sekiyu, G., *Jpn. Pet. Inst.*, **42** (5), 315-320, **1999**.
- [20] Wang, D.; Qian, E. W.; Amano, H.; Okata, K.; Ishihara, A. y Kabe, T., *Appl. Catal. A*, **253**, 91-99, **2003**.
- [21] Sampanthar, J. T.; Xiao, H.; Dou, J.; Nah, T. Y.; Rong, X. y Kwan, P., *Appl. Catal. B*, **63**, 85-93, **2005**.
- [22] Rayner-Canham, G., *Química Inorgánica Descriptiva*. 2ª ed., Prentice Hall, México, p. 595, **2000**.
- [23] Chang, R., *Química*, 6ª ed., Mc Graw Hill, México, p. 994, **1999**.
- [24] Easton, M.F.; Mitchell, A.G. y Wynne-Jones, W.F.K., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 796, **1952**.

- [25] Phibbs, K. y Giguere, K.A., *Can. J. Chem.*, 29, 173-181, **1951**.
- [26] Patil, R.N. y Subbarao, E.C., *Acta Cryst.*, A26, 535-542, **1970**.
- [27] French, R.H.; Glass, S.J.; Ohuchi, F.S.; Xu, Y.N. y Ching W.Y., *Phys. Rev. B*, 49(8), 5133-5142, **1994**.
- [28] Jouanne, M.; Morhange, J.F.; Kanehisa, M.A.; Haro-Poniatowski, E.; Fuentes, G.A.; Torres, E. y Hernández-Téllez, E., *Phys. Rev. B*, 64, 155404-155407, **2001**.
- [29] Mitsuhashi, I.; Ichihara, M. y Tatsuke, U., *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 97-101, **1974**.
- [30] Garvie, R.C., *J. Phys. Chem.*, 82 (2), 218-224, **1978**.
- [31] Garvie, R.C. y Goss, M.F., *J. Mater. Sci.*, 21, 1253-1257, **1986**.
- [32] Livage, J.; Doi, K. y Mazieres, C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 51, 349-353, **1968**.
- [33] Tani, E.; Yoshimura, M. y Somiya, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1), 11-14, **1983**.
- [34] Satterfield, C.N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2<sup>a</sup> ed., Mc Graw Hill, New York, p. 554, **1991**.
- [35] Hino, M. y Arata, K., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1259-1260, **1988**.
- [36] Barton, D.G.; Shtein, M.; Wilson, R.D.; Soled, S.L. e Iglesia, E., *J. Phys. Chem. B*, 103, 630-640, **1999**.
- [37] Wesolowski, D.; Drummond, S.E.; Mesmer, R.E. y Ohmoto, H., *Inorg. Chem.* 23, 1120-1130, **1984**.
- [38] Vermaire, D.C. y Van Berge., *J. Catal.*, 116, 309-317, **1989**.
- [39] Ng, K.T. y Hércules, D.M., *J. Phys. Chem.*, 80, 2094-2102, **1976**.
- [40] Karakonstanties, L.; Matralis, H.; Kordulis, Ch. y Lycourghiotis, A., *J. Catal.* 162, 306-319, **1996**.

### Planteamiento del Problema

#### 3.1 Revisión bibliográfica

Para la revisión bibliográfica se realizó una búsqueda de los trabajos que están relacionados con el tema de oxidación de DBT con  $H_2O_2$  más recientes, para ello se abordó la reacción de oxidación tanto de sistemas homogéneos como heterogéneos.

Es pertinente aclarar que esta inspección no estuvo enfocada a la búsqueda de nuevos catalizadores. Sin embargo, la exploración ayudó en la selección de los catalizadores  $WO_x-ZrO_2$  y  $WO_x-Al_2O_3$  como prospectos catalíticos adecuados de toda la gama de posibilidades que se encuentran disponibles.

El análisis bibliográfico también estuvo dirigido a la identificación de los parámetros relevantes que intervienen durante la reacción química, tales como: estequiometría, intermediarios, temperatura, concentración de reactivos y productos, velocidad de reacción, orden de reacción, mecanismo químico, recuperabilidad del catalizador, selectividad, entre otros, y que se tomaron en cuenta para establecer las condiciones de reacción utilizadas en la presente investigación. Asimismo, se discutió el tipo de interacciones químicas que se presentan cuando se utilizan diferentes tipos de catalizadores con la finalidad de detectar los aspectos mecanísticos más importantes en este tipo de sistemas.

De la revisión bibliográfica se encontró que a nuestro conocimiento solo hay un trabajo publicado que desarrolla un modelo cinético construido con base en pasos elementales de reacción [1]. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos publicados hasta el momento solamente hay reportadas expresiones de velocidad de reacción en la forma de ley de potencias.

##### 3.1.1 Oxidación de DBT con $H_2O_2$ en la presencia de catalizadores homogéneos

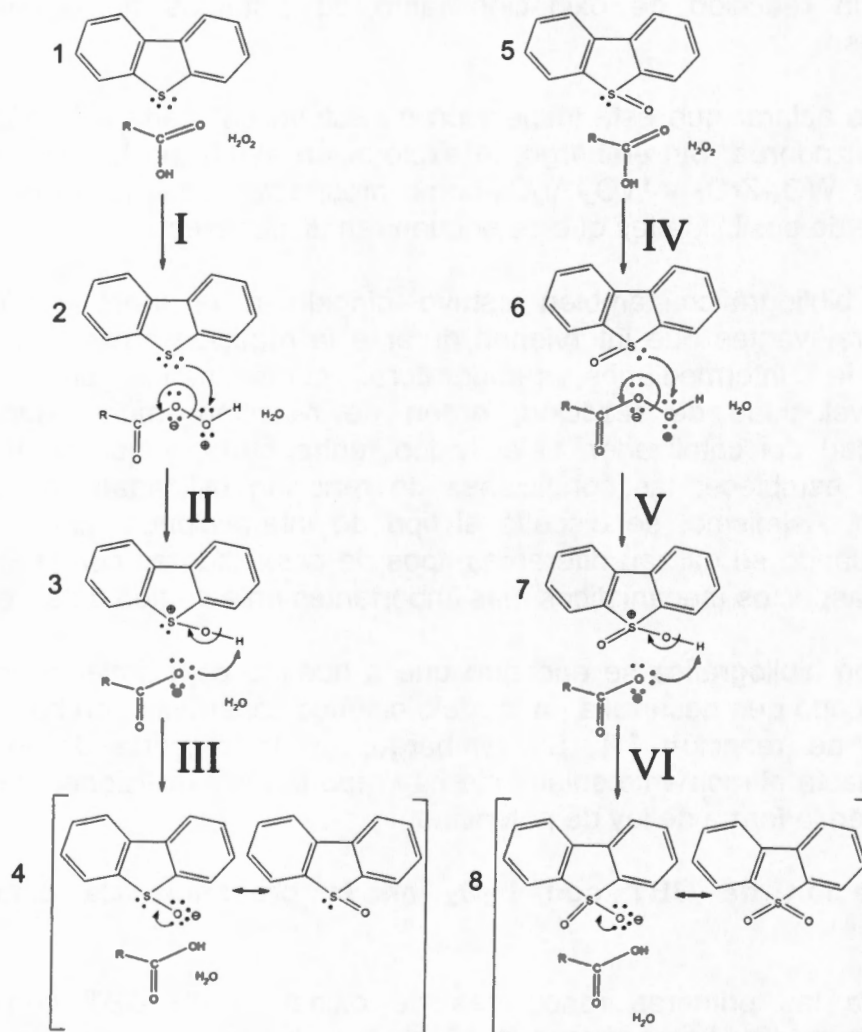
Posiblemente las primeras reacciones de oxidación de DBT con  $H_2O_2$  se realizaron en medios homogéneos [2-5]. Una de las ventajas de las reacciones homogéneas es que generalmente en ellas no hay problemas por difusión, ya que el catalizador se encuentra formando una sola fase con el medio [6]. Los catalizadores homogéneos más empleados en la oxidación han sido: ácidos

orgánicos, polioxometalatos y complejos-ligando, a continuación se describen los resultados obtenidos en cada uno de ellos.

**A. Interacciones químicas presentes cuando se utilizan ácidos orgánicos como catalizadores**

En muchas ocasiones, cuando se emplean ácidos orgánicos para catalizar oxidaciones, se pueden plantear mecanismos de reacción con el apoyo de teorías desarrolladas por la química orgánica. Por ejemplo, en la Figura 3.1 se muestra un mecanismo de reacción propuesto, donde en la Figura 3.1 la letra "R" es igual a -CH<sub>3</sub>; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, etc. Este mecanismo es similar al planteado por Bonde y col. [2].

Este mecanismo consta de 6 etapas y 8 estados (identificados en la Figura 3.1 con números romanos y arábigos, respectivamente).



**Figura 3.1** Mecanismo propuesto para la oxidación de DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la presencia de un ácido orgánico como catalizador

En la primer etapa (paso del estado 1 al 2), el  $H_2O_2$  se combina con el ácido orgánico para formar el perácido correspondiente. Se resalta que en este paso se forma también agua como un subproducto de la combinación entre el ácido y el  $H_2O_2$ .

En la segunda etapa (paso del estado 2 al 3), se presenta el ataque nucleofílico de los electrones libres del azufre sobre el oxígeno que tiene carga parcial positiva en el perácido, lo que a su vez provoca la ruptura del enlace O-O en el perácido y la formación del enlace S-O en el DBT.

En la tercera etapa (paso del estado 3 al 4), los electrones libres del oxígeno con carga negativa se enlazan con el hidrógeno del enlace H-O-S del DBT, lo que ocasiona la formación de un nuevo enlace O-H en el ácido. En esta etapa se recupera la estructura química original del ácido orgánico y también se forma el dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO). Las dos estructuras en resonancia del DBTO se muestran entre corchetes en la Figura 3.1, que a su vez corresponden al estado 4.

Ahora bien, para la formación del dibenzotiofeno sulfona ( $DBTO_2$ ) se siguen etapas similares a las descritas anteriormente para el DBTO. De tal manera que se pueden establecer analogías tanto para etapas como para estados: I-IV, II-V y III-VI (para las etapas) y 1-5, 2-6, 3-7 y 4-8 (para los estados).

Bonde y col. [2], reportan en su trabajo que no encontraron la presencia de DBTO en sus reacciones, esto los llevó a suponer que el paso de DBTO a  $DBTO_2$  es muy rápido comparado con el paso de DBT a DBTO. Asimismo, estos autores comentan que los perácidos orgánicos desempeñan un papel muy importante en este esquema de reacción, ya que permiten la transferencia de átomos de oxígeno hacia el azufre de manera eficiente y selectiva.

Bonde y col., no comentan las desventajas de su proceso, sin embargo, se pueden mencionar dos desventajas del uso de ácidos orgánicos.

La primera desventaja tiene que ver con la purificación del ácido orgánico. Para mantener eficientemente a la reacción de oxidación hay que alimentar al ácido orgánico lo más puro posible, separándolo de cualquier contaminante (por ejemplo agua). Se sabe que el ácido orgánico es muy soluble en agua, por lo que la separación entre ácido y agua no es sencilla. Hay que recordar que el agua es un subproducto en el mecanismo de reacción planteado en la Figura 3.1, además generalmente el  $H_2O_2$  no se alimenta puro sino como soluciones acuosas (usualmente al 30 % en peso). Esta desventaja está íntimamente relacionada con la poca recuperabilidad de catalizador, ya que es muy común en este tipo de procesos el alimentar una cantidad significativa de ácido orgánico fresco para compensar el faltante que no se logra recuperar.

La segunda desventaja tiene que ver con el deterioro de los equipos empleados en el proceso, ya que al estar contruidos generalmente con acero pueden sufrir una elevada corrosión por la presencia de los ácidos.

La problemática de estas dos desventajas ha sido previamente descrita por Gates y col. para otro tipo de procesos, en donde también se han empleado ácidos como catalizadores [7]. Dadas las dos desventajas mencionadas anteriormente se puede plantear que es muy probable que el proceso funcione más eficientemente si se utilizan catalizadores heterogéneos, como los utilizados en las propuestas de diseño de Lyondell y UOP-LLC [8, 9] descritas previamente en el capítulo II.

La estequiometría de la reacción también es un aspecto importante que hay que tomar en cuenta. Bonde y col. [2], proponen que la oxidación se puede llevar a cabo con cantidades estequiométricas de los perácidos. La estequiometría global de la reacción se puede observar en la Figura 3.2; en esta ocasión se han eliminado todos los intermediarios mostrados en la Figura 3.2 con el objetivo de simplificar la explicación.

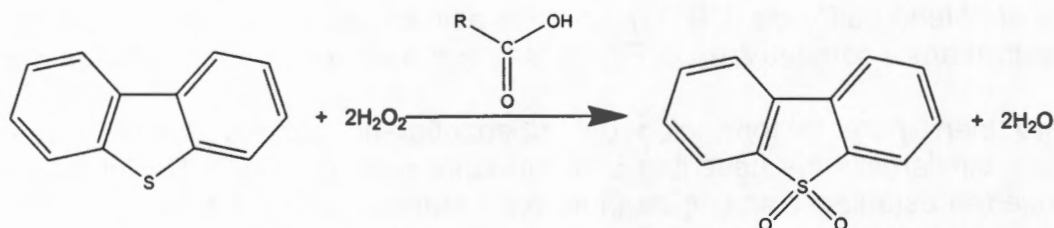


Figura 3.2 Estequiometría global de la reacción de oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$

Para poder formar un mol de  $\text{DBTO}_2$ , se observa que se necesitan dos moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por cada mol de DBT.

La reacción descrita por Bonde ya había sido previamente por Overberger y Cummins [10] y por Heimlich y Wallace [11]. Estos investigadores posiblemente fueron los pioneros que propusieron un mecanismo de reacción similar al presentado en las Figuras 3.1 y 3.2. Incluso estos autores establecen una generalización del mecanismo de reacción, ya que lo aplican a cualquier compuesto de azufre que tenga dos pares de electrones libres en el átomo de azufre. Esta generalización se muestra en la Figura 3.3, donde solo se muestra la etapa para pasar de sulfuro a sulfóxido ya que con un mecanismo análogo se puede ilustrar la transformación de sulfóxido a sulfona.

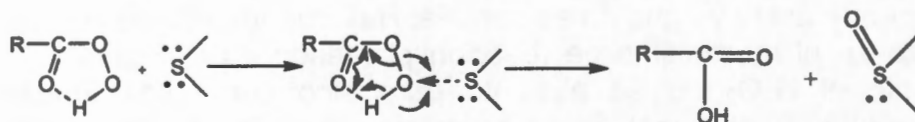


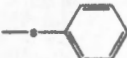
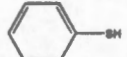
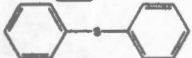
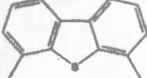
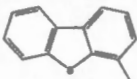
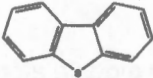
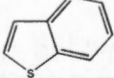
Figura 3.3 Mecanismo general para la oxidación de sulfuros con perácidos

La pregunta que surge inmediatamente de las observaciones anteriores es si cualquier compuesto azufrado (representado por  $-\text{S}-$  en la Figura 3.3) reaccionará con la misma velocidad bajo las mismas condiciones de reacción.



En este sentido Kabe y col. [4], hicieron experimentos para oxidar diferentes compuestos azufrados con  $H_2O_2$  en la presencia de ácido fórmico como catalizador, y concluyeron que la velocidad de reacción depende de la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados del trabajo de Kabe y col.

**Tabla 3.1**  
Densidad electrónica sobre el átomo de azufre y constante de velocidad para diferentes compuestos azufrados

Compuesto azufrado	Estructura	Densidad electrónica	k, $L^{-1}\cdot min^{-1}$
Metil-fenil-sulfuro (MFS)		5.915	$2.95 \times 10^{-1}$
Tiofenol (TF)		5.902	$2.70 \times 10^{-1}$
Difenil-sulfuro (DS)		5.860	$1.56 \times 10^{-1}$
4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)		5.760	$7.67 \times 10^{-2}$
4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT)		5.759	$6.27 \times 10^{-2}$
Dibenzotiofeno (DBT)		5.758	$4.60 \times 10^{-2}$
1-Benzotiofeno (BT)		5.739	$5.74 \times 10^{-3}$

Resultados publicados por Otsuki y col., 2000

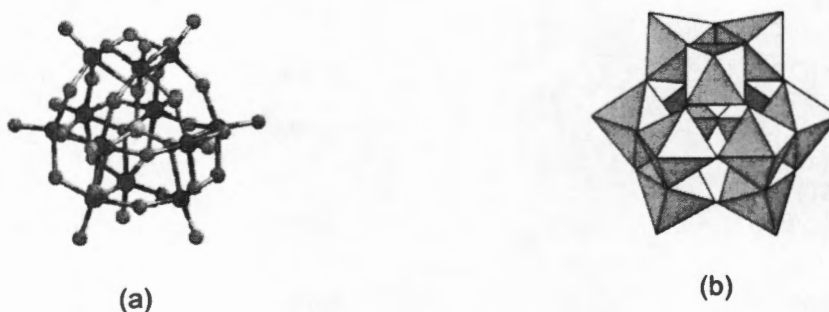
En la Tabla 3.1 se observa en general que a medida que se incrementa la densidad electrónica sobre el átomo de azufre también se incrementa la constante de velocidad aparente de la reacción. Sin embargo, esta aseveración puede resultar cuestionable para el caso del dibenzotiofeno y sus compuestos alquilsustituidos, ya que si bien es cierto que la actividad de la reacción aumenta a medida que la molécula de dibenzotiofeno tiene más alquilsustituyentes, el valor de la densidad electrónica es prácticamente el mismo para dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno.

## B. Interacciones químicas presentes cuando se utilizan heteropolianiones y polioxometalatos como catalizadores

Lucy y col. [12] utilizaron como catalizador un heteropolianión al combinar ácido fosfotúngstico con  $H_2O_2$  para oxidar DBT. Este grupo de investigación encontró que hay dos reacciones que están compitiendo entre sí: 1) la reacción de oxidación de DBT y 2) la reacción de desproporción de  $H_2O_2$ .

Si bien es cierto que estos resultados son interesantes, estos autores no seleccionaron un disolvente representativo del diesel para llevar a cabo sus experimentos, ya que utilizaron tolueno para disolver al DBT.

Te y col. [13], estudiaron la oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando polioxometalatos como catalizadores (en la Figura 3.4 se ilustra un ejemplo del tipo de estructuras que forman los polioxometalatos). Se sabe que los iones fosfotúngsticos y fosfomolibdicos con estructura tipo Keggin se transforman a especies polioxoperoxo en la presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [14]. Te y col. [13], encontraron que los compuestos fosfotúngsticos son mucho mejores precursores catalíticos que sus contrapartes de molibdeno, a pesar de que se sabe que los compuestos fosfomolibdicos tienen un alto potencial redox. Esto probablemente se deba a que la actividad no es influenciada por la estructura de Keggin original (y su potencial redox), sino por las especies intermediarias polioxoperoxo formadas, tales como:  $\text{PO}_4[\text{MO}(\mu\text{-O}_2)(\text{O}_2)]_4^{3-}$ .



**Figura 3.4** Estructura Keggin de un polioxometalato. (a) modelo atómico, (b) modelo poliédrico

Estos autores también encontraron que la actividad fue prácticamente la misma cuando se utilizó la sal de sodio del ácido fosfotúngstico [ $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ] que la obtenida con su equivalente en su forma ácida [ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ], lo que posiblemente significa que la función ácida del catalizador no fue significativa en el proceso de oxidación de DBT.

A partir de los valores de energía de activación, estos autores establecieron que la reactividad del DBT disminuye con el incremento de los grupos metilo en las posiciones 4 y 6. El comportamiento de reactividad anterior posiblemente se deba a que el átomo de tungsteno (en las especies polioxoperoxo) se encuentra dentro de una estructura altamente poblada (con estado de coordinación VII). Si el DBT interactúa con la estructura vía el átomo de azufre para formar un estado de transición, se espera que los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 del DBT impongan un impedimento estérico a la interacción.

En la especie polioxoperoxo formada a partir de un polioxometalato hay dos grupos peroxo en cada átomo de tungsteno. La alta "concentración" de grupos peroxo en el átomo de tungsteno hace eficiente la conversión de DBT a  $\text{DBTO}_2$ . Esto puede representar una ventaja del sistema polioxometalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre el sistema ácido orgánico/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , en donde se sabe que las sulfonas se producen en dos pasos (ver la sección A anterior). La otra ventaja es la naturaleza catalítica del sistema polioxometalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que solo pequeñas cantidades de

polioxometalato son necesarias para llevar a cabo la oxidación, mientras que en el sistema ácido orgánico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se necesita una gran cantidad de ácido orgánico.

Por otro lado, Komintarachat y Trakarnpruk [15], recientemente oxidaron benzotiofeno (BT), DBT y 4,6-DMDBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la presencia de diferentes polioxometalatos como catalizadores. El orden de reactividad que se obtuvo con los catalizadores estudiados por Komintarachat y Trakarnpruk fue: 11-tungstovanadato [V(VW<sub>11</sub>)O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> > complejo polioxotungstato [W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup> ~ 11-tungsto-1-vanadofosfato [PVW<sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> > complejo de molibdofosfato [PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> > (vanadilpirofosfato VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### C. Interacciones químicas presentes cuando se utilizan complejos-ligando como catalizadores

Se sabe que los compuestos formados por complejos-ligando son muy efectivos para activar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en soluciones acuosas con largos periodos de vida y alto carácter hidrofílico [16]. Lo anterior se logra cuando este tipo de compuestos se enlazan con un átomo de oxígeno del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar un intermediario sumamente reactivo. El catalizador Fe-TAML es un complejo-ligando representativo de este tipo de compuestos en donde un átomo de hierro se enlaza con un ligando tetra-amido-macroscíclico (TAML). La Figura 3.5 muestra la estructura química de este tipo de compuestos, donde X y R pueden ser F y Cl, respectivamente.

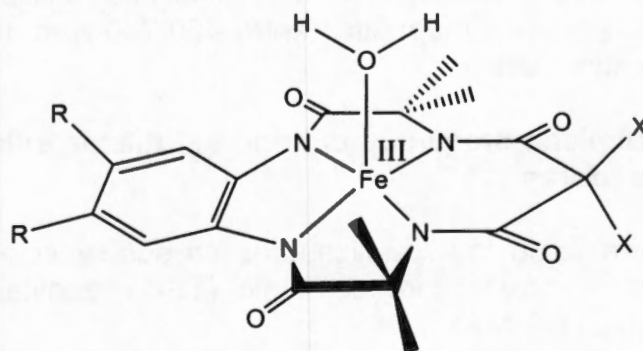


Figura 3.5 Representación de la familia de catalizadores Fe-TAML

Debido a que el DBT y sus derivados son prácticamente insolubles en agua, es necesario utilizar un co-disolvente para lograr la interacción entre Fe-TAML, DBT y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Generalmente se pueden emplear disolventes polares como co-disolventes.

Recientemente Collins y col. [17] utilizaron un catalizador Fe-TAML en reacciones de oxidación de DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando tert-butanol como co-disolvente. Estos autores demostraron que solo se necesitan muy pequeñas cantidades del catalizador para lograr una oxidación sustancial, por ejemplo, con relación molar catalizador/DBT = 1/1000. Además, demostraron que la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

no representa una reacción competitiva cuando se usa este tipo de catalizador, lo que conlleva a un eficiente uso del  $H_2O_2$  en la oxidación homogénea del DBT.

Lo descrito anteriormente permite establecer que el mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de DBT con  $H_2O_2$  con catalizadores homogéneos está relativamente bien fundamentado con base en los esquemas derivados de la química orgánica. Sin embargo, no ocurre lo mismo cuando se utilizan catalizadores heterogéneos, ya que las interacciones se vuelven más complejas. Más aún, las interacciones son distintas dependiendo del tipo de catalizador empleado y es necesario analizar cada caso por separado. Por esta razón en la siguiente sección se abordará el tema de las oxidaciones con catalizadores heterogéneos.

### **3.1.2 Oxidación de DBT con $H_2O_2$ en la presencia de catalizadores heterogéneos**

Actualmente existen pocos trabajos relacionados con la oxidación heterogénea de compuestos azufrados con  $H_2O_2$ , a pesar de que hay una gran variedad de catalizadores heterogéneos que se pueden emplear. En esta sección se describen solo los resultados de los casos de oxidación con catálisis heterogénea que se consideraron más importantes, así mismo el enfoque está centrado en el uso de catalizadores para la oxidación de DBT con  $H_2O_2$ . En la mayoría de las investigaciones que a continuación se describen se utilizaron reactores de laboratorio por lotes, agitación magnética entre 450-750 rpm, temperaturas entre 303-343 K y presión atmosférica.

#### **A. Interacciones químicas presentes cuando se utilizan silicalitas, zeolitas y sílicas como catalizadores**

Hulea y col. [18], evaluaron tres catalizadores en sus reacciones de oxidación: silicalita con aluminio y titanio libre de sodio (TS-1), zeolita (Ti-beta) y sílica mesoporosa hexagonal (Ti-HMS).

Estos autores obtuvieron una conversión de DBT de 0, 20 y 23 % después de una hora de reacción a 333 K (con los catalizadores TS-1, Ti-beta y Ti-HMS, respectivamente). Estos autores propusieron que la ausencia de actividad en la sulfoxidación del DBT en la presencia del catalizador TS-1 se debió a una estrechez en las cavidades del sólido (con canales promedio de  $0.53 \times 0.56$  nm), que no permitieron que las moléculas de DBT se difundieran adecuadamente. Lo anterior contrasta con la actividad obtenida con los sólidos Ti-beta (con canales promedio de  $0.76 \times 0.64$  nm) y Ti-HMS (con diámetro de poro de 4 nm). Estos autores concluyen que la pequeña diferencia en actividad que proporcionaron los catalizadores Ti-beta y Ti-HMS se debió a que la difusión del DBT controló el proceso en los poros de anillos de 12 miembros de la zeolita Ti-beta.

Según nuestra consideración, el argumento que plantea Hulea y col., para explicar la prácticamente nula actividad en sus reacciones con TS-1 es válido, ya que por nuestra parte se ha estimado que una molécula de DBT tiene un diámetro promedio de 0.7 nm (bajo la suposición de una geometría esférica para la molécula de DBT, ver apéndice A), este tamaño es ligeramente mayor al de los canales del TS-1, por lo que el DBT no puede entrar con facilidad en dichas cavidades.

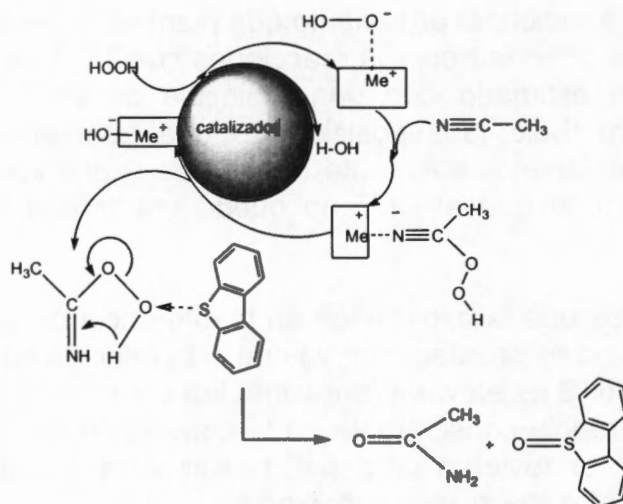
Por otro lado, creemos que la explicación en la diferencia de actividad cuando se usa Ti-HMS y T-beta no es satisfactoria, ya que si la relación en el tamaño de poro entre el Ti-beta y Ti-HMS es elevada (aproximadamente 1:5.3), esto debería verse reflejado en una diferencia considerable en la conversión de DBT. Por lo que se cree que otros aspectos tuvieron un papel más importante, como por ejemplo la interacción química entre reactivos y catalizador.

### **B. Interacciones químicas presentes cuando se utilizan hidrotalcitas y óxido mixtos Mg-La como catalizadores**

Palomeque y col. [19] usaron hidrotalcitas (HT's) como catalizadores y encontraron que la reactividad en la oxidación de DBT con  $H_2O_2$  aumentaba cuando las HT's tenían valores más elevados de la relación Mg/Al, lo que atribuyeron a una baja velocidad de descomposición del  $H_2O_2$  por la baja basicidad del sólido. El razonamiento anterior quedó comprobado cuando Palomeque y col. utilizaron el óxido mixto  $La_2O_3/MgO$  (que se caracteriza por tener una fuerza básica mayor que las HT's convencionales), ya que encontraron que la velocidad de descomposición de  $H_2O_2$  fue más alta, superando a la obtenida por cualquiera de las HT's, además estos autores observaron que bajo sus condiciones de reacción, prácticamente no había formación de  $DBTO_2$ , ya que la selectividad estuvo en favor de la formación de  $O_2$ .

Palomeque y col. también estudiaron el efecto que ejercían diferentes nitrilos en la oxidación de DBT con  $H_2O_2$ , y encontraron que la reactividad era mayor en la presencia del siguiente orden de disolventes: acetonitrilo > benzonitrilo > metoxipropionitrilo > acrilonitrilo. Lo anterior posiblemente se debe a que en la oxidación del DBT hay una contribución catalítica adicional a la proporcionada por la HT, esta contribución la proporciona el ácido peroxicarboximídico formado, que puede provocar la oxidación del DBT cuando es atacado nucleofílicamente por los electrones libres del azufre.

Una propuesta del mecanismo de reacción se puede observar en la Figura 3.6, este es un esquema similar al del trabajo de Dumitriu y col. [20], quienes también hicieron estudios con HDT's, sin embargo estos últimos autores solo abordaron la oxidación de tioéteres con  $H_2O_2$ .



**Figura 3.6** Mecanismo propuesto por Dumitriu y col., 2001 para la oxidación de DBT vía la interacción con el ácido peroxicarboximídico

En el mecanismo propuesto por Dumitriu y col. [20] las moléculas de ácido peroxicarboximídico son las especies activas durante la reacción de oxidación, estas moléculas de ácido se forman a partir de la interacción entre las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y las de acetonitrilo, promovidas por el catalizador básico HT. La función catalítica la ejercen los grupos hidroxilo de la superficie del catalizador HT. En una segunda etapa, el átomo de oxígeno se transfiere desde el ácido peroxicarboximídico a la molécula de DBT por medio de un ataque nucleofílico sobre el átomo de azufre por el grupo peroxo. En la Figura 3.6 también se observa que durante la formación de DBTO existe la obtención de acetamida como producto secundario de la reacción.

### C. Interacciones químicas presentes cuando se utiliza el catalizador W-ZrO<sub>2</sub>

Figueras y col. [21] prepararon un catalizador de W-ZrO<sub>2</sub> donde trataron de conservar la simetría tetraédrica de las especies de W, a pesar de contar con altas concentraciones de W.

Estos autores concluyen que la coordinación tiene una fuerte influencia en la velocidad de reacción, debido a que se dieron cuenta que un catalizador de prueba (con coordinación tanto tetraédrica como octaédrica) tuvo una menor actividad que otro catalizador sintetizado por intercambio iónico (con coordinación exclusivamente tetraédrica), ambos sintetizados con la misma concentración de tungsteno. Entonces, estos autores proponen que los sitios coordinados tetraédricamente son los que contribuyen en mayor proporción a mejorar la oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Figueras y col. también encontraron que la oxidación de DBT se incrementó en la medida en que se incrementó la cantidad de tungsteno. Por lo que asociaron la actividad en la oxidación de DBT con la acidez existente en el metal de transición.

Por otro lado, en los catalizadores con bajo contenido de tungsteno (2.1 y 5.2 % peso de W) existió la mayor descomposición de  $H_2O_2$ , y los autores atribuyen que fue la menor acidez de estos sistemas la responsable de este comportamiento. Cabe mencionar que esta última observación concuerda con lo encontrado anteriormente por Palomeque y col. [19].

De este estudio se deduce que es importante controlar el carácter ácido-básico del catalizador para maximizar la oxidación de DBT y minimizar la reacción de descomposición de  $H_2O_2$ .

Estos autores también encontraron que a medida que se incrementaba la cantidad de oxidante se incrementaba la conversión de DBT. Esto posiblemente puede indicar que cuando se usan concentraciones de  $H_2O_2$  cercanas a las cantidades estequiométricas necesarias en la oxidación de DBT, es la descomposición del peróxido la que controla el proceso global.

En este trabajo también se encontró que la conversión de DBT fue mayor cuando se utilizó el siguiente orden de disolventes: acetonitrilo > sec-butanol > metanol > dioxano > acetato de etilo. Sin embargo, los autores no dan una posible explicación de porque ocurre este comportamiento. Esto abre una oportunidad de investigación para tratar de indagar que papel juega el disolvente durante la reacción de oxidación.

Finalmente, estos autores mostraron que no hubo pérdida de actividad al reutilizar sus catalizadores.

#### **D. Interacciones químicas presentes cuando se utilizan los catalizadores $V_2O_5-TiO_2$ y $V_2O_5-Al_2O_3$**

Cedeño-Caero y col., [22, 23] utilizaron óxido de vanadio soportado en  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$  para catalizar sus reacciones de oxidación de DBT con  $H_2O_2$ . Las evaluaciones de reactividad se encuentran separadas en dos publicaciones.

En el primer trabajo [22], los autores obtuvieron el siguiente orden de reactividad: DBT > 4-MDBT > BT > 2,5-dimetiltiofeno > 2-metiltiofeno > 4,6-dimetildibenzotiofeno cuando utilizaron una relación de  $2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  entre la masa del catalizador  $V_2O_5-TiO_2$  y el volumen de reacción.

Los autores mencionan que bajo sus condiciones de reacción, las sulfonas se obtienen directamente, ya que no detectaron la presencia de sulfóxidos en sus productos. También demostraron que la producción de sulfona es afectada considerablemente por la presencia de agua en el sistema de reacción.

En esta publicación también se mostró que con este tipo de catalizador la descomposición de  $H_2O_2$  es considerable, por lo que sugieren agregarlo gradualmente.

En el segundo trabajo [23] los autores utilizaron el esquema O-E y el catalizador de  $V_2O_5-Al_2O_3$  para eliminar DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT de un disolvente no-polar, estos autores mencionan que lograron eliminar entre el 90 y el 100 % de los compuestos azufrados cuando utilizaron  $H_2O_2$  y solo del 30 al 50 % cuando utilizaron tert-butilhidroperóxido (TBHP). Cuando utilizaron  $H_2O_2$  como agente oxidante la eliminación fue ligeramente menor con el catalizador  $V_2O_5-TiO_2$  que con el catalizador  $V_2O_5-Al_2O_3$ . En contraste, con el catalizador  $V_2O_5-TiO_2$  la eliminación fue marcadamente mayor que con  $V_2O_5-Al_2O_3$  cuando usaron TBHP. En este último caso la remoción total fue de 54, 62 y 77 % para 4,6-DMDBT, 4-MDBT y DBT, respectivamente.

Lo que se puede concluir de las observaciones anteriores es que el  $H_2O_2$  realiza mejor su función oxidante en la presencia de  $V_2O_5-Al_2O_3$ , mientras que el TBHP se desempeña mejor en la presencia del catalizador  $V_2O_5-TiO_2$ .

Estos resultados muestran que para una correcta selección del soporte es necesario tomar en cuenta el tipo de afinidad que se puede presentar entre el soporte y el agente oxidante. Aparentemente el carácter hidrofílico de la alúmina y el carácter hidrofóbico de la titania son los factores que determinan que es mejor emplear  $H_2O_2$  con alúmina y TBHP con titania.

#### **E. Interacciones químicas presentes cuando se utilizan los catalizadores $PMo-Al_2O_3$ y $WO_3-Al_2O_3$**

Recientemente García-Gutiérrez y col. [24], probaron el desempeño de un catalizador  $PMo-Al_2O_3$  en la oxidación de diesel y de una mezcla modelo.

García-Gutiérrez y col. encontraron que la reactividad en la oxidación de los compuestos azufrados aumentaba en el siguiente orden:  $T < 2,5-DMDBT < BT < DBT < 4,6-DMDBT$ . Los autores mostraron que hay una correlación lineal entre el porcentaje de azufre removido (proveniente de los compuestos azufrados modelo) y la densidad electrónica sobre el átomo de azufre. Cabe mencionar que estos resultados concuerdan con los resultados publicados anteriormente en el trabajo de Kabe y col. [4].

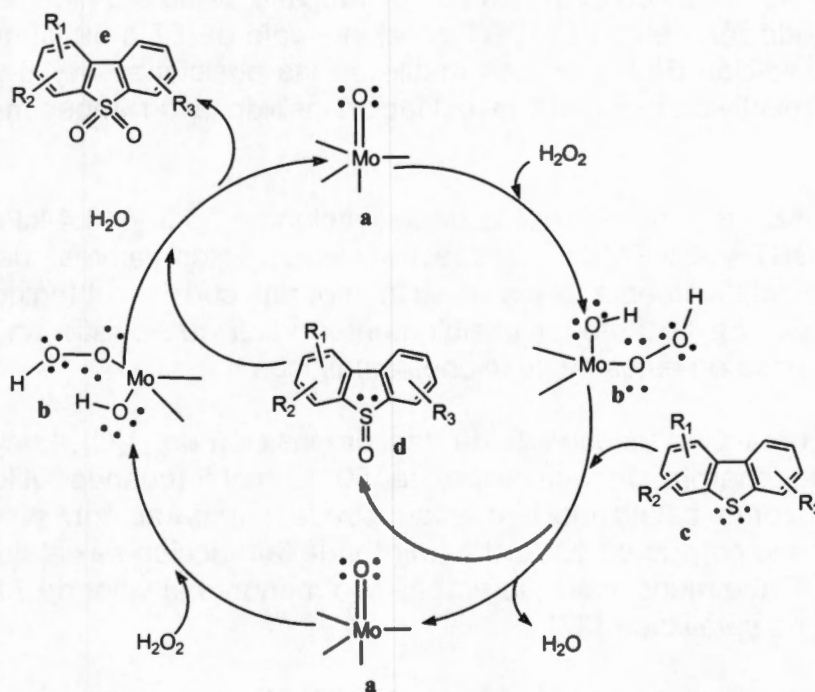
En cuanto a la evaluación de la actividad del catalizador en la oxidación de diesel con 320 ppm, los autores removieron el 97.8 % de azufre después de 75 minutos de reacción.

García-Gutiérrez y col., reutilizaron el catalizador varias veces sin una disminución aparente de la actividad.

Finalmente, estos autores proponen un mecanismo de reacción para este sistema, que se ilustra en la Figura 3.7, donde las especies activas de hidroperoxomolibdatos se forman por un ataque nucleofílico de  $H_2O_2$  en los átomos de Mo (VI) (a), que a su vez están presentes como especies hepta y octamolibdatos en la superficie de la alúmina. La oxidación del átomo de azufre en



el compuesto organoazufrado (c) procede por un ataque nucleofílico del hidroperoxomolibdato activo (b) para obtener sulfóxido (d) y regenerar la especie molibdato (a). Posteriormente, el sulfóxido (d) sufre una nueva oxidación de las especies hidroperoxomolibdato (b) para formar la sulfona (e). En esta propuesta García-Gutiérrez y col., mencionan que la función de las especies fosfato adsorbidas en la superficie de la alúmina ayudan a proporcionar un carácter más electrofílico a los átomos Mo (IV).



**Figura 3.7** Mecanismo propuesto por García-Gutiérrez y col., para la oxidación de compuestos organoazufrados con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la presencia del catalizador Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hay dos observaciones que se pueden hacer de las condiciones experimentales utilizadas por García Gutiérrez y col. En primer lugar emplearon n-heptano como matriz de los compuestos azufrados para simular el diesel, lo que es una elección poco afortunada, ya que el n-hexadecano puede ser más representativo. En segundo lugar usaron una relación de 31.2 kg·m<sup>-3</sup> entre la cantidad de catalizador y el volumen de reacción, que desde nuestro punto de vista parece excesivo, y da la impresión de que posiblemente pudieron tener un dominio de la transferencia de masa en sus experimentos.

Por otra parte Kabe y col. [25], realizaron la oxidación de DBT con TBHP en la presencia de varios catalizadores que se prepararon con diferentes metales y óxidos metálicos (NiMo, CoMo, NiCoMo, CrO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>) soportados en alúmina. Los autores obtuvieron las más altas conversiones de DBT con los catalizadores MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El comportamiento anterior posiblemente se deba a que estos óxidos al interactuar con el TBHP facilitan la

formación de especies peroxometálicas del tipo M-O-O-H que son altamente oxidantes.

### 3.1.3 Energía de activación aparente y el pseudo-orden de reacción en la oxidación de DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En la literatura [12, 13, 15] se han reportado, para la reacción de oxidación de DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, energías de activación en el intervalo de 50 a 54 kJ·mol<sup>-1</sup>, mientras que para la oxidación del 4,6-DMDBT en el intervalo de 57 a 59 kJ·mol<sup>-1</sup>. Lo cual señala que la adición de los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 provoca que disminuya la reactividad durante la oxidación debido a un impedimento de tipo estérico.

Cedeño y col. [22] reportan energías de activación de 35.3 y 48.4 kJ·mol<sup>-1</sup> para la oxidación de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente. Estos valores de energía de activación son relativamente bajos si se comparan con los obtenidos por otros autores [12, 13, 15]. Lo anterior posiblemente indica que existió un dominio del transporte de masa en estas evaluaciones catalíticas.

En cuanto a la reacción indeseable de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Lucy y col. [12], reportaron una energía de activación de 50 kJ·mol<sup>-1</sup> (cuando utilizaron ácido fosfotúngstico como catalizador), que se puede comparar con el valor de 42 kJ·mol<sup>-1</sup> publicado por Fierce y Weichman (donde la reacción se catalizó con iones ferrosos) [26]. Cabe mencionar que ambas son menores al valor de 71-76 kJ·mol<sup>-1</sup> de la reacción no catalizada [27].

Por otro lado, muchos autores [4, 13, 15, 19, 21-24] coinciden en que la reacción de oxidación de DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tiene una expresión de velocidad que se ajusta adecuadamente a una reacción de pseudo-primer orden. Este comportamiento probablemente se debió a que se utilizó un exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Por su parte Lucy y col. [12], encontraron que la oxidación de DBT mostraba un buen ajuste con una reacción de pseudo-segundo orden, es decir, pseudo-primer orden con respecto al DBT y pseudo-primer orden con respecto al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y que en la presencia de un gran exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la reacción se comporta como una reacción de pseudo-primer orden.

De lo descrito anteriormente, se observa entonces la necesidad de contar con expresiones de velocidad de reacción con carácter fundamental que puedan explicar por una parte la fuerza de adsorción-desorción de reactivos y productos en la superficie catalítica (caracterizada por constantes de equilibrio  $K_i$ ), y por otra la velocidad en la que ocurren las transformaciones de reactivos y productos en la superficie (caracterizada por las constantes de velocidad  $k_i$ ).

### 3.1.4 Conclusiones

De la revisión bibliográfica se observa que no conviene hacer reacciones de oxidación con ácidos orgánicos como catalizadores, debido a que provocan corrosión en equipos. Además, la pobre recuperabilidad de este tipo de catalizadores hace que su aplicación en la industria sea poco viable.

Con respecto a las propiedades texturales y químicas de los catalizadores, se observa que catalizadores con tamaño de poro menores a 0.6 nm (ej. catalizador TS-1) no son adecuados para utilizarse en la oxidación de DBT, ya que existen serios problemas de difusión intrapartícula, debido al limitado acceso de las moléculas de DBT a través de estos poros.

Es probable que catalizadores con un acentuado carácter básico en sus soportes ocasionen un incremento en la velocidad de descomposición de  $H_2O_2$ . En contraste, catalizadores con función ácida, así como catalizadores en donde se promueva la formación de especies polioxoperoxo en su superficie, al parecer son favorables para incrementar la actividad catalítica de la oxidación de DBT.

En este trabajo se decidió utilizar los catalizadores  $WO_x-ZrO_2$  y  $WO_x-Al_2O_3$  similares a los utilizados por Figueras [21] y Kabe [25], respectivamente, con base en los siguientes criterios: 1) estos catalizadores tienen carácter hidrofílico por lo que se espera interactúen de manera adecuada con el  $H_2O_2$ , 2) el carácter ácido de estos catalizadores posiblemente minimizará la descomposición de  $H_2O_2$ , 3) en la literatura estos catalizadores han mostrado un buen desempeño en la oxidación de DBT con  $H_2O_2$  alcanzando altas conversiones en periodos cortos de tiempo, 4) a diferencia de los ácidos orgánicos, los catalizadores heterogéneos son fáciles de recuperar y finalmente 5) el catalizador  $WO_x-Al_2O_3$  puede sintetizarse en forma de pastilla catalítica para un posible uso comercial.

Por otra parte, en los trabajos analizados con reacciones en sistemas heterogéneos [18-24] se observa que no ha existido una real preocupación por establecer condiciones de reacción tales que el dominio sea por parte de la reacción intrínseca y no por la transferencia de masa interna y externa. Ya que no se ha puesto la suficiente atención en el efecto que causa la variación de los siguientes parámetros: masa de catalizador, tamaño de partícula, porosidad y velocidad de agitación.

También se piensa que todavía no se ha revisado a profundidad el efecto que ejerce el disolvente durante la reacción de oxidación de DBT con  $H_2O_2$ .

Todos los trabajos con reacciones heterogéneas muestran expresiones de velocidad de pseudo-primer orden [18-24]. Solo hay un trabajo a nuestro conocimiento que establece modelos cinéticos con carácter fundamental [1].

## 3.2 Objetivos

En esta sección se presentan la directriz y componentes fundamentales del presente trabajo de investigación. Lo anterior se realiza a través de los objetivos, preguntas de investigación, justificación e hipótesis.

### 3.2.1 Objetivo General

Desarrollar un modelo cinético para la oxidación del dibenzotiofeno con peróxido de hidrógeno en un sistema de reacción heterogéneo sólido-líquido-líquido, donde se seleccione en forma razonada un catalizador y los dos disolventes (polar y no-polar) del sistema. Asimismo, se pretende que este modelo cinético se construya con información experimental cuidadosamente realizada donde domine la reacción intrínseca y no los fenómenos de transferencia de masa (externa e interna)

### 3.2.2 Objetivos Particulares

- Evaluar el efecto de la naturaleza de distintos disolventes sobre la reactividad de la oxidación de dibenzotiofeno, y seleccionar el disolvente que permita la mayor conversión y extracción
- Comparar la diferencia de actividad de los catalizadores  $WO_x-ZrO_2$  y  $WO_x-Al_2O_3$  durante la reacción de oxidación de dibenzotiofeno con peróxido de hidrógeno, y seleccionar aquel cuyas características facilite la construcción de un modelo cinético de reacción
- Estudiar el efecto de las condiciones experimentales de reacción (temperatura, concentración de reactivos, velocidad de agitación, tamaño de partícula y masa de catalizador) sobre la reactividad de oxidación de dibenzotiofeno, y establecer aquellas donde el dominio sea por parte de la reacción intrínseca y no por los fenómenos de transferencia de masa (externa e interna)
- Determinar la funcionalidad existente entre la variación de concentración de reactivos y productos con la velocidad de reacción por medio de modelos de reacción heterogéneos

### 3.2.3 Justificación

En este trabajo se pretende aportar una investigación de carácter teórico con base en evidencia experimental para describir el fenómeno cinético involucrado en la reacción de oxidación de DBT en un sistema heterogéneo.

El modelo desarrollado servirá de base para el posterior diseño de reactores industriales y de laboratorio en donde se lleven a cabo reacciones de oxidación de compuestos del tipo dibenzotiofénico.

Finalmente, la presente investigación puede traer beneficios a la sociedad, ya que los resultados obtenidos en este trabajo pueden contribuir a fundamentar el desarrollo de procesos basados en la oxidación-extracción, que a su vez se encarguen de disminuir eficientemente el contenido de azufre (que como se sabe contamina el medio ambiente) en combustibles como diesel y gasolina.

### 3.2.4 Hipótesis

Los disolventes apróticos (v.g. acetonitrilo) extraen la mayor cantidad de sulfonas con respecto a los disolventes próticos (v.g. metanol o etanol).

El modelo cinético tipo Eley-Rideal es el que describe un mecanismo plausible para la reacción de oxidación de DBT con  $H_2O_2$  en sistemas heterogéneos.

### 3.3 Referencias

- [1] Dhir, S.; Uppaluri, R. y Purkait, M.K., *J. Hazard. Mater.*, **161**, 1360-1368, **2009**.
- [2] Bonde, S.E.; Chapados, D.; Gore, W.L.; Dolbear, G. y Skov, E., NPRA, AM-00-25, **2000**.
- [3] Levy, R.E.; Rappas, A.S.; Decanio, S.J. y Nero, V.P., NPRA, AM-01-10, **2001**.
- [4] Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W.; Ishihara, A.; Imai, T. y Kabe, T., *Energy Fuels*, **14**, 1232-1239, **2000**.
- [5] Shiraishi, Y.; Tachibana, K.; Hirai, T. y Komasa, I., *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 4362-4375, **2002**.
- [6] Levine, I.N., *Fisicoquímica*, 3ª ed., Mc Graw Hill, Madrid, p. 601, **1991**.
- [7] Gates, B.C.; Katzer, J.R. y Schuit, G.C.A., *Chemistry of Catalytic Processes*, 1ª ed., Mc Graw Hill, New York, **1979**.
- [8] Liotta, F.J. y Han, Y., NPRA, AM-03-23, **2003**.
- [9] Gosling, C.D.; Gembicki, V.A.; Gatan, R.M., Cavanna, A. y Molinari, D., NPRA, AM-04-48, **2004**.
- [10] Overberger, C.G. y Cummins, R.W., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4250-4254, **1953**.
- [11] Heimlich, B.N. y Wallace, T.J., *Tetrahedron*, **22**, 3571-3579, **1966**.
- [12] Collins, F.M.; Lucy, A.R. y Sharp, C., *J. Mol. Catal.*, **117**, 397-403, **1997**.
- [13] Te, M.; Fairbridge, C. y Ring, Z., *Appl. Catal. A*, **219**, 267-280, **2001**.
- [14] Venturello, C.; D'Aloisio, R.; Bart, J.C.J. y Ricci, M. *J. Mol. Catal.*, **32** (1), 107-110, **1985**.
- [15] Komintarachat, C. y Trakarnpruk, W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1853-1856, **2006**.
- [16] Ghosh, A.; Ryabov, A.D.; Mayer, S.M.; Homer, D.C. Prasuhn, D.E. Sen Gupta, S.; Vuocolo, L.; Culver, C.; Hendrich, M.P. Rickard, C.E.F.; Norman, C.P.; Horwitz, T.J. y Collins, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (41), 12378-12379, **2003**.
- [17] Mondal, S.; Hangun-Balkir, Y.; Alexandrova, L.; Link, D.; Howard, B.; Zandhuis, P.; Cugini, A.; Horwitz, C.P. y Collins, T.J., *Catal. Today*, **116**, 554-561, **2006**.

- [18] Hulea, V.; Fajula, F. y Bousquet, J., *J. Catal.*, **198**, 179-186, **2001**.
- [19] Palomeque, J.; Clacens, J.M. y Figueras F., *J. Catal.*, **211**, 103-108, **2002**.
- [20] Dumitriu, E.; Guimon, C.; Cordoneanu, A.; Casenave, S.; Hulea, T.; Chelaru, C.; Martinez, C. y Hulea, V., *Catal. Today*, **66**, 529-534, **2001**.
- [21] Figueras, F.; Palomeque, J.; Lorient, S.; Fèche, C.; Essayem, N. y Gelbard, G., *J. Catal.*, **226**, 25-31, **2004**.
- [22] Cedeño-Caero, L.; Hernández, E.; Pedraza, F. y Murrieta, F., *Catal. Today*, **107-108**, 564-569, **2005**.
- [23] Cedeño-Caero, L.; Navarro, A. y Gutiérrez-Alejandre, A., *Catal. Today*, **116**, 562-568, **2006**.
- [24] García-Gutiérrez, J.L.; Fuentes, G.A.; Hernández-Terán, M.E.; Murrieta, F.; Navarrete, J. y Jiménez-Cruz, F., *Appl. Catal. A*, **305**, 15-20, **2006**.
- [25] Wang, D.; Qian, E.W.; Amano, H.; Okata, K.; Ishihara, A. y Kabe, T., *Appl. Catal. A*, **253**, 91-99, **2003**.
- [26] Fierce, W.L. y Weichman, R.L., *US Patent Application 3,135,680*, **1964**.
- [27] Herbstman, S.; Gupthill, F.E. y Wilson, R.F., *US Patent Application 3,565,793*, **1971**.

---

# Capítulo IV

---

## Metodología Experimental

### 4.1 Introducción

La presente investigación se realizó en el laboratorio de plantas piloto (ppu1) de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Así como en el laboratorio de tecnologías alternas del Instituto Mexicano del Petróleo, ubicado en el área III de plantas piloto (edificio 11).

En este capítulo se muestra en primer lugar el plan de actividades experimentales que se siguió para el desarrollo del presente trabajo de investigación. Posteriormente, se menciona en detalle la metodología experimental que se utilizó para alcanzar los objetivos planteados en el capítulo anterior.

### 4.2 Plan de actividades experimentales

- Síntesis y caracterización de los catalizadores
  - Síntesis del catalizador  $WO_x-ZrO_2$  por el método de mojado
  - Síntesis del catalizador  $WO_x-Al_2O_3$  por el método de llenado de poro
  - Caracterización de los catalizadores preparados por los métodos de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos-x, espectroscopia de reflectancia difusa en la región de UV-visible y espectroscopía Raman
- Diseño, construcción y puesta en operación de los siguientes dispositivos: a) reactor por lotes tipo Robinson-Mahoney para determinar la oxidación de DBT con  $H_2O_2$ , b) dispositivo experimental para determinar la descomposición de  $H_2O_2$  y c) celda de equilibrio para determinar la capacidad de extracción de los disolventes
- Selección del disolvente de extracción
  - Análisis del comportamiento de cuatro disolventes en la extracción de DBT
  - Análisis del comportamiento de cuatro disolventes en experimentos de oxidación-extracción de DBT con y sin catalizador
- Selección del catalizador
  - Determinación de la actividad catalítica de los catalizadores  $WO_x-ZrO_2$  y  $WO_x-Al_2O_3$  en la descomposición de  $H_2O_2$

- Determinación de la actividad catalítica de los catalizadores  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  y  $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la reacción de oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Estudio cinético de la reacción de oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Establecimiento de las condiciones de reacción tales que domine la reacción intrínseca y no la transferencia de masa
  - Estudio del efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de reacción
  - Estudio del efecto de la masa de catalizador sobre la velocidad de reacción
  - Estudio del efecto del diámetro de partícula sobre la velocidad de reacción
  - Estudio del efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción
- Estudio del efecto de la variación de la concentración inicial de reactivos y productos sobre la velocidad de reacción

### 4.3 Síntesis de los catalizadores

En la Tabla 4.1 se muestran los reactivos empleados en este trabajo para la síntesis de los catalizadores.

**Tabla 4.1**  
Reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores

Reactivo	Fórmula	Peso Molecular, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Proveedor	Características
Metatungstato de amonio hidratado (MTA)	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$	2938.41*	Aldrich	99.99%
Oxicloruro de circonio octahidratado (OCO)	$\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	322.25	Aldrich	98% de pureza
Alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	101.96	Criterion	Forma trilobular
Hidróxido de amonio	$\text{NH}_4\text{OH}$		J.T Baker	Solución al 30 % en peso

\*Peso molecular sin considerar las x moléculas de agua

En este trabajo se emplearon tres catalizadores, a los que se les asignó la siguiente nomenclatura: WZr-1 =  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ , al 20% peso de tungsteno, calcinado a 773 K; WZr-2 =  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ , al 20% peso de tungsteno, calcinado a 1073 K; WAl =  $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ , al 17.8 % peso de tungsteno, calcinado a 773 K. Para la síntesis del catalizador WAl se utilizó gamma-alúmina comercial de la compañía Criterion y que en este trabajo se denota como Al. Para la calcinación de los catalizadores se empleó una mufla 48000 Furnace Barnstead.

A continuación se describe el procedimiento para la síntesis de los catalizadores WZr-1, WZr-2 y WAl.



La síntesis de los catalizadores WZr-1 y WZr-2 se realizó en dos etapas, en la primera etapa se sintetiza el oxohidróxido de circonio ( $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$ ). En la segunda etapa se impregna el  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  con metatungstato de amonio (MTA) y posteriormente los materiales se calcinan a 773 y 1073 K para obtener los catalizadores WZr-1 y WZr-2, respectivamente. El procedimiento detallado se menciona a continuación.

#### Etapa 1. Síntesis de la circonia ( $ZrO_2$ )

El  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  se sintetizó por hidrólisis de oxiclورو de circonio ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), donde se preparó previamente una solución acuosa del oxiclورو de circonio con una concentración al 0.5 M, a esta solución se le adicionó por goteo una solución acuosa de hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) al 28 % en peso, agitando la mezcla constantemente y cuidando que el pH se mantuviera con un valor constante de 10. El precipitado obtenido (un sólido blanco) se filtró y lavó por redispersión en 1 litro de la solución acuosa de  $NH_4OH$  a  $pH = 10$ , el objetivo de este lavado fue la eliminación de los iones  $Cl^-$ , lo que se comprobó en las aguas de lavado con una solución de  $AgNO_3$  de concentración 3 M, cuando se tuvo una concentración  $<10$  ppm de iones  $Cl^-$  residuales se consideró que una eliminación significativa de iones  $Cl^-$  se había completado. El sólido obtenido se secó a 383 K en aire por 15 horas con lo que se obtuvo el óxido de circonio ó circonia ( $ZrO_2$ ) [1].

#### Etapa 2. Impregnación con metatungstato de amonio (MTA) y calcinación

Se preparó la solución impregnante disolviendo MTA en agua manteniendo el  $pH = 10$  con una solución acuosa de hidróxido de amonio al 28 % en peso. Posteriormente, a esta solución se le añadió poco a poco el óxido de circonio, y se mantuvo en constante agitación a  $pH = 10$  por 1 hora. Después, al material se le evaporó el exceso de agua y se secó en atmósfera de aire a 383 K por 15 horas. Finalmente, el material se separó en dos porciones que se calcinaron en una mufla utilizando una velocidad de calentamiento de  $2 K \cdot min^{-1}$ . Para obtener los catalizadores WZr-1 y WZr-2 cada porción se calcinó a 773 y 1073 K, respectivamente [2]. Los detalles del cálculo necesario para obtener la cantidad de MTA con concentración de 20 % en peso de tungsteno en los catalizadores WZr-1 y WZr-2 se muestran en el apéndice B.

El catalizador WAl se preparó por el método de llenado de poro. Primero se secaron tanto la alúmina como el MTA en un horno a 393 K durante 8 hrs. Posteriormente, el MTA se disolvió con agua con la cantidad adecuada para impregnar 2.8 átomos de tungsteno por  $nm^2$ . Las cantidades a utilizar tanto del MTA como del agua se muestran en el apéndice B. El siguiente paso consistió en agregar por goteo la solución de MTA a la alúmina a en constante agitación hasta que se formó una pasta homogénea. Entonces la muestra se dejó reposar en un desecador durante 4 horas. Finalmente, la muestra se calcinó con una velocidad de calentamiento de  $2 K \cdot min^{-1}$  hasta que se alcanzó una temperatura de 773 K.

## 4.4 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores se enfocó a la obtención de información referente a sus propiedades texturales y químicas, que permitieron establecer criterios para seleccionar adecuadamente el catalizador para el estudio cinético. Así mismo, con la caracterización se logró conocer el tipo de interacciones que se presentan entre los politungstatos superficiales y las moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Así, los catalizadores se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos-X, espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) en la región ultravioleta-visible y por espectroscopia Raman.

### 4.4.1 Fisisorción de nitrógeno

El análisis de fisisorción se realizó en un equipo AUTOSORB-1, donde se midió la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido y desorbido en la superficie del sólido en condiciones de equilibrio térmico. Para las determinaciones texturales se empleó el método volumétrico estático. Los valores experimentales se obtuvieron al suministrar o remover una cantidad conocida de nitrógeno dentro de la celda que contuvo a la muestra sólida manteniendo una temperatura constante.

El área específica [3] de cada muestra se determinó a través de la ecuación (4.1).

$$S_g = \left[ \frac{V_m N_A}{v} \right] \kappa \quad (4.1)$$

donde:  $S_g$  = área específica del sólido en  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $N_A$  = número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas  $\cdot \text{mol}^{-1}$ );  $V_m$  = volumen de la monocapa en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $v$  = volumen del gas a las condiciones normales de temperatura y presión ( $22,400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $\kappa$  = área cubierta por una molécula de adsorbato en  $\text{cm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ .

En nuestro caso, el valor de  $\kappa$  tomo el valor de  $16.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$  ó  $16.2 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$  debido a que se utilizó nitrógeno como adsorbato.

Cuando se realizan las sustituciones correspondientes de  $N_A$ ,  $V$  y  $\kappa$  en las ecuaciones (4.1) se obtiene la ecuación (4.2).

$$S_g = 4.35 \times 10^4 V_m \quad (4.2)$$

donde las unidades del factor  $4.35 \times 10^4$  son  $\text{cm}^{-1}$ .

El volumen de gas adsorbido ( $V_m$ ) de cada muestra se estimó en un intervalo de presión relativa ( $P/P_0$ ) de 0.05 a 0.35 utilizando la ecuación de BET.

La ecuación de BET [3] se expresa como:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{C V_m P_0} \quad (4.3)$$

donde:  $P$  = presión de equilibrio del adsorbato en mm de Hg;  $P_0$  = presión de vapor o de saturación del adsorbato en mm de Hg;  $V$  = volumen del gas absorbido en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $V_m$  = volumen del gas adsorbido que forma una monocapa en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $C$  = constante adimensional que depende del sistema gas-sólido y de la temperatura.

El valor  $V_m$  se obtuvo con la intercepción "L" y la pendiente "s" definidas como:

$$L = \frac{1}{V_m C} \quad (4.4)$$

y

$$s = \frac{C-1}{V_m C} \quad (4.5)$$

Con lo que:

$$V_m = \frac{1}{L+s} \quad (4.6)$$

Por otra parte, el volumen de poro ( $V_p$ ) en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , se estimó con la ecuación (4.7).

$$V_p = V_{\text{liq}} = \frac{P V_{\text{ads}} V_M}{RT} \quad (4.7)$$

donde:  $P$  = presión en atm,  $T$  = temperatura en K,  $V_M$  = volumen molar del nitrógeno líquido ( $34.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  = constante universal de los gases ( $82.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $V_{\text{ads}}$  = volumen de nitrógeno adsorbido cuando  $P/P_0 \rightarrow 1$ , en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Para el cálculo de  $V_p$  se tuvo cuidado de que la evaluación estuviese acotada en un intervalo cercano a  $P/P_0 = 1$ .

Debido a que se trabajó con materiales mesoporosos con geometría cilíndrica (ver capítulo V), se usó la ecuación de Kelvin para determinar el radio de poro de Kelvin ( $r_K$ ) [4], que se define como el radio de poro donde la condensación ocurre para alguna presión relativa.

La ecuación de Kelvin se expresa como:

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(-\frac{2\sigma V_m}{RT r_k}\right) \quad (4.8)$$

donde:  $\sigma$  = tensión superficial del adsorbato en  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ;  $V_m$  = volumen molar del adsorbato en  $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Si se toma en cuenta la evaporación del nitrógeno líquido en un capilar a 77.4 K, entonces la tensión superficial y el volumen molar del nitrógeno son:  $\sigma = 8.72 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  y  $V_m = 3.468 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  [5].

Sustituyendo estos valores en la ecuación (4.8) se obtiene la siguiente ecuación para la determinación del radio de Kelvin en términos de la presión reducida ( $P/P_0$ ).

$$r_k = \frac{0.9399}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} = \frac{0.4082}{\log_{10}\left(\frac{P_0}{P}\right)} \quad (4.9)$$

donde las unidades para  $r_k$  son nm.

La distribución del diámetro de poro (DDP) se determinó entonces a partir de la curva de histéresis y del radio de Kelvin.

#### 4.4.2 Difracción de rayos-X

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos-X utilizando un difractómetro Siemens (Modelo D500) con radiación  $\text{CuK}_\alpha$  y filtro de Ni a una velocidad de barrido de  $0.003 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Las condiciones de operación fueron 30 kV y 20 mA en un intervalo angular de  $10\text{-}70^\circ$  en  $2\theta$ . Los parámetros de difracción se compararon con los incluidos en la base de datos de la "Joint Committee of Powder Diffraction Standards" (JCPDS-ICDD 25-668).

El tamaño de cristal de las muestras se determinó con la ecuación de Scherrer [6], que relaciona el tamaño del cristal con el ancho del pico de difracción.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (4.10)$$

donde:  $D_{hkl}$  = longitud del cristalito;  $K$  = factor de forma (generalmente se toma como 1);  $\lambda$  = longitud de onda de los rayos-X incidentes;  $\beta_{hkl}$  = anchura del pico de una fase específica (hkl); y  $\theta_{hkl}$  = ángulo central del pico.

#### 4.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) en la región del ultravioleta-visible

Los espectros electrónicos de los soportes y catalizadores se obtuvieron en la región del ultravioleta y el visible (200 a 1000 nm) con un espectrofotómetro UV-Vis lambda 35, de Perkin Elmer, empleando una esfera de integración para el análisis de polvos, con una velocidad de escaneo de  $150 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . El equipo se calibró con MgO (como blanco) previo al análisis de las muestras. Para evaluar la energía de absorción de borde ( $E_0$ ) para las transiciones permitidas, los espectros se transformaron a una magnitud proporcional al coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) a través de la función de Kubelka-Munk [ $F(R_\infty)$ ] (ecuación 4.11) y graficada como [ $F(R_\infty)\cdot h\nu$ ]<sup>2</sup> versus la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ). La energía de borde se determinó a partir de la intercepción en el eje de la energía del fotón por una extrapolación de la parte lineal de la curva transformada del espectro [7].

La función de Kubelka-Munk [ $F(R_\infty)$ ] de las muestras problema se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$[F(R_\infty)] = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad (4.11)$$

donde:  $R_\infty$  = reflectancia de una muestra que tiene una capa opaca infinitamente delgada,  $\alpha$  = coeficiente de absorción y  $S$  = coeficiente de dispersión [7].

A su vez  $R_\infty$  se determinó a partir de:

$$R_\infty = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{MgO}}} \quad (4.12)$$

donde:  $R_{\text{muestra}}$  = reflectancia de la muestra problema y  $R_{\text{MgO}}$  = reflectancia del blanco de referencia (óxido de magnesio).

A partir del valor de la energía de borde fue posible determinar el número de próximos vecinos ( $N_a$ ) utilizando el método propuesto por Weber [8]. Como su nombre lo indica  $N_a$  se refiere a la cantidad de especies que rodean a especies del mismo tipo dentro de una estructura química, es decir,  $N_a$  es una medida del grado de coordinación local de los átomos. El subíndice en la variable  $N$  indica el átomo del metal al que se hace referencia (por ejemplo,  $N_{\text{Mo}}$  se refiere al número de especies de molibdeno próximos vecinos). En el caso de compuestos con estructura geométrica y simetría específica (en donde cada unidad estructural se repite de la misma forma en la estructura global), el valor de  $N_a$  es un número entero (por ejemplo, para una muestra de metamolibdato de molibdeno el valor de  $N_{\text{Mo}}$  es 4).

Para compuestos que tienen una mezcla de estructuras (que es el caso de la mayoría de los catalizadores), el valor de  $N_a$  no es entero. Sin embargo, Weber propuso un método para obtener  $N_a$  con una correlación empírica lineal, que se deriva a partir de los valores  $N_a$  en muestras con geometría conocida. De tal forma que el valor fraccionario de  $N_a$  en las muestras catalíticas esta acotado en los valores enteros de  $N_a$  de las muestras con geometría específica. Por ejemplo, Weber determinó que la correlación lineal para  $N_{Mo}$  de las especies de  $MoO_x$  era  $N_{Mo} = 16 - 3.8 E_o$  [8].

El objetivo de los experimentos del presente trabajo fue el derivar la energía de borde y número de próximos vecinos del átomo de tungsteno ( $N_W$ ), en los catalizadores de WZr-1, WZr-2 y WAl, a partir de los valores de reflectancia difusa. A su vez, lo anterior permitió que se obtuviese información acerca del tipo y tamaño promedio de los agregados dispersos en el soporte, así como el conocimiento del tipo de orbitales involucrados en las transiciones electrónicas de las especies soportadas.

#### 4.4.4 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtuvieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro Yvon Jobin Horiba (T64000). Este espectrómetro cuenta con una cámara CCD (1024×298 pixels) que se enfrió a 243 K para reducir la variación de los espectros con respecto a la línea base. Las corridas se llevaron a cabo con un láser que emite una radiación de 514.5 nm de longitud de onda y 20 mW de potencia.

#### 4.5 Extracción

Los experimentos de extracción se llevaron a cabo en una celda de equilibrio líquido-líquido. La temperatura se controló a 303 K con un baño recirculador PolyScience. A la celda de equilibrio se le adicionó la mezcla modelo formada por DBT+n-C<sub>16</sub> y el disolvente de extracción polar en una relación de volumen de 1:1. El sistema líquido-líquido se agitó a 500 rpm durante una hora, posteriormente la mezcla se dejó reposar durante 3 horas, finalmente, se tomo una muestra de cada fase y se analizó por cromatografía de gases (ver sección 4.6 de este mismo capítulo).

#### 4.6 Reacción de oxidación de DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La mayoría de los estudios publicados en la literatura enfocados a la obtención de la velocidad de oxidación de DBT en sistemas heterogéneos se han realizado en reactores por lotes [9-15], y solo algunos en reactores continuos [16, 17].

En el presente trabajo se decidió utilizar un reactor por lotes para estudiar la cinética de la reacción, ya que proporciona las siguientes ventajas: 1) el costo de reactivos es menor, ya que se utiliza una menor cantidad de los mismos en

comparación con la cantidad que se emplearían en un reactor continuo (con excepción del reactor diferencial), 2) la obtención de datos cinéticos es relativamente sencilla con el diseño del reactor empleado en este trabajo, 3) las reacciones se llevan a cabo sin la contaminación de agentes externos debido a que el reactor está construido en vidrio, 4) el control de temperatura es adecuado debido al gran almacén térmico que se consigue y 5) La elevada velocidad relativa de movimiento de las partículas del sólido con respecto al líquido hace que no existan gradientes de concentración y temperatura importantes en el exterior de las partículas. Sin embargo, este tipo de reactor no suele ser muy conveniente para el estudio de sistemas en los que el catalizador se desactiva rápidamente, dada la imposibilidad de obtener datos fiables de conversión a lo largo del tiempo de reacción.

#### 4.6.1 Materiales utilizados

En la Tabla 4.2 se presentan los reactivos utilizados para realizar las reacciones de oxidación.

**Tabla 4.2**  
Reactivos utilizados en las reacciones de oxidación

Reactivo	Fórmula	Peso Molecular, g·mol <sup>-1</sup>	Proveedor	Características
n-Hexadecano (n-C <sub>16</sub> )	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226.45	Aldrich	99 % de pureza
n-Tetradecano (n-C <sub>14</sub> )	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198.40	Aldrich	99 % de pureza
Acetonitrilo (MeCN)	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N	41.05	Teqsiquim	H.P.L.C. 99.9 % de pureza
γ-Butirolactona (GBL)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86.09	Aldrich	99 % de pureza
Etanol (EtOH)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07	Teqsiquim	H.P.L.C. 99.9% de pureza
Metanol (MeOH)	CH <sub>4</sub> O	32.04	Teqsiquim	H.P.L.C. 99.9 % de pureza
Dibenzotiofeno (DBT)	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184.26	Aldrich	98 % de pureza
Dibenzotiofeno sulfona (DBTO <sub>2</sub> )	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	216.26	Aldrich	97 % de pureza
Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.01	J.T. Baker	Solución acuosa al 30 % peso
Sulfolano (SFL)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	120.17	Aldrich	99% de pureza

Cabe mencionar que los compuestos n-tetradecano (n-C<sub>14</sub>) y sulfolano (SFL) se utilizaron como estándares internos en la fase no-polar y polar, respectivamente.

Todos los reactivos se utilizaron sin una posterior purificación. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  se mantuvo bajo refrigeración en un frasco de plástico (forrado con papel aluminio) para evitar su descomposición.

Para la preparación de las soluciones se empleó una balanza analítica OHAUS que tiene una precisión de  $\pm 1 \times 10^{-4}$  g y una capacidad máxima de 210 g.

#### 4.6.2 Cuantificación de la concentración de reactivos y productos por cromatografía de gases

El análisis cromatográfico de las muestras que contienen los reactivos y productos de reacción se realizó con un cromatógrafo Perkin Elmer autosystem XL GC, que esta equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Alltech ECONO-Cap EC-5 (5 % fenil-95 % metilpolisiloxano) cuya estructura química se muestra en la Figura 4.1.

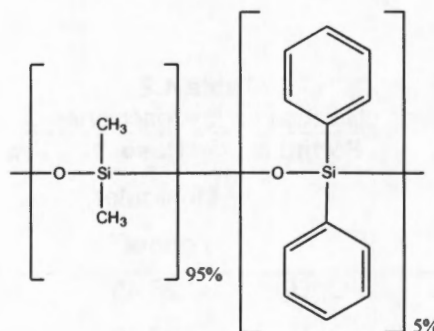


Figura 4.1 Estructura del 5 % fenil - 95 % metilpolisiloxano

Comercialmente la columna con el soporte mencionado se designa como DB-5 o HP-5 o Alltech ECONO-Cap, la nomenclatura depende del tipo de proveedor, este tipo de columna es similar a la publicada con diversos autores [9, 10, 18] para la identificación de compuestos heterocíclicos azufrados.

Para el análisis cromatográfico se emplearon dos programas de calentamiento. El primer programa se utilizó para la fase no-polar, y consistió en iniciar el calentamiento de 523 K a 533 K con una velocidad de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , enseguida se elevó nuevamente la temperatura hasta 573 K con una velocidad de  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , finalmente la temperatura de 573 K se mantuvo constante durante un periodo de 2 min para así concluir con el primer programa. El segundo programa de calentamiento se utilizó para la fase polar, el cual inicio con una temperatura de 303 K, luego se elevó la temperatura hasta 418 K con una velocidad de  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , entonces nuevamente se elevó la temperatura hasta 603 K con una velocidad de  $45 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , el programa concluyó manteniendo constante la temperatura de 603 K durante un periodo de 3 min.

Las condiciones de operación del cromatógrafo se muestran en la Tabla 4.3.



**Tabla 4.3**  
Condiciones de operación para el cromatógrafo de gases

Característica	Valor
Temperatura del detector, K	563
Temperatura del puerto de inyección, K	563
Columna	Capilar
Tipo	Alltech ECONO-Cap EC-5
Longitud, m	30
Diámetro, mm	0.25
Espesor, $\mu\text{m}$	0.25
Gas Acarreador	$\text{N}_2$
Flujo del gas acarreador, $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	33.3
Flujo de aire, $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	476
Flujo de hidrógeno, $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	45.5
Presión a la entrada, kPa	83.4
Cantidad de muestra inyectada, $\mu\text{l}$	1.0

El tiempo de retención de los disolventes y reactivos empleados en este trabajo se muestra en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4**  
Tiempo de retención de los compuestos empleados

Compuesto	Tiempo de retención en el programa 1, min	Tiempo de retención en el programa 2, min
n-C <sub>16</sub>	3.7	-
n-C <sub>14</sub>	3.4	-
DBT	4.3	8.1
GBL	-	3.7
SLF	-	5.1
DBTO <sub>2</sub>	-	9.6

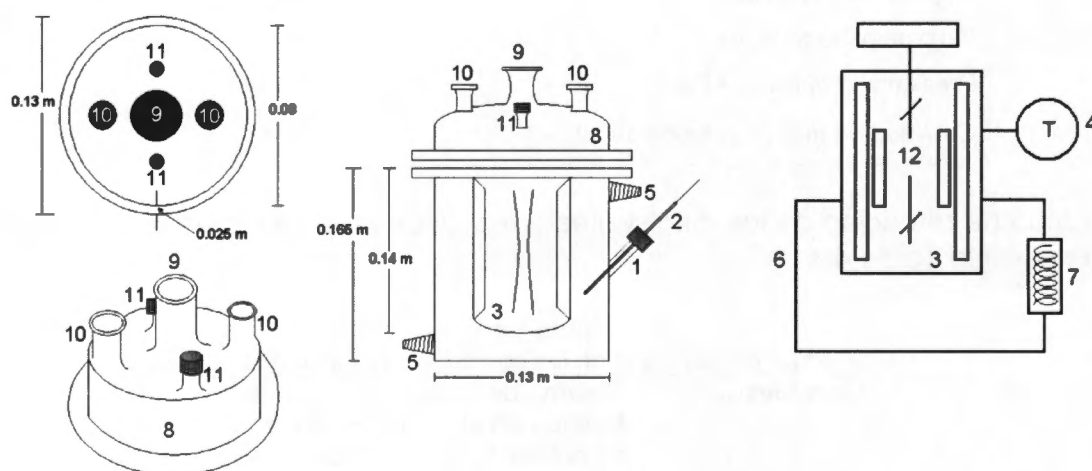
Con estos programas de calentamiento se obtuvieron curvas de calibración de los sistemas: n-C<sub>16</sub>+DBT, GBL+DBT y GBL+DBTO<sub>2</sub>. En el apéndice C se muestran las curvas de calibración para cada sistema.

#### 4.6.3 Diseño y construcción del reactor por lotes experimental

En esta investigación se diseñó, construyó y puso en operación un reactor del tipo Robinson-Mahoney, con capacidad de  $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$  para trabajar a condiciones de operación de 101.3 kPa en presión y temperaturas menores a 363 K. Las dimensiones y detalles en el diseño del reactor se muestran en la Figura 4.2.

El reactor tiene un puerto fabricado con un tubo de vidrio roscado -1-. Este puerto sirve para colocar el sensor de temperatura -2- lo más cercano posible del cuerpo principal del reactor -3- donde los reactivos y disolventes se colocan para llevar a cabo la reacción de oxidación de DBT. El sensor a su vez está conectado a un termómetro digital Fluke -4-. En los costados del cuerpo del reactor hay dos conexiones con terminación en oliva -5- para colocar mangueras de hule -6-, donde se introduce agua por la parte externa del cuerpo del reactor. El control de temperatura se logra al hacer recircular agua por medio de un baño recirculador PolyScience -7-.

Tanto el control como la precisión en las mediciones de temperatura fue de  $\pm 0.1$  K. Este diseño permitió que se minimizaran los gradientes de temperatura en el interior del reactor, con lo que se obtuvo una temperatura constante y homogénea en los disolventes empleados en este trabajo (ver Figura 4.2).

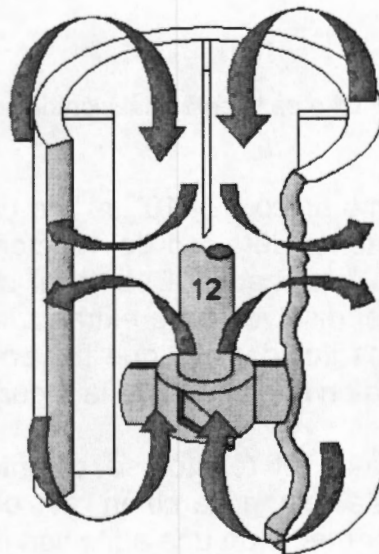


**Figura 4.2** Diseño del reactor Robinson-Mahoney. 1. Puerto para el sensor de temperatura; 2. Sensor de temperatura; 3. Cuerpo del reactor con paneles; 4. Termómetro; 5. Olivas; 6. Mangueras; 7. Baño recirculador; 8. Tapa superior del reactor; 9. Junta hembra 24/40; 10. Junta hembra 19/22; 11. Tubo roscado de 1 cm de diámetro; 12. Agitador mecánico con propelas

Tanto la parte inferior de la tapa del reactor como la parte superior del cuerpo del reactor están esmerilados, lo anterior tiene la finalidad de lograr un sello hermético cuando ambas partes se unen por medio de una brida de sujeción. La tapa superior del reactor -8- cuenta con cinco bocas. Por la boca central -9- pasa el vástago del agitador mecánico. Esta boca es la más grande del total de cinco y esta fabricada con una junta hembra 24/40. También la tapa tiene dos bocas a los costados -10- de la boca central que sirven para alimentar los disolventes y el catalizador dentro del vaso del reactor, estas bocas están manufacturadas con juntas hembras 19/22. Finalmente, la tapa también tiene dos bocas pequeñas -11- colocadas a los costados de la boca central, estas bocas pequeñas están fabricadas con tubos roscados de 1 cm de diámetro, y es por donde se realizan los muestreos.

Para la construcción del reactor se utilizó vidrio Pyrex. Se decidió utilizar este material ya que se requirió que el reactor fuese de un material inerte tanto al ataque de  $H_2O_2$  como de los disolventes. Además, el vidrio Pyrex evita que el  $H_2O_2$  se descomponga cuando entra en contacto con sus paredes (lo que no sucede con un reactor construido con acero) y es un material fácil de limpiar. Finalmente, una ventaja importante del vidrio Pyrex en comparación a otro tipo de vidrios (Corex, Vycor, Cuarzo), es la de no dejar pasar a la luz UV desde longitudes de onda de aproximadamente 320 nm, con lo cual reduce la descomposición del  $H_2O_2$  por la inhibición de la formación de radicales libres.

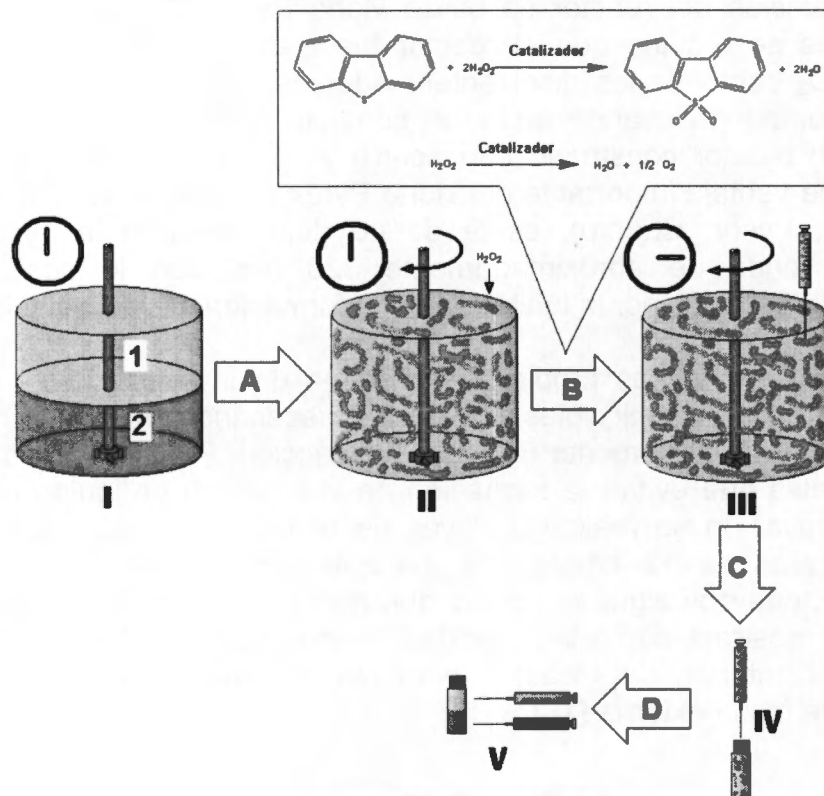
Debido a las características propias del sistema de investigación, es decir, un sistema con disolventes inmiscibles entre si, fue necesario contar con un excelente sistema de agitación al momento de hacer la reacción. Por esta razón, el reactor tiene tres paneles que evitan la formación de vórtices en el líquido que se está agitando. La agitación se realiza a través de agitador mecánico que tiene una propela con tres aspas -12- empleando una agitación de 2200 rpm. La Figura 4.3 ilustra la trayectoria que sigue el líquido durante la agitación. Más adelante en el capítulo VI se mostrará como la velocidad de agitación empleada junto con los paneles en el interior del reactor permiten minimizar la resistencia a la transferencia de masa externa [19].



**Figura 4.3** Trayectoria del líquido en el interior del reactor Robinson-Mahoney durante la agitación

#### 4.6.4 Procedimiento experimental para la determinación de la velocidad de oxidación de DBT con $H_2O_2$

El procedimiento experimental que se empleó para determinar la velocidad de reacción en la transformación de DBT a  $DBTO_2$  se ilustra en la Figura 4.4.



**Figura 4.4** Procedimiento experimental para la determinación de la velocidad de reacción en la oxidación de DBT con  $H_2O_2$

Inicialmente, en un experimento típico  $7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  de una mezcla modelo de DBT en  $n\text{-C}_{16}$  se introdujo en el interior del vaso del reactor junto con  $7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  del disolvente de extracción y el catalizador. Debido al carácter no-polar del  $n\text{-C}_{16}$  (fase 1) y el carácter polar del disolvente de extracción (fase 2) se presentó una separación de fases entre los dos líquidos, ya que fueron prácticamente inmiscibles entre sí, tal y como se muestra en el estado I de la Figura 4.4.

En la etapa A de la Figura 4.4 el reactor se calentó hasta que alcanzó una temperatura estable. En esta etapa también se empezaron a mezclar los disolventes y el catalizador por medio de una agitación mecánica vigorosa de 2200 rpm (estado II de la Figura 4.4). En este estado se agregó el  $H_2O_2$ , momento que se considera como el tiempo inicial de reacción.

En la etapa B ocurrió la reacción química donde el DBT se transformó a  $DBTO_2$ . En el estado III se tomaron muestras en diferentes intervalos de tiempo de reacción. En total se hicieron 8 muestreos después de: 0.083, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas, respectivamente, utilizando una jeringa de vidrio. En cada muestreo se retiró del reactor aproximadamente el 0.6 % de su volumen total.

En la etapa C se colocó el contenido de la jeringa en un vial para llegar al estado IV de la Figura 4.4.

Finalmente, en la etapa D la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se observó que las dos fases líquidas se volvieron a separar (estado V de la Figura 4.4), permitiendo que cada fase se pudiese analizar por cromatografía de gases.

A continuación se presentan las ecuaciones que se utilizaron para calcular la concentración de DBT y DBTO<sub>2</sub> en cada una de las fases líquidas (polar y no-polar).

$$C_{\text{DBT, inicial, no-polar}} = \frac{N_{\text{DBT, inicial, no-polar}}}{V_T} \quad (4.13)$$

$$C_{\text{DBT}} = \frac{N_{\text{DBT, no-polar}} + N_{\text{DBT, polar}}}{V_T} \quad (4.14)$$

$$C_{\text{DBTO}_2} = \frac{N_{\text{DBTO}_2, \text{ polar}}}{V_T} \quad (4.15)$$

donde:  $N_{\text{DBT, inicial}}$  = número de moles iniciales de DBT en la fase no-polar en kmol,  $N_{\text{DBT, no-polar}}$  y  $N_{\text{DBT, polar}}$  son el número de moles de DBT en las fases no-polar y polar, respectivamente, después de un determinado tiempo de reacción en kmol;  $N_{\text{DBTO}_2, \text{ polar}}$  = número de moles de DBTO<sub>2</sub> en la fase polar, después de un determinado tiempo de reacción en kmol;  $V_T$  = volumen total de reacción en m<sup>3</sup>.

El volumen total de reacción ( $V_T$ ) es la suma del volumen de la fase no-polar más el volumen de la fase polar.

$$V_T = V_{\text{no-polar}} + V_{\text{polar}} \quad (4.16)$$

Es importante mencionar que la forma en que se estimó la concentración neta de DBT por medio de la ecuación (4.14) representa el número de moles neto de DBT con respecto al volumen total de reacción (suma de los volúmenes de la fase polar y no-polar).

En este punto también es pertinente aclarar que si bien es cierto el dibenzotiofeno sulfona (DBTO<sub>2</sub>) solo se encuentra presente en la fase polar, en este trabajo de investigación se decidió estimar su concentración con respecto al volumen total de reacción (que es la suma de los volúmenes de las dos fases). Posteriormente, se observará que esta consideración cobrará especial importancia para la simplificación en el desarrollo del modelo cinético que se propondrá en este trabajo de investigación.

Durante los experimentos realizados en este trabajo, el DBT se encontró tanto en la fase polar como en la no-polar, debido a esta característica del sistema, la conversión de DBT ( $x_{\text{DBT}}$ ) se calculó por medio de la siguiente expresión:

$$X_{\text{DBT}} = \frac{N_{\text{DBT, inicial, no-polar}} - (N_{\text{DBT, no-polar}} + N_{\text{DBT, polar}})}{N_{\text{DBT, inicial, no-polar}}} \quad (4.17)$$

Considerando que el volumen total de reacción (expresado por la ecuación 4.16) es prácticamente constante, la conversión también se puede calcular a partir de:

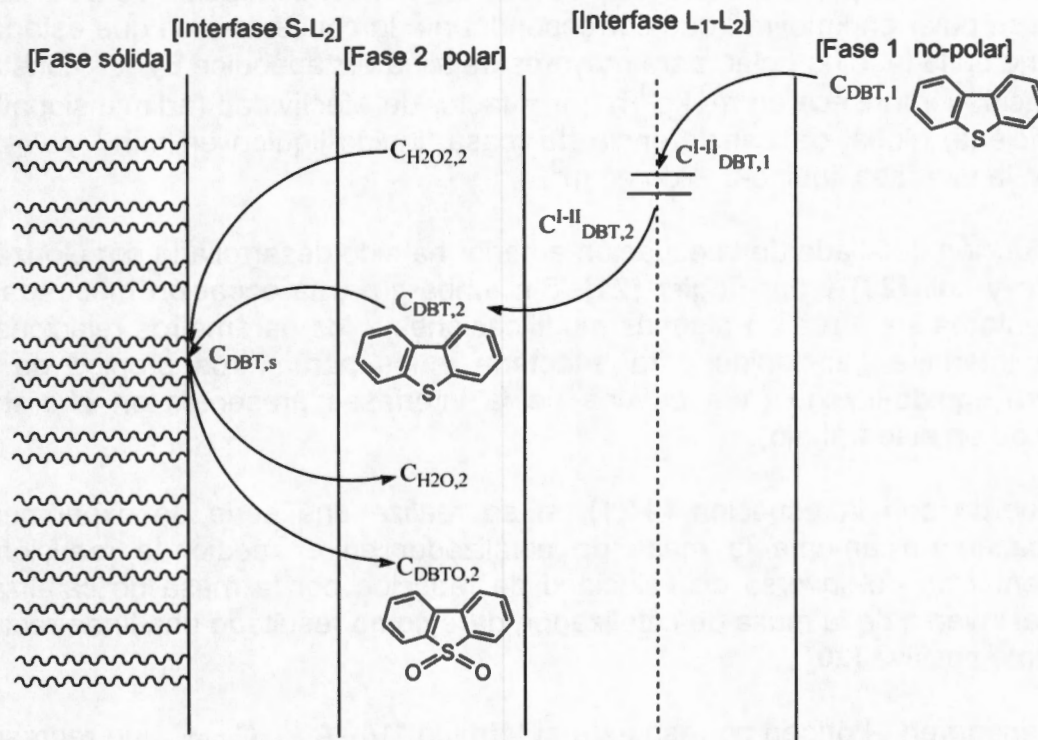
$$X_{\text{DBT}} = \frac{C_{\text{DBT, inicial, no-polar}} - (C_{\text{DBT, no-polar}} + C_{\text{DBT, polar}})}{C_{\text{DBT, inicial, no-polar}}} \quad (4.18)$$

Así, el numerador en la ecuación (4.18) representa la concentración total de DBT que se consumió durante la reacción. Todas las concentraciones anteriores se determinaron con una precisión experimental de  $\pm 0.0006 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  (ver apéndice D). Cabe mencionar que las ecuaciones (4.13) a (4.18) serán utilizadas ampliamente en el capítulo VI.

#### 4.6.5 Proceso de transferencia de masa durante la oxidación de DBT con $\text{H}_2\text{O}_2$

La Figura 4.5 muestra en forma esquemática el proceso de transferencia de masa que ocurre durante el proceso de oxidación-extracción en la presencia del catalizador WAI.

La secuencia de la transferencia de masa tanto para DBT como para  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el sistema trifásico sólido-líquido-líquido se lleva a cabo como se describe a continuación. En primer lugar el DBT se transfiere desde la fase 1 (no-polar) a la fase 2 (polar) a través de la interfase  $L_1$ - $L_2$ . Entonces, en la interfase se establece un equilibrio termodinámico entre la concentración de DBT interfacial del lado del disolvente no polar con la concentración de DBT interfacial del lado del disolvente polar. Posteriormente, el DBT se transfiere de la interfase al seno del disolvente polar. Luego, ambos reactivos tanto DBT como  $\text{H}_2\text{O}_2$  se transfieren desde la fase 2 (polar) al catalizador a través de la interfase  $L_2$ -S. Es importante mencionar que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicialmente no está presente en la fase 1 (no-polar), debido a que es prácticamente inmisible en este medio. Después del proceso de difusión interna, las reacciones químicas se llevan a cabo en la superficie del catalizador donde se obtiene agua, oxígeno y el correspondiente sulfóxido del DBT. Finalmente, el sulfóxido se transfiere desde la superficie del catalizador a la fase 2 (polar), tanto el sulfóxido como el agua permanecen en la fase 2 (polar) debido a su afinidad con esta fase y la prácticamente nula afinidad con la fase 1 (no-polar). En este esquema de transferencia se asume que la interfase del catalizador está cubierta exclusivamente por la fase 2 (polar), debido al carácter altamente hidrofílico del catalizador.



**Figura 4.5** Esquema de transferencia de masa del DBT y  $H_2O_2$  durante el proceso de oxidación-extracción en el sistema de tres fases S-L<sub>1</sub>-L<sub>2</sub>

Las ecuaciones que gobiernan la transferencia de masa de reactivos y productos se desarrollan en el apéndice E.

Por otro lado, se realizó un estudio del efecto de la variación de la velocidad de agitación sobre la velocidad de reacción, y se estableció la velocidad de agitación con la cual se logra minimizar la resistencia a la transferencia de masa externa. Como se sabe, experimentalmente esto se pone en evidencia cuando la velocidad de reacción es prácticamente constante a pesar de que se siga incrementando la velocidad de agitación.

#### 4.6.6 Efecto de la masa de catalizador sobre la velocidad de reacción

El estudio anterior se suele complementar con un estudio del efecto de la variación de la masa de catalizador sobre la velocidad de reacción empleando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{-r_{DBT, inicial} W} = \left( \frac{\rho_s}{k_{LS} a_p C_{DBT}^*} + \frac{1}{k\eta C_{DBT}^*} \right) \frac{1}{W} + \frac{1}{K_L A_{L1-L2} C_{DBT}^*} \quad (4.19)$$

donde:  $-r_{DBT, inicial}$  = velocidad de oxidación de DBT inicial en  $kmol \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ ;  $W$  = masa del catalizador en kg;  $\rho_s$  = densidad aparente del catalizador en  $kg \cdot m^{-3}$ ;  $k_{LS}$  = coeficiente de transferencia de masa sólido-líquido en  $m \cdot h^{-1}$ ;  $a_p$  = área expuesta

por volumen de la partícula catalítica en  $m^{-1}$ ;  $C_{DBT}^*$  = concentración de DBT ficticia en la fase polar en  $kmol \cdot m^{-3}$  (que correspondería a la concentración que estaría en equilibrio en la fase no-polar, para mayores detalles ver apéndice E);  $k$  = constante de velocidad intrínseca en  $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ ;  $\eta$  = factor de efectividad (adimensional);  $K_L$  = coeficiente global de transferencia de masa líquido-líquido en  $m \cdot h^{-1}$  y  $A_{L1-L2}$  = área de la interfase líquido-líquido en  $m^2$ .

La deducción detallada de la ecuación anterior ha sido desarrollada por González-Velasco y col. [20] y por Fogler [21]. Sin embargo, a la ecuación mostrada por estos autores se le realizó algunas modificaciones a los parámetros relacionados con la interfase gas-líquido para adaptarla a los parámetros propios de una interfase líquido-líquido (que es una de la interfases presentes en el sistema estudiado en este trabajo).

De acuerdo con la ecuación (4.21), si se realiza una serie de experimentos modificando únicamente la masa de catalizador en el medio de reacción, la representación del inverso de velocidad de reacción por la masa de catalizador frente al inverso de la masa de catalizador, dará como resultado una línea recta de pendiente positiva [20].

La ordenada en el origen corresponde al término " $1/K_L A_{L1-L2} C_{DBT}^*$ " que representa el inverso de la velocidad de reacción máxima cuando controla la difusión externa líquido-líquido. La pendiente representa la suma de resistencias que involucran a la transferencia de masa sólido-líquido y a la reacción intrínseca:

Cuanto más pequeño sea el valor de la ordenada al origen, menores problemas por parte de la difusión externa líquido-líquido existirán en el sistema experimental estudiado, pues mayor será la velocidad de difusión máxima en esta etapa.

#### **4.6.7 Efecto del tamaño de la partícula catalítica sobre la velocidad de reacción**

Como se sabe existen siete pasos que describen el movimiento de las moléculas en el proceso de reacción, que son [22]:

1. Transporte de los reactivos desde el seno del fluido hacia la superficie del catalizador.
2. Transporte de los reactivos a través de los poros del catalizador.
3. Adsorción de los reactivos en los sitios activos del catalizador.
4. Reacción química superficial entre los átomos o moléculas adsorbidas.
5. Desorción de los productos.
6. Transporte de los productos desde los poros del catalizador hacia la superficie del catalizador.
7. Transporte de los productos desde la partícula superficial hacia el seno del fluido.

Los pasos 1, 3, 4, 5 y 7 son procesos estrictamente consecutivos y se pueden estudiar por separado para luego combinarse dentro de una velocidad de reacción



global, de manera análoga a la serie de resistencias en la transferencia de calor a través de una pared. Sin embargo, los pasos 2 y 6 no se pueden separar: los centros activos están dispersos sobre las paredes de los poros, de forma que la distancia que las moléculas tienen que recorrer es diferente, y por lo tanto la resistencia que se obtiene no es la misma para todos ellos [22].

Una forma conveniente de encontrar que tan significativa es la resistencia de difusión promedio en los poros es a través del factor efectividad ( $\eta$ ). El factor de efectividad está definido como la relación que existe entre la velocidad de reacción real con respecto a la velocidad de reacción que podría ocurrir si toda la superficie (interna y externa) de la partícula catalítica estuviese expuesta a los reactivos, con la misma concentración y temperatura que existe en el exterior de la superficie catalítica [23]. Por lo tanto  $\eta$  está acotado entre 0 y 1 para el caso isotérmico. Si  $\eta$  tiende a la unidad entonces ambas velocidades son iguales y se puede establecer que el fenómeno difusivo no controla al proceso global.

En el caso del presente trabajo, la velocidad de reacción real de consumo del DBT (que puede ser observada experimentalmente) se puede relacionar con la velocidad de reacción de consumo del DBT en condiciones tales que se aprovecha toda la superficie catalítica a través de la siguiente ecuación [22]:

$$-(r_{\text{DBT,obs}}) = -\eta(r_{\text{DBT,s}}) \quad (4.20)$$

donde:  $r_{\text{DBT,s}}$  = velocidad de reacción cuando se cumple que  $C_{\text{DBT}} = C_{\text{DBT,s}}$  (el subíndice "s" se refiere a la superficie catalítica).

Por otro lado, el módulo de Thiele ( $\phi$ ) es una medida de la relación que existe entre la velocidad de reacción superficial y la velocidad de difusión a través de una partícula catalítica. El módulo de Thiele (definido para una partícula con geometría esférica y una reacción de primer o pseudo-primer orden) [22], se expresa como:

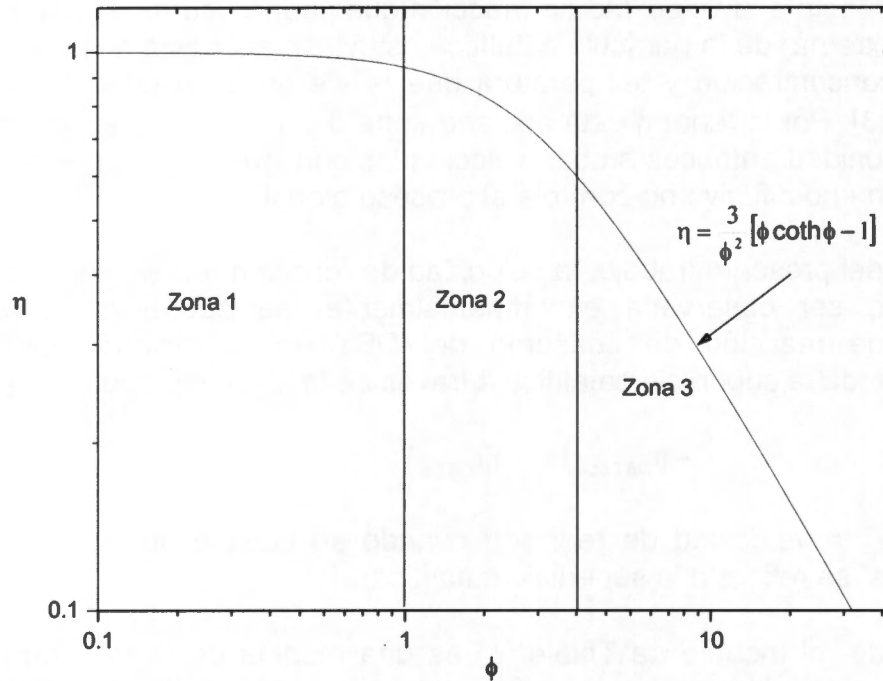
$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{kQ}{D_{\text{ef}}}} = \frac{\text{velocidad de reacción superficial}}{\text{velocidad de difusión interpartícula}} \quad (4.21)$$

donde:  $R$  = radio de la partícula catalítica en m;  $k$  = constante de velocidad de reacción intrínseca con unidades de  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  en el caso de reacciones de primer o pseudo-primer orden;  $Q$  = cantidad de catalizador por volumen de reacción en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  y  $D_{\text{ef}}$  = difusividad efectiva en  $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ .

Para la geometría esférica y reacciones de primer o pseudo-primer orden, la relación entre el factor de efectividad y módulo de Thiele [21] está dado por:

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} [\phi \coth \phi - 1] \quad (4.22)$$

La Figura 4.6 muestra la funcionalidad de  $\eta$  con  $\phi$  establecida por la ecuación (4.22).



**Figura 4.6** Factor de efectividad como función del módulo de Thiele. Zona 1  $\Rightarrow$  Domina la reacción intrínseca, Zona 2  $\Rightarrow$  No hay un claro dominio entre reacción y difusión, Zona 3  $\Rightarrow$  Domina la difusión intrapartícula

En general cuando  $\phi$  tiene valores mayores a 4 (Zona 3 en la Figura 4.6), la difusión intrapartícula controla la velocidad de reacción global; mientras que cuando  $\phi$  tiene valores menores a 1 (Zona 1 en la Figura 4.6), la reacción superficial limita la velocidad. Para valores de  $\phi$  entre 1 y 4, ambos procesos (difusión y reacción superficial) están en coexistencia, sin un claro dominio entre uno y otro (Zona 2 en la Figura 4.6).

Las variables  $\eta$  y  $\phi$  pueden determinarse fácilmente independientemente del conocimiento de  $k$  y  $D_{ef}$  midiendo velocidades de reacción con diferentes tamaños de las partículas catalíticas bajo las mismas condiciones experimentales. El valor de  $\eta$  tiende a la unidad cuando no ocurre incremento en la velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador cuando existe una disminución del tamaño de partícula.

Si se efectúan dos experimentos "m y n", bajo las mismas condiciones experimentales, variando únicamente el tamaño de las partículas, entonces los valores de  $k$ ,  $Q$ ,  $D_{ef}$  y  $r_{DBT,s}$  deben ser los mismos en ambos experimentos.

Entonces, a partir de la ecuación (4.20) se puede establecer la siguiente relación [22]:

$$\frac{-(r_{DBT,obs})_m}{-(r_{DBT,obs})_n} = \frac{\eta_m}{\eta_n} = A \quad (4.23)$$

Y a partir de la ecuación (4.21) [22]:

$$\frac{R_m}{R_n} = \frac{\phi_m}{\phi_n} = B \quad (4.24)$$

donde: A y B son parámetros adimensionales que se emplean para simplificar las expresiones matemáticas.

De tal manera que se pueden combinar las ecuaciones (4.22), (4.23) y (4.24) para obtener la ecuación (4.25), que puede resolverse por aproximaciones sucesivas para obtener los valores particulares de las variables:  $\phi_m$ ,  $\phi_n$ ,  $\eta_m$  y  $\eta_n$ .

$$\eta_n = \frac{3}{A(B\phi_n)^2} [B\phi_n \coth(B\phi_n) - 1] \quad (4.25)$$

Posteriormente, en la sección 6.6 del capítulo VI, se describe la forma en que se estimaron los parámetros A y B de la ecuación 4.25, utilizando para ello información experimental donde se varió el tamaño de la partícula catalítica.

Por otro lado, el criterio de Weisz utiliza valores medidos de la velocidad de reacción (que en el caso de este trabajo esta representada por  $-r_{DBT,obs}$ ), para determinar si la difusión interna está limitando la reacción [21]. El parámetro de Weisz se determina por medio de la siguiente ecuación:

$$C_w = \eta\phi^2 = \frac{-r_{DBT,obs}QR^2}{D_{ef}C_{DBT,s}} \quad (4.26)$$

Si  $C_w \ll 1$  no hay limitaciones por difusión y por consiguiente no existe un gradiente de concentración dentro del granulo. Si  $C_w \gg 1$  la difusión limita severamente la velocidad de reacción. En el capítulo VI se hace un estimado de  $C_w$  utilizando la información experimental obtenida en este trabajo.

#### 4.6.8 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

Pruebas adicionales que permiten establecer si la velocidad de reacción intrínseca es la que domina el proceso es por medio de experimentos de reacción a varias temperaturas, y a partir de ello determinar la energía de activación aparente. Satterfield propone que la transferencia de masa externa es el proceso limitante cuando la energía de activación aparente esta entre 10 y 20  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en hidrocarburos líquidos y entre 8 y 10  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en sistemas acuosos [24].

Como se sabe, la ecuación de Arrhenius en su forma linearizada se expresa como:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (4.27)$$

En el capítulo VI se estima la velocidad de reacción aparente para cada uno de los catalizadores utilizados en este trabajo.

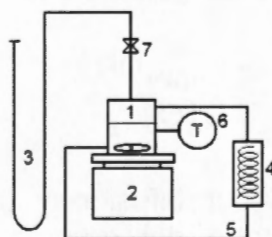
#### 4.7 Reacción de desproporción de $\text{H}_2\text{O}_2$

Durante la oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$  también ocurre de manera paralela la siguiente reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reacción indeseable):



Para determinar la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se consumió en la reacción indeseable se cuantificó la producción de oxígeno, a partir de ello y con la estequiometría se determinó la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se descompone por esta reacción lateral utilizando la ecuación del gas ideal.

La Figura 4.7 muestra el dispositivo experimental utilizado en este trabajo y que es similar al descrito por Chang y col. [25] donde se determina la cantidad de oxígeno producido durante la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 4.7** Dispositivo experimental para cuantificar la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por medio de la producción de oxígeno. 1. Reactor; 2. Parrilla de agitación; 3. Manómetro en U; 4. Baño recirculador; 5. Mangueras; 6. Termómetro; 7. Válvula de desfogue

El equipo experimental de la Figura 4.7 muestra el reactor -1- que tiene una capacidad de 50 ml, donde se coloca la solución de  $H_2O_2$ , el disolvente de extracción y el catalizador. La mezcla de reacción se agita a 1000 rpm por medio de un agitador magnético y una parrilla de agitación -2-. El equipo cuenta con un manómetro en "U" de 1 m de longitud que se utiliza para medir la cantidad de oxígeno producido -3-. La temperatura se controla con un baño recirculador PolyScience -4- que esta conectado al reactor por medio de mangueras -5-, la temperatura se mide utilizando un termómetro Fluke -6-. En la parte superior del reactor hay una válvula -7- que permite el desfogue de oxígeno cuando este se requiere.

#### 4.8 Condiciones de operación

Por último, cabe mencionar que los parámetros cinéticos que se estimaron en este trabajo se acotaron a las condiciones de reacción mostradas en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5**  
Condiciones de reacción utilizadas para la estimación de parámetros

Variable	Símbolo	Unidades	Intervalo
Concentración inicial de DBT	$C_{DBT, inicial}$	$kmol \cdot m^{-3}$	0.0 a $7.73 \times 10^{-2}$
Temperatura	T	K	313 a 343
Presión	P	kPa	101.3
Relación molar entre el $H_2O_2$ y el DBT	U	$mol \cdot mol^{-1}$	2.8 a 45.8
Cantidad de catalizador por volumen de reacción	Q	$kg \cdot m^{-3}$	0.5
Volumen del disolvente no-polar	$V_{n-C16}$	$m^3$	$7.5 \times 10^{-5}$
Volumen del disolvente polar	$V_{GBL}$	$m^3$	$7.5 \times 10^{-5}$

#### 4.9 Referencias

- [1] Torres-García, E.; Pelaiz-Barranco, A.; Vázquez-Ramos, C. y Fuentes G.A., *J. Mater. Res.* 16 (8), 2209-2212, 2001.
- [2] Torres-García, E.; Canizal, G.; Velumani, S.; Ramírez-Verduzco, L.F.; Murrieta-Guevara, F. y Ascencio, J.A., *Appl. Phys. A*, 79 (8), 2037-2040, 2004.
- [3] Smith, J.M., *Chemical Engineering Kinetics*, 3ª ed., Mc Graw Hill, New York, p. 331-332, 1981.
- [4] Do, D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (Series on Chemical Engineering Vol. 2)*, 1ª ed., Imperial College Press, Londres UK, 1998.
- [5] Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. y Do, D.D., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2ª ed. Academic Press, New York, 1982.
- [6] Patterson, A.L. *Phys. Rev. Lett.*, 56 (10), 978-982, 1939.
- [7] Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L. e Iglesia, E., *J. Phys. Chem. B*, 103, 630-640. 1999.
- [8] Weber, R.S., *J. Catal.*, 151, 470-474, 1995.
- [9] Hulea, V.; Fajula, F. y Bousquet, J., *J. Catal.* 198, 179-186, 2001.
- [10] Palomeque, J.; Clacens, J.M. y Figueras F., *J. Catal.* 211, 103-108, 2002.

- [11] Dumitriu, E.; Guimon, C.; Cordoneanu, A.; Casenave, S.; Hulea, T.; Chelaru, C.; Martinez, C. y Hulea, V., *Catal. Today*, **66**, 529–534, **2001**.
- [12] Figueras, F.; Palomeque, J.; Loridant, S.; Fèche, C.; Essayem, N. y Gelbard, G., *J. Catal.*, **226**, 25–31, **2004**.
- [13] Cedeño-Caero, L.; Hernández, E.; Pedraza, F. y Murrieta, F., *Catal. Today*, **107–108**, 564–569, **2005**.
- [14] Cedeño-Caero, L.; Navarro, A. y Gutiérrez-Alejandre, A., *Catal. Today*, **116**, 562–568, **2006**.
- [15] García-Gutiérrez, J.L.; Fuentes, G.A.; Hernández-Terán, M.E.; Murrieta, F.; Navarrete, J. y Jiménez-Cruz, F., *Appl. Catal. A*, **305**, 15–20, **2006**.
- [16] Chica, A.; Corma, A. y Dómine, M.E., *J. Catal.* **242**, 299-308, **2006**.
- [17] Wang, D.; Qian, E.W.; Amano, H.; Okata, K.; Ishihara, A. y Kabe, T., *Appl. Catal. A*, **253**, 91-99, **2003**.
- [18] Mei, H.; Mei, B.W. y Yen, T.F., *Fuel*, **82**, 405-414, **2003**.
- [19] Pitault, I.; Fongarland, P.; Mitrovic, M.; Ronze, D. y Forissier, M., *Catal. Today*, **98**, 31-42, **2004**.
- [20] González Velasco, J. R.; González Marcos, J.A.; González Marcos, M.P.; Gutiérrez Ortiz, J. I. y Gutiérrez Ortiz, M. A., *Cinética Química Aplicada*, 1ª ed., Editorial Síntesis, Madrid, p. 228-231, **1999**.
- [21] Fogler, H.S., *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3ª ed., Prentice Hall, Pearson Educación, México, p. 750, 758, 759, 773-778, **2001**.
- [22] Froment, G. F. y Bischoff, K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2ª ed., John Wiley & Sons, New York, p. 61, 158, 160, 166, **1990**.
- [23] Satterfield, C.N. y Sherwood, T.K., *The Role of Diffusion in Catalysis*. 1ª ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, p. 60, **1991**.
- [24] Satterfield, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2a ed., Mc Graw Hill, New York, p. 481, **1991**.
- [25] Chang, R., *Química*. 6ª ed., Mc Graw Hill, México, p. 994, **1999**.

### Caracterización de los Catalizadores

#### 5.1 Introducción

La caracterización de los catalizadores empleados en este trabajo se realizó por las técnicas de: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos-X, espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia Raman. Los principales objetivos de la caracterización fueron: establecer criterios para la selección del catalizador que se empleará posteriormente para la determinación cinético-experimental, y conocer el tipo de interacciones presentes entre los politungstatos superficiales y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  (con esta información se pretende abordar algunos aspectos mecanísticos de la cinética de reacción). A continuación se describen en detalle los resultados obtenidos con cada técnica.

#### 5.2 Fisisorción de nitrógeno

Para simplificar la descripción de los catalizadores se utilizará la siguiente nomenclatura: WZr-1 =  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  al 20 % peso de tungsteno, calcinado a 773 K; WZr-2 =  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  al 20 % peso de tungsteno, calcinado a 1073 K; WAl =  $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  y Al =  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores WZr-1 y WZr-2 obtenidas experimentalmente en este trabajo se presentan en la Figura 5.1, mientras que las isothermas para el catalizador WAl y el soporte Al se muestran en la Figura 5.2.

Los catalizadores WZr-1 y WZr-2 presentan isothermas de adsorción tipo IV de acuerdo con la clasificación de Brunauer, sin embargo, la muestra WZr-1 presenta una histéresis tipo "B" en la desorción (clasificación de Boer) que indica que el material cuenta con poros en forma de placas paralelas del tipo cuello de botella, mientras que la muestra WZr-2 tiene una histéresis tipo "A" en la desorción (nuevamente con la clasificación de Boer) asociada a poros cilíndricos [1].

Las muestras de Al y WAl muestran isothermas de adsorción del tipo IV según la clasificación de Brunauer, lo que está relacionado con la presencia de mesoporos, asimismo ambos presentan una histéresis tipo "A" en la desorción que se atribuye a la presencia de poros cilíndricos [1].

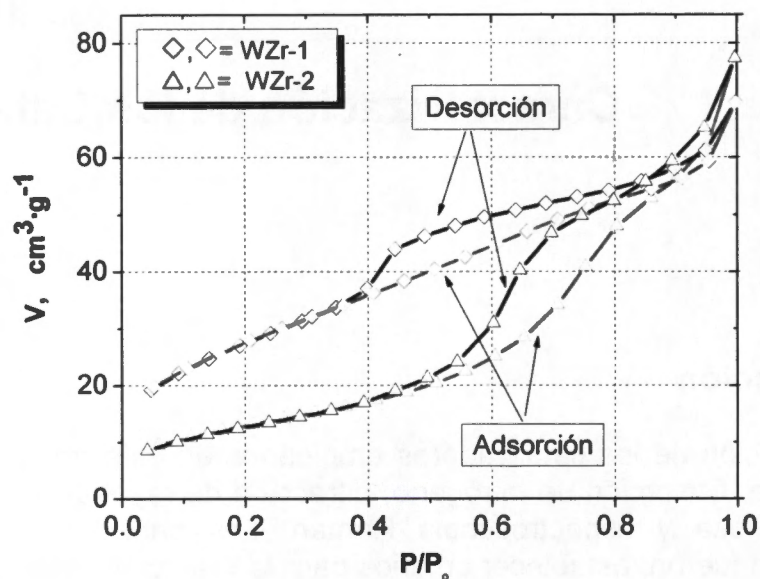


Figura 5.1 Isothermas de adsorción-desorción para WZr-1 y WZr-2

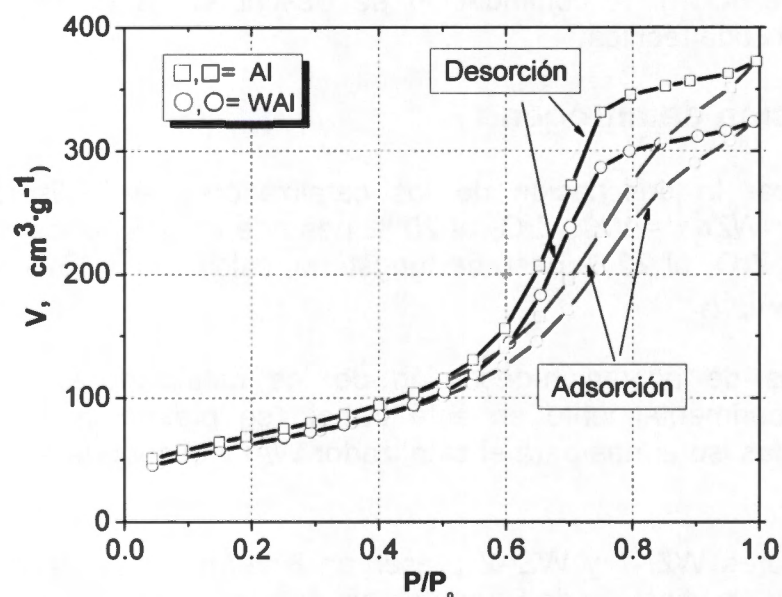


Figura 5.2 Isothermas de adsorción-desorción para Al y WAl

La distribución del tamaño de poro para las muestras Al, WAl y WZr-2 se muestra en la Figura 5.3. Se observa que las muestras Al y WAl exhiben un pico centrado entre 55-78 Å con distribución unimodal, mientras que la muestra WZr-2 exhibe un pico centrado entre 49-65 Å y también cuenta con una distribución unimodal. Cabe mencionar que en la Figura 5.3 no se presenta la distribución de tamaño de poro para el catalizador WZr-1 debido a que como se menciono anteriormente la forma de sus poros es de placas paralelas.



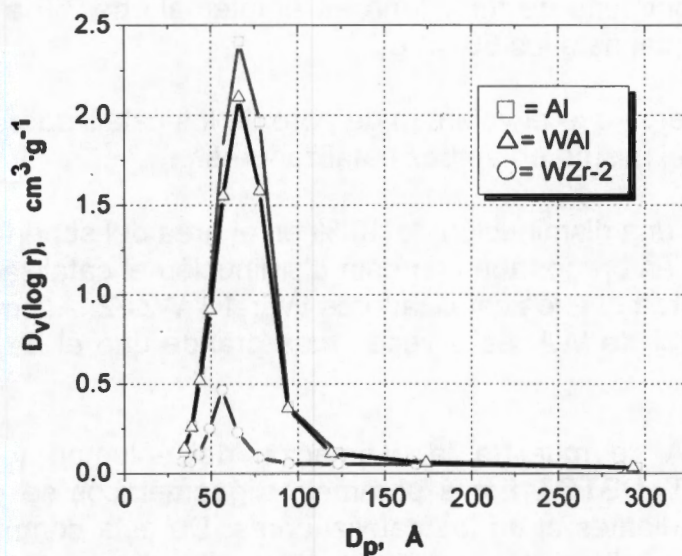


Figura 5.3 Distribución del tamaño de poro

La Tabla 5.1 presenta un resumen de las propiedades texturales de los catalizadores utilizados en este trabajo.

**Tabla 5.1**  
Características texturales del soporte y catalizadores empleados en este trabajo

Muestra	Identificación	Área específica BET, $m^2 \cdot g^{-1}$	Volumen de poro, $cm^3 \cdot g^{-1}$	Forma del poro	Tamaño de poro promedio, $\text{Å}$
WO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> (calcinado a 773 K)	WZr-1	100	0.11	Placas paralelas	A = 15
WO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> (calcinado a 1073 K)	WZr-2	47	0.12	Cilíndrica	D <sub>p</sub> = 56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	253	0.57	Cilíndrica	D <sub>p</sub> = 66
WO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (calcinado a 773 K)	WAl	228	0.50	Cilíndrica	D <sub>p</sub> = 66

A = Anchura del poro estimada con el método de Horvath-Kawazoe (HK) [2]

D<sub>p</sub> = Diámetro promedio de poro estimado con el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [3]

De la Tabla 5.1 se puede observar que el área específica de los catalizadores WZr-1 y WZr-2 es dependiente de la temperatura de calcinación. En este sentido, Iglesia y col. [4] han publicado que la disminución de área posiblemente este asociada con la sinterización de la circonia.

El área específica del catalizador WZr-2 encontrada en este trabajo esta de acuerdo con el valor reportado por Iglesia y col. [4], quienes encontraron que si se calcina a la circonia sin aditivos a 1073 K se obtienen áreas en el intervalo de 2 a

$6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Sin embargo, si se calcina a  $1073 \text{ K}$  una muestra de circonia que tiene impregnado un contenido de tungsteno en el intervalo de  $7.9$  a  $20.0 \%$  peso, se obtienen áreas cercanas a los  $50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

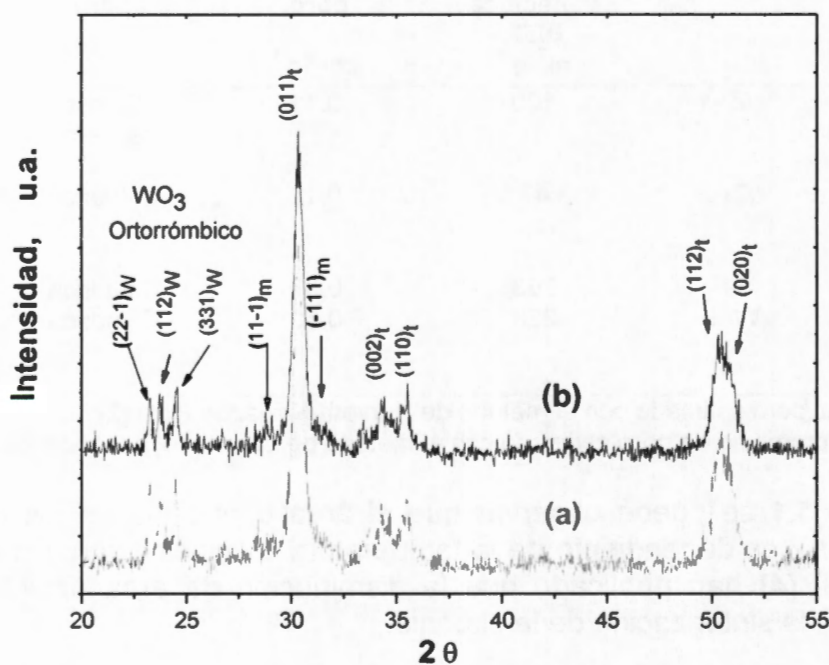
Asimismo, se observa que el volumen de poro de los catalizadores WZr-1 y WZr-2 es prácticamente el mismo en ambos catalizadores.

Por otro lado, hay una disminución de  $10 \%$  en el área del soporte Al por efecto de la calcinación, sin embargo, aún con esta disminución el catalizador WAl tiene  $2.3$  y  $4.8$  veces más área que los catalizadores WZr-1 y WZr-2. Además el volumen de poro del catalizador de WAl es  $5$  veces más grande que el de los catalizadores WZr-1 y WZr-2.

En el apéndice A se muestra la estimación del volumen y diámetro de las moléculas de DBT,  $\text{DBTO}_2$ . Estos parámetros geométricos se pueden comparar con los correspondientes al de los catalizadores. De esta comparación se puede establecer que el catalizador WZr-1 quizá pueda dificultar la difusión intrapartícula de la molécula de DBT por impedimento estérico.

### 5.3 Difracción de rayos-X (DRX)

La Figura 5.4 compara los patrones de difracción de rayos-X (DRX) del catalizador WZr-2, antes y después de utilizarlo en la reacción de oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 5.4** Patrones de difracción de rayos-X para el catalizador WZr-2. (a) Antes y (b) Después de la reacción de oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$

Se observa que es un material altamente cristalino, resultado de la elevada temperatura de calcinación (1073 K) a la cual se sometió este material.

Se sabe que la fracción de la fase tetragonal del óxido de circonio es la fase predominante cuando la concentración del tungsteno es igual o superior al 10 % en peso [4], por lo que con una concentración del 20 % en peso (la utilizada en este trabajo) se esperaría una gran intensidad de la fase tetragonal. En la Figura 5.4 se muestra la intensidad de los espectros del catalizador WZr-2. Tal y como se esperaba fue la fase tetragonal la predominante.

La presencia de las reflexiones en  $23.1^\circ$ ,  $23.6^\circ$  y  $24.5^\circ$  en el ángulo  $2\theta$  de la Figura 5.4 se puede asociar con el proceso de recristalización del óxido de tungsteno ortorrómbico, que sugiere que las especies de  $WO_x$  están segregadas en una nueva fase cristalina en la superficie del óxido de circonio.

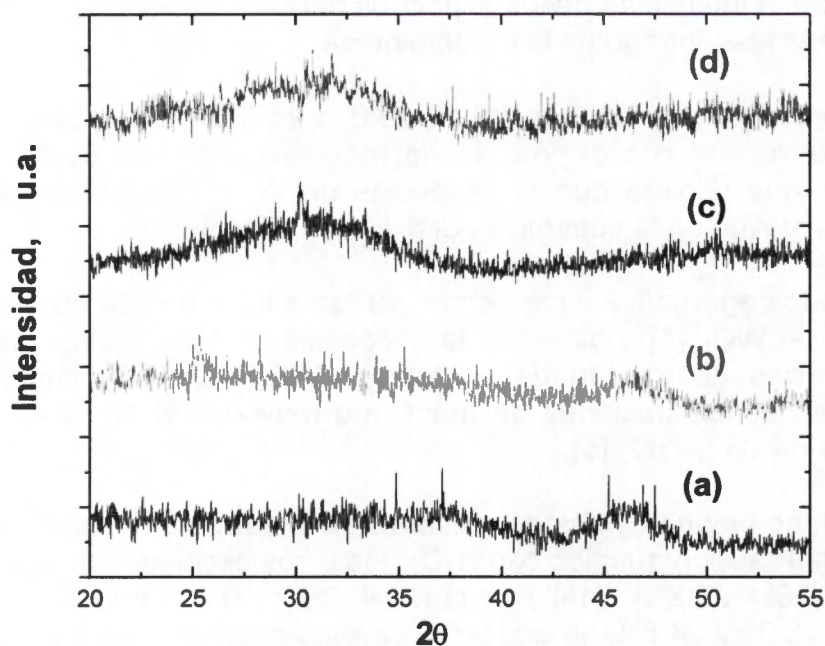
Se sabe que los agregados incrementan su tamaño a medida que se incrementa el contenido de  $WO_x$  [4]. Asimismo, las especies de los politungstatos tienden a generar especies de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ). El  $WO_3$  cristalino ha sido identificado en concentraciones de tungsteno mayores al 15 % en peso en los catalizadores de  $WO_x-ZrO_2$  [5].

Por otro lado, no hay un cambio significativo en la estructura cristalina del material después de la reacción química con  $H_2O_2$ , los picos asociados al óxido de circonio monoclinico ( $2\theta = 25.2^\circ$  y  $31.4^\circ$ ), tetragonal ( $2\theta = 30.3^\circ$ ), y los cristales de  $WO_3$  ( $2\theta = 23.2^\circ$ ,  $23.6^\circ$  y  $24.5^\circ$ ), se conservan en las muestras (a) y (b), como puede observarse de la Figura 5.4. Esto indica que no hay una modificación masiva del óxido, y que las únicas modificaciones posiblemente estén asociadas a las especies  $WO_x$  y  $WO_3$  superficiales.

Para calcular el tamaño de cristalito ( $D_{hkl}$ ) se utilizó la ecuación de Scherrer utilizando la anchura media de línea integral de las reflexiones (011) y (111) de las fases tetragonal y monoclinica, respectivamente empleando un factor de forma ( $\varphi_c$ ) igual a la unidad. El diámetro promedio de cristalito estimado de ambas fases fue de 16 nm aproximadamente.

Otros estudios han mostrado que con menores concentraciones de tungsteno (de 5 a 15 % peso) se obtiene un tamaño de cristalito similar [4], esto revela que las especies superficiales de  $WO_x$  además de estabilizar a la fase metaestable tetragonal, inhiben el crecimiento desordenado de los cristallitos, ésta estabilización posiblemente se pueda explicar postulando la existencia de una fuerte interacción superficial a través de enlaces W-O-Zr formados durante la calcinación. Entonces, ésta interacción W-O-Zr es la responsable de limitar el crecimiento de las unidades estructurales del oxihidróxido y la sinterización del  $ZrO_2$  [4].

La Figura 5.5 muestra los patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores WAl y WZr-1 antes y después de haber sido utilizados en la reacción de oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Es importante recordar que ambos catalizadores están calcinados a 773 K, y que ambos tienen una concentración de tungsteno similar, 17.8 y 20 % en peso, respectivamente.



**Figura 5.5** Patrones de difracción de rayos-X de las muestras WAl y WZr-1. (a) WAl antes de la reacción, (b) WAl después de la reacción, (c) WZr-1 antes de la reacción, (d) WZr-1 después de la reacción

De la Figura 5.5 se observa que los catalizadores son amorfos, y que permanecen así aún después de estar presentes en la reacción de oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

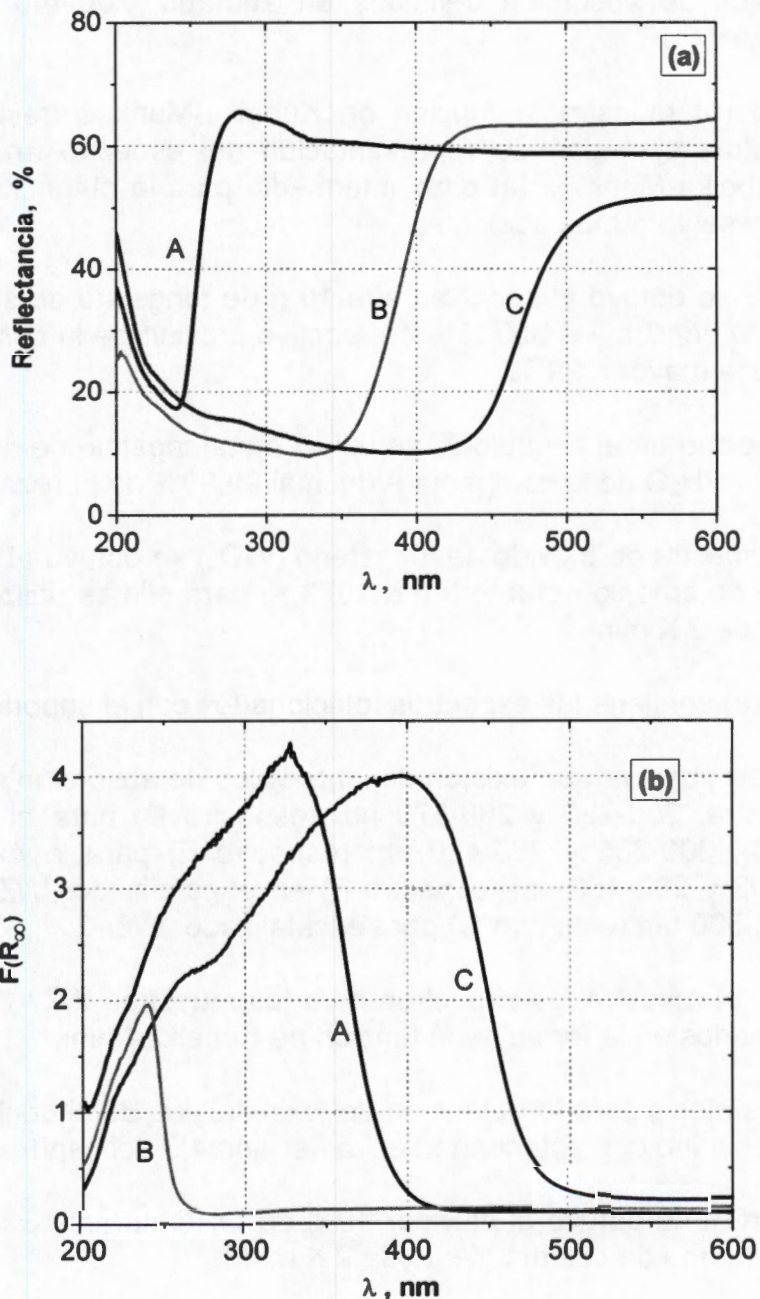
Ambos materiales no muestran la señal característica del  $\text{WO}_3$  (en  $2\theta = 23.2^\circ$ ,  $23.7^\circ$ ), esto se debe a que la temperatura de calcinación de 773 K no es lo suficientemente elevada como para provocar la conglomeración de los nanocristales, y por ello con esta técnica no se detecta la presencia de cristalinidad en estos materiales. Sin embargo, esto no quiere decir que no existan cristales, hay que recordar que por esta técnica solo puede analizar muestras que tengan tamaños de cristal superiores a 5 nm.

#### 5.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) en la región del ultravioleta-visible

En esta sección se muestran los resultados experimentales de reflectancia difusa, energía de absorción de borde y número de próximos vecinos de las especies  $\text{WO}_x$  en los catalizadores empleados en este trabajo, también se discute la

importancia de estas cantidades como herramienta en la caracterización de los materiales.

La Figura 5.6 (a) muestra los espectros de absorción de UV-vis para compuestos estándar de especies  $WO_x$  (con estructura y geometría conocida).



**Figura 5.6** Muestras estándar. A = TS; B = MTA; C =  $WO_3$ . (a) Resultados de reflectancia difusa de las muestras estándar; (b) Función de Kubelka-Munk versus la longitud de onda para las muestras estándar

Los criterios que se tomaron en cuenta para la selección de los estándares fueron: simetría, coordinación, energías de absorción de borde y tamaño de las especies  $WO_x$ .

Las muestras de tungstato de sodio = TS (espectro A), metatungstato de amonio = MTA (espectro B) y los cristales de trióxido de tungsteno =  $WO_3$  (espectro C) tienen intervalos de absorción definidos en 200-285, 200-440 y 200-535 nm, respectivamente.

La Figura 5.6 (b) muestra la función de Kubelka-Munk correspondiente a las mismas muestras estándar. La representación del espectro en la forma de la función de Kubelka-Munk es un paso intermedio para la obtención de la energía de borde como se verá más adelante.

La muestra TS se obtuvo al secar en aire 10 g de tungstato de sodio dihidratado ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) por 3 h y a 353 K, este reactivo provino de la compañía Aldrich y tenía una pureza mayor a 99 %.

Como se menciona en el capítulo IV se utilizó metatungstato de amonio hidratado ( $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ ) de la compañía Aldrich al 99.99% de pureza.

Por último la muestra de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ) se obtuvo al calcinar 10 g de metatungstato de amonio durante 3 h a 1073 K, para ello se utilizó una rampa de calentamiento de  $2 K \cdot min^{-1}$ .

La Figura 5.7 (a) contiene los espectros relacionados con el soporte de circonia.

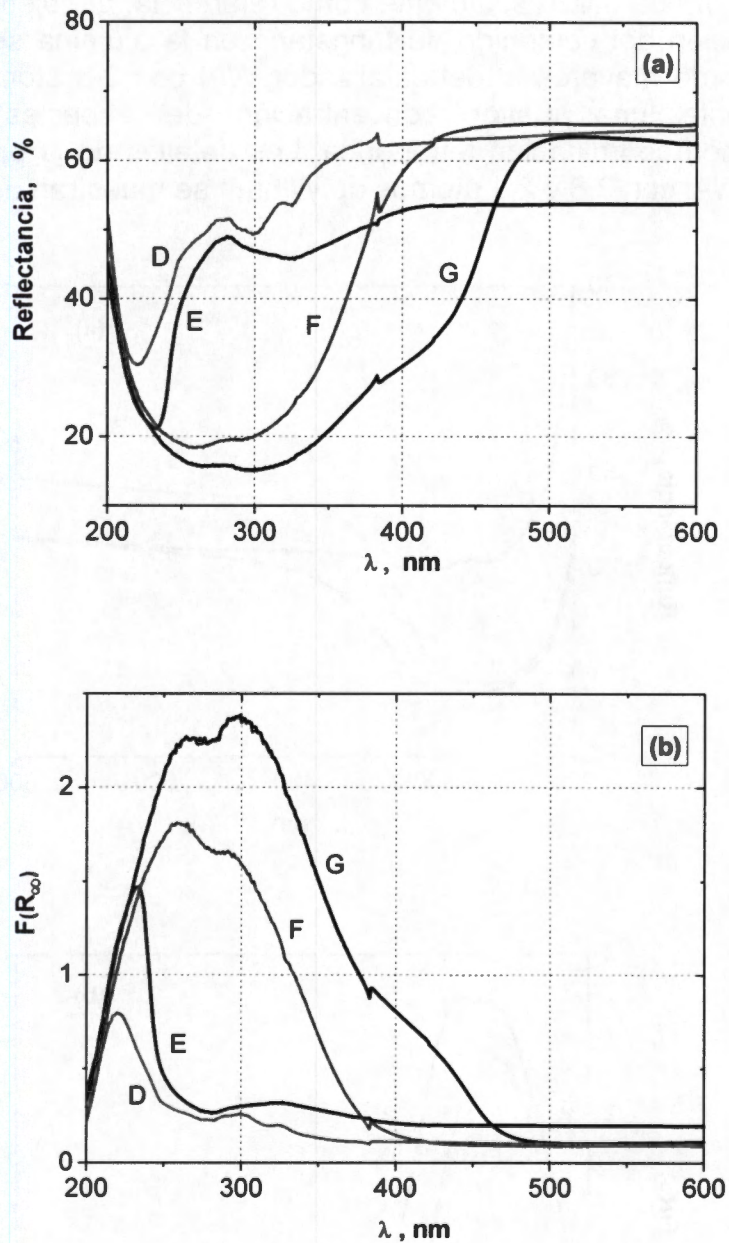
En este caso se observa que existen dos intervalos de absorción en los espectros de cada muestra: 200-280 y 280-370 nm (espectro D) para el oxihidróxido de circonio (OHC), 200-285 y 285-420 nm (espectro E) para la óxido de circonio ( $ZrO_2$ ), 200-282 y 282-450 nm (espectro F) en el catalizador WZr-1 y por último 200-282 y 282-500 nm (espectro G) para el catalizador WZr-2.

La Figura 5.7 (b) muestra los espectros para las muestras WZr-1, WZr-2, OHC y  $ZrO_2$  transformados en la forma de la función de Kubelka-Munk.

El método de síntesis para la obtención del oxihidróxido de circonio (OHC =  $ZrO_2 \cdot x(OH)_{2x}$ ) se menciona con anterioridad en la sección 4.3 del capítulo IV.

La circonia ( $ZrO_2$ ) se obtuvo al calcinar 10 g de OHC durante 3 horas a 773 K y utilizando una rampa de calentamiento de  $2 K \cdot min^{-1}$ .

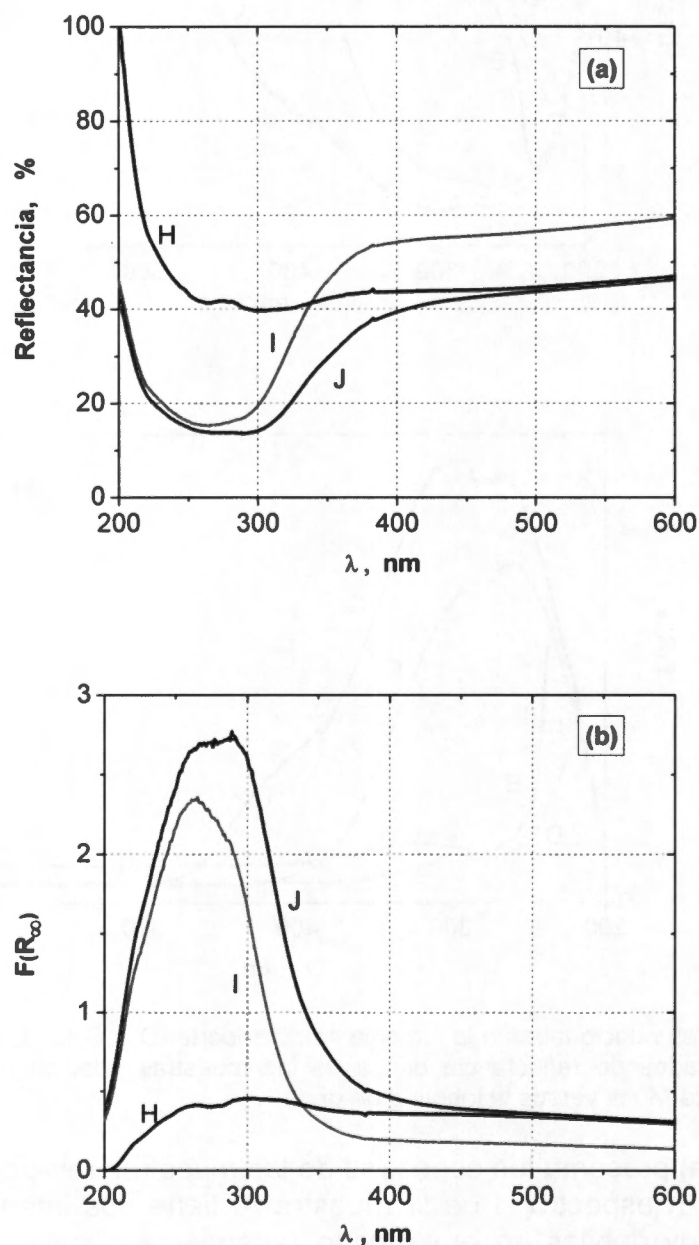
Asimismo, en la sección 4.3 del capítulo IV se describió con detalle los pasos que se llevaron a cabo para la síntesis de los catalizadores WZr-1 y WZr-2.



**Figura 5.7** Muestras relacionadas a la circonia como soporte. D = OHC; E =  $ZrO_2$ ; F = WZr-1; G = WZr-2. (a) Resultados de reflectancia difusa de las muestras relacionadas con la circonia, (b) Función de Kubelka-Munk versus la longitud de onda

La Figura 5.8 (a) presenta los espectros de las muestras relacionadas a la alúmina como soporte. El espectro H de la muestra Al tiene dos intervalos de absorción con señales muy débiles en el espectro (apenas perceptibles), estos intervalos están en 200-276 y 276 a 380 nm. Tanto el espectro I del catalizador WAl con 2.1 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$  como el espectro J del catalizador WAl con 2.8 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$  tienen un solo intervalo de absorción de 200-380 nm. La Figura 5.8 (b)

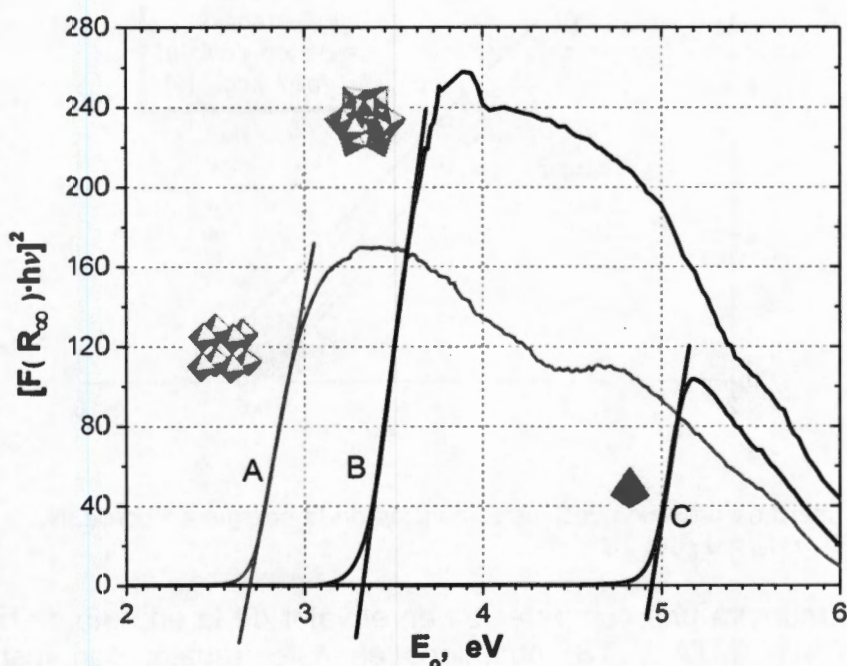
tiene los espectros transformados correspondientes de estas muestras en la forma de la función de Kubelka-Munk. Cabe mencionar que el catalizador WAI con 2.1 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$  se utilizó solamente como referencia, el objetivo fue verificar si con la disminución del contenido de tungsteno en la alúmina se podían obtener energías de borde mayores al del catalizador WAI con 2.8 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$ , y por consiguiente una mayor concentración de especies de tungstato monoméricos con coordinación tetraédrica. Los detalles de la preparación de los catalizadores WAI con 2.8 y 2.1 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$  se muestran en el apéndice D.



**Figura 5.8** Muestras relacionadas a la alúmina como soporte. H = Al; I = WAI (2.1 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$ ); J = WAI (2.8 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$ ). (a) Resultados de reflectancia difusa de las muestras relacionadas con la alúmina, (b) Función de Kubelka-Munk versus la longitud de onda



La energía de borde de los estándares estudiados en este trabajo se determinó a partir de la intersección de la recta trazada sobre la parte lineal de los espectros con el eje de las abscisas en la Figura 5.9. En esta figura se representa la función  $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^2$  versus  $h\nu$ . Se escogió un valor de  $\frac{1}{2}$  para el exponente de absorción del fotón ( $\Psi$ ) de las especies  $WO_x$  (ver apéndice F), que corresponde a una transición óptica directa permitida, similar al encontrado en las muestras con especies  $MoO_x$  publicado en el trabajo de Weber [6].

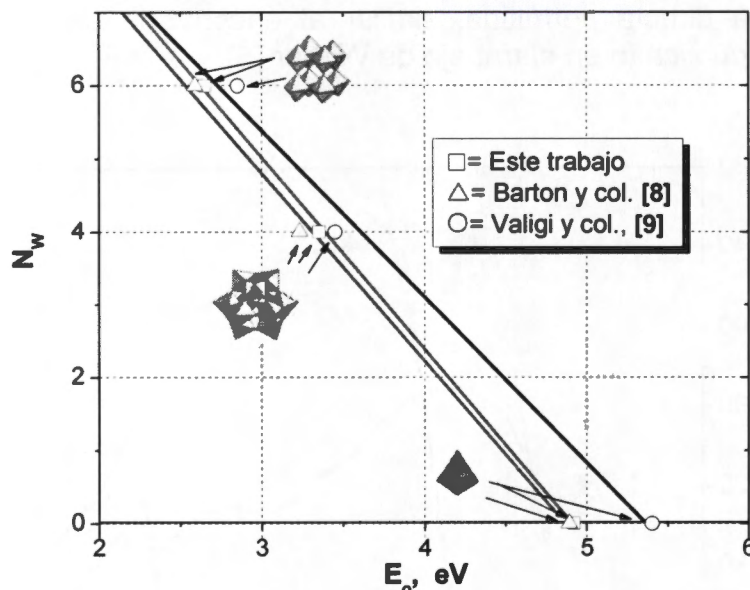


**Figura 5.9** Determinación de la energía de absorción de borde para las muestras de referencia. A =  $WO_3$  monoclinico ( $E_0 = 2.65$  eV); B = MTA ( $E_0 = 3.35$  eV); C = TS ( $E_0 = 4.92$  eV)

El espectro A en la Figura 5.9 corresponde a la muestra de  $WO_3$  en fase monoclinica, donde se tiene el valor más pequeño de la energía de borde ( $E_0 = 2.65$  eV). El  $WO_3$  tiene redes cristalinas tridimensionales en forma de octaedros distorsionados enlazados a seis vecinos octaédricos, similares a las estructuras de  $ReO_3$  reportadas en el trabajo de Loopstra y Boldrini [7]. Por su parte el espectro B de la muestra de MTA tiene un valor intermedio en la energía de borde ( $E_0 = 3.35$  eV), este compuesto tiene agregados de átomos  $W_{12}$ , que tienen enlaces octaédricos a través de sus esquinas y bordes. Finalmente, el espectro C de la muestra TS tienen el valor más alto para la energía de borde ( $E_0 = 4.92$  eV), dicha muestra tiene centros  $W^{6+}$  coordinados tetraédricamente a los oxígenos.

La Figura 5.10 presenta una comparación del número de átomos de W próximos vecinos ( $N_W$ ) en función de la energía de borde ( $E_0$ ) de los tres estándares mencionados anteriormente ( $WO_3$ , MTA y TS). Los resultados obtenidos en este trabajo se compararon con los encontrados por Iglesia y col. [8] y Valigi y col. [9].

En la Figura 5.10 se incluyen las estructuras geométricas de cada muestra, también se pone en evidencia que existe una relación de tipo lineal con pendiente negativa entre  $E_o$  y  $N_w$ . Esto último indica que si se presenta una disminución en  $E_o$  habrá un incremento proporcional en  $N_w$ .



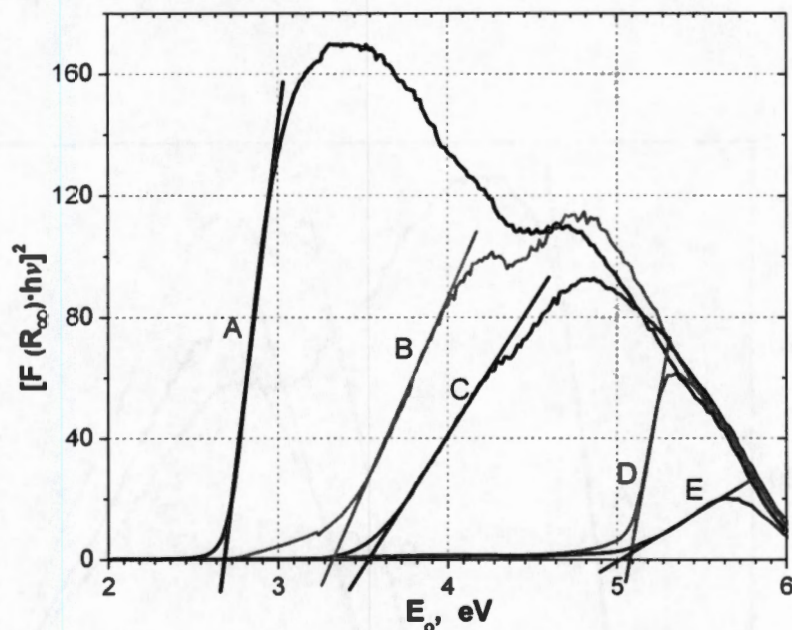
**Figura 5.10** Número de próximos vecinos en función de la energía de borde.  $N_w = 6$  para  $WO_3$ ,  $N_w = 4$  para MTA y  $N_w = 0$  para TS

La Tabla 5.2 muestra una comparación en el valor de la energía de borde de los estándares ( $WO_3$ , MTA y TS) obtenidos en este trabajo, con respecto a los publicados en la literatura, asimismo se incluye la ecuación que representa el ajuste lineal para  $N_w$  en función de  $E_o$  (con su correspondiente desviación estándar y coeficiente de correlación que permiten establecer la calidad de los ajustes lineales).

**Tabla 5.2**  
Comparación de la energía de borde para las muestras estándar

Propiedad	Este trabajo	Iglesia y col. [8]	Valigi y col. [9]
$E_o$ de $WO_3$ monoclínico, eV	2.65	2.59	2.85
$E_o$ de MTA, eV	3.35	3.23	3.45
$E_o$ de TS, eV	4.92	4.89	5.40
Ecuación lineal $N_w = f(E_o)$	$N_w = 12.9 - 2.63E_o$	$N_w = 12.5 - 2.57E_o$	$N_w = 12.2 - 2.28E_o$
Desviación estándar	$\sigma = 0.1$	$\sigma = 0.3$	$\sigma = 0.4$
Coefficiente de correlación	$R^2 = 0.9996$	$R^2 = 0.9982$	$R^2 = 0.9943$

La determinación de la energía de borde para los catalizadores WZr-1 y WZr-2 se muestra en la Figura 5.11, para ello se utilizó la misma técnica de trazó descrita anteriormente, nuevamente se trató que la recta tocara la mayor parte de los puntos en la parte lineal del espectro, asimismo dicha recta se extendió hasta lograr la intercepción con el eje de las abscisas.



**Figura 5.11** Determinación de la energía de borde para las muestras relacionadas con la circonia como soporte. A =  $WO_3$  ( $E_0 = 2.65$  eV); B = WZr-2 ( $E_0 = 3.35$  eV); C = WZr-1 ( $E_0 = 3.59$  eV); D =  $ZrO_2$  ( $E_0 = 5.08$  eV); E = OHC ( $E_0 = 5.00$  eV)

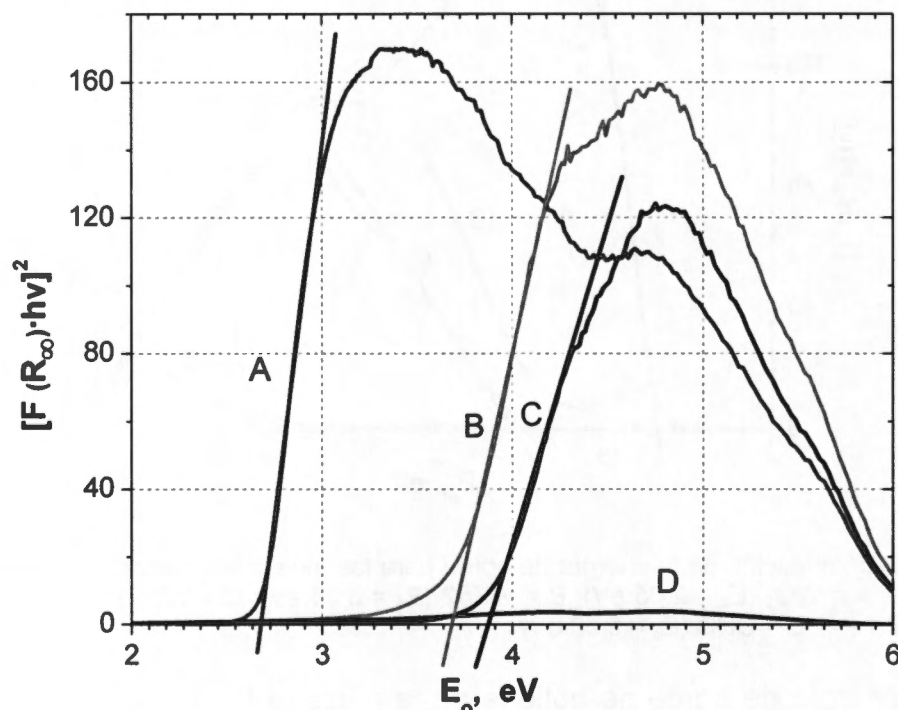
La menor energía de borde se obtiene en la muestra  $WO_3$  con un valor de  $E_0 = 2.65$  eV, mientras que la mayor energía de borde se obtiene con la muestra  $ZrO_2$  con un valor de  $E_0 = 5.08$  eV (los espectros A y D se incluyen en la Figura 5.11 como referencia).

Se observa que los espectros restantes tienen un valor de la energía de borde intermedio a los acotados por las muestras  $WO_3$  y  $ZrO_2$ , este comportamiento es similar al publicado en el trabajo de Iglesia y col. [8].

En la Figura 5.12 se presentan los resultados de la estimación de la energía de borde para las muestras relacionadas con el soporte de alúmina. Nuevamente se incluye el espectro de la muestra  $WO_3$  como referencia.

Se observa que el espectro B tiene una energía de borde ligeramente menor a la del espectro C (3.65 y 3.85 eV, respectivamente), lo que puede indicar que a medida que se incrementa el contenido de tungsteno en la alúmina, las especies  $WO_x$  tienden a formar una mayor cantidad de enlaces con coordinación octaédrica, similares al del  $WO_3$ . Sin embargo, las concentraciones de tungsteno en estos dos catalizadores es todavía poco significativa como para establecer un claro dominio de la coordinación octaédrica, y en lugar de ello existe la posibilidad que la coordinación tetraédrica sea la predominante (como se verá más adelante en una gráfica  $N_w$  versus  $E_0$ ). En el espectro D correspondiente a la muestra Al no se determinó la energía de borde, debido a que el espectro está poco definido, lo que

dificulta el trazo de una línea recta, posiblemente este comportamiento revele una ausencia de ordenamiento local de la estructura de la alúmina, lo que corrobora su carácter amorfo.



**Figura 5.12** Determinación de la energía de borde para las muestras relacionadas con el soporte de alúmina. A =  $WO_3$  ( $E_0 = 2.65$  eV); B = WAl, 2.8 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$  ( $E_0 = 3.65$  eV); C = WAl, 2.1 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$  ( $E_0 = 3.85$  eV); D = Al

En la Figura 5.13 se muestra la relación entre el valor de  $E_0$  y  $N_W$  por medio de una correlación empírica lineal (ver Tabla 5.2) para los catalizadores empleados en este trabajo. En esta misma figura se incluyen los valores correspondientes a las muestras de referencia ( $WO_3$ , MTA y TS).

A partir de los resultados de reflectancia difusa se observa que en todos los catalizadores hay una mezcla de mono y politungstos con coordinación tetraédrica y octaédrica, ya que están dentro de los límites  $N_W = 0$  y  $N_W = 4$  establecidos por las muestras de referencia TS y MTA, respectivamente.

En la Figura 5.13 se observa que el catalizador WZr-2 tiene la misma energía de borde de la muestra MTA, este hecho permite postular que prácticamente todas las especies de politungstos que tiene este catalizador están en coordinación octaédrica. Iglesia y col. [10] determinaron experimentalmente que la energía de borde en catalizadores  $WO_x-ZrO_2$  tiende a un valor asintótico de 3.15 eV cuando se sintetizan con densidades superficiales en el intervalo de 9 a 15 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$ . Por lo tanto, el valor de 3.35 eV que se obtuvo en este trabajo para el

catalizador WZr-2 con densidad superficial de  $17.4 \text{ \AA}^{-2}$  tiene una desviación de un 6 % con respecto del valor reportado por Iglesia y col.

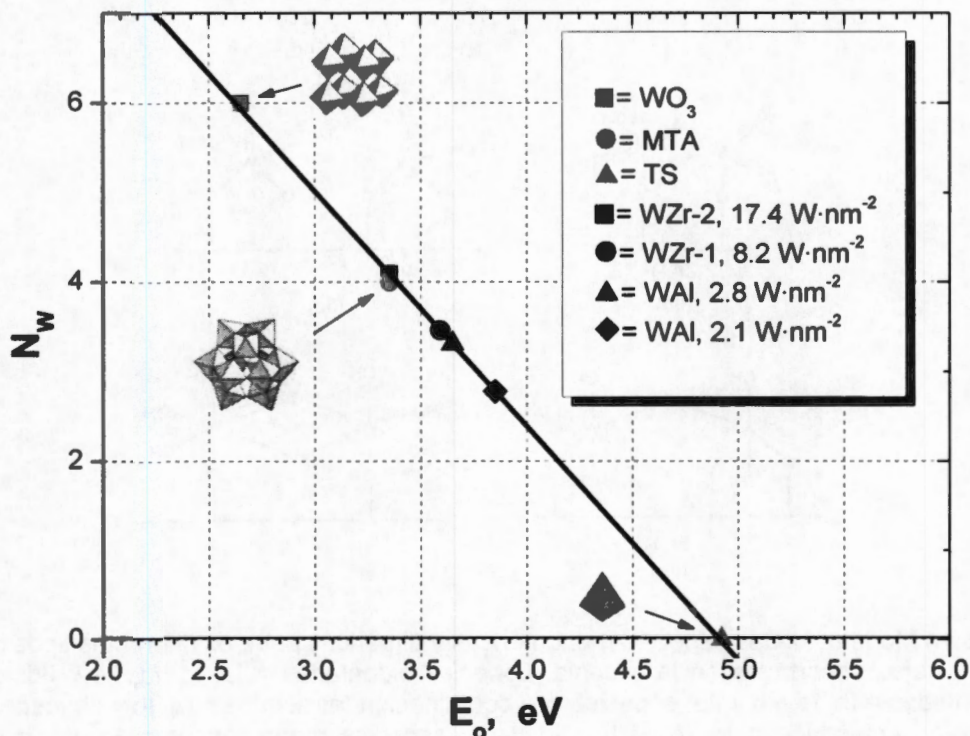
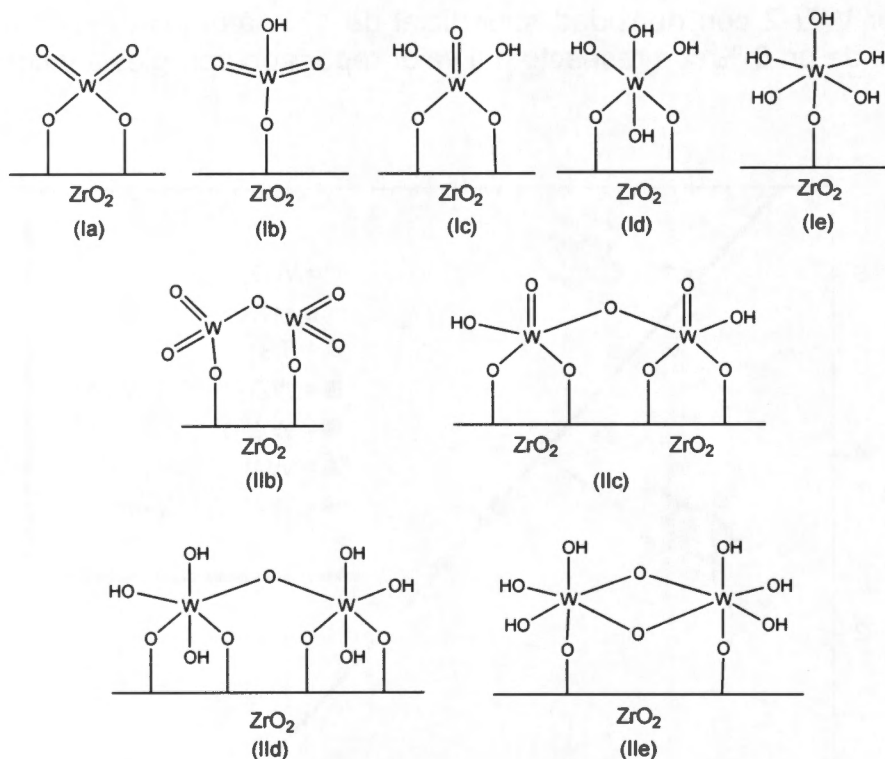


Figura 5.13 Número de próximos vecinos presentes en los catalizadores empleados en este trabajo

Por otro lado, Iglesia y col. [10] también encontraron que cuando se tiene una densidad superficial en el intervalo de 1 a  $4 \text{ \AA}^{-2}$  la energía de borde prácticamente permanece constante con un valor de  $3.50 \text{ eV}$ , y que para densidades superficiales entre 4 y  $9 \text{ \AA}^{-2}$  la energía de borde varía desde  $3.50$  hasta  $3.15 \text{ eV}$  aproximadamente.

Recientemente Torres-García y col. [11] han postulado que cuando se tienen densidades superficiales en el intervalo de 4 a  $9 \text{ \AA}^{-2}$  se tiene una mezcla de especies monoméricas y diméricas con coordinación tetraédrica y octaédrica. Por encima de los  $9 \text{ \AA}^{-2}$  se tienen politungstatos con coordinación octaédrica en coexistencia con cristalitas de  $\text{WO}_3$ , mientras que por debajo de  $2 \text{ \AA}^{-2}$  son las especies monoméricas las que posiblemente estén en mayor proporción.

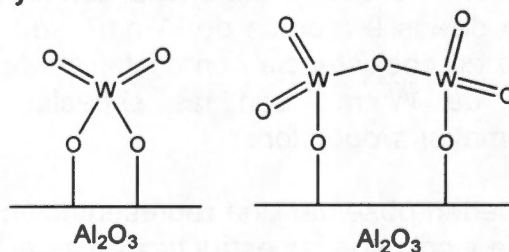
En la Figura 5.14 se pueden observar una representación de las especies que de acuerdo a Torres-García y col., son las estructuras más estables energéticamente.



**Figura 5.14** Modelos de las especies monoméricas y diméricas para los diferentes tipos de mono y politungstos soportados en la circonia. Especies bidentadas = Ia, Ic, Id, IIc y IId; especies monodentadas = Ib, Ie, IIb y IIe; especies con coordinación tetraédrica = Ia, Ib y IIb; especies con coordinación octaédrica = Ic, Id, Ie, IIc, IId y IIe; especies monoméricas = Ia, Ib, Ic, Id y Ie; especies diméricas = IIb, IIc, IId y IIe

En cuanto a los catalizadores WAI con 2.1 y 2.8 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$  tuvieron energías de borde de 3.85 y 3.65 eV respectivamente, que son aproximadas a los valores de 4.00 y 3.90 eV reportados por Iglesia y col. [10].

Figoli y col. [12] propusieron que en los catalizadores WAI se tienen especies superficiales monoméricas y diméricas con coordinación tetraédrica cuando las densidades superficiales están en el intervalo de 0.7 y 1.7 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$ . Asimismo, estos autores proponen que en densidades superiores a 1.7 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$  empiezan a observarse especies amorfas coordinadas octaédricamente. La Figura 5.15 muestra la representación que realizó Wachs y col. [13] de estas especies monoméricas y diméricas.

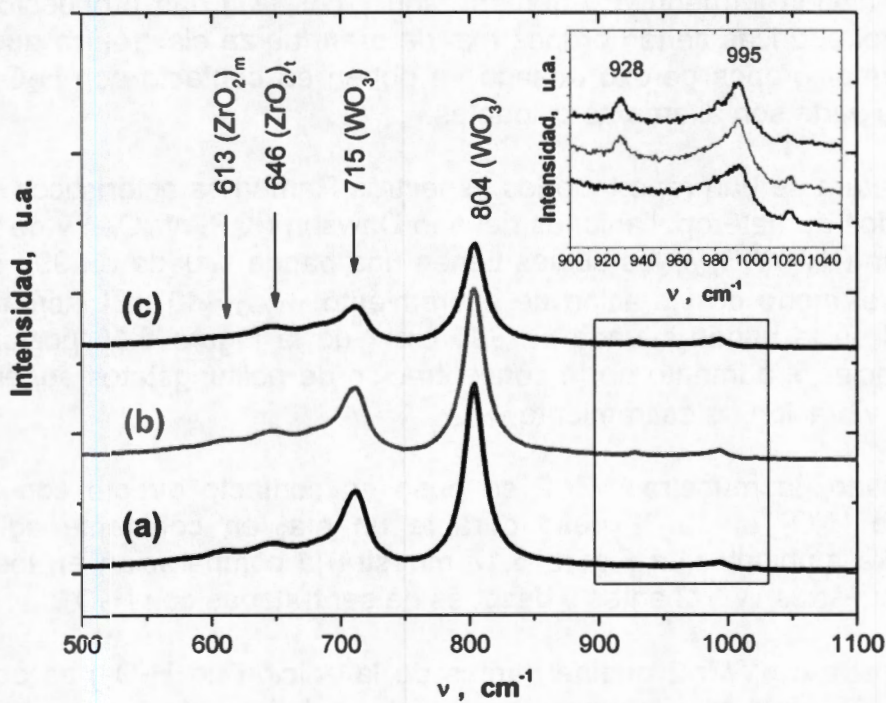


**Figura 5.15** Especie monomérica y dimérica con coordinación tetraédrica del catalizador WAI

## 5.5 Espectroscopia Raman

Para observar las modificaciones superficiales de las especies de  $WO_x$  (en los catalizadores WZr-1, WZr-2 y WAl) inducidas por la acción del  $H_2O_2$  durante el proceso catalítico, se realizó un análisis superficial local de la evolución de las especies de tungsteno por espectroscopia Raman.

La Figura 5.16 muestra los espectros de la muestra WZr-2 antes y después de la reacción catalítica. En esta figura se grafica la intensidad en unidades arbitrarias como función de la frecuencia Raman ( $\nu$ ).



**Figura 5.16** Espectros Raman de la muestra WZr-2. (a) Antes de reacción, (b) Después de una hora de reacción, (c) Después de tres horas de reacción

Si se compara el espectro (a) con los espectros (b) y (c) en la Figura 5.16 se observa una pérdida en la intensidad de las bandas 613, 646, 715 y 804  $cm^{-1}$ , así como un aumento en la intensidad de la banda 995  $cm^{-1}$ , y la aparición de una nueva banda situada en 928  $cm^{-1}$ .

Las bandas en 613  $cm^{-1}$  y 646  $cm^{-1}$  son típicas de las estructuras monoclinica y tetragonal de la circonia, respectivamente [14 y 15]. Las relativas bajas intensidades de las bandas características de la circonia monoclinica y tetragonal revelan de manera indirecta la elevada densidad superficial de tungsteno que tienen estos catalizadores.

El trióxido de tungsteno cristalino ( $\text{WO}_3$ ) tiene bandas representativas en 715 y  $804 \text{ cm}^{-1}$  [15]. La pérdida de intensidad de estas bandas después de que ocurre la reacción en los espectros (b) y (c) se puede asociar a una pérdida de cristalinidad u ordenamiento sin que se tengan modificaciones en la coordinación y estructura.

El pico localizado en  $928 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir al modo de vibración simétrico  $A_1$  ( $\nu_{\text{sim}}$ ) de especies  $(\text{WO}_4)^{2-}$ , con simetría  $T_d$ . Cabe mencionar que en la literatura se ha publicado que en soluciones acuosas de tungsteno con especies monoméricas  $(\text{WO}_4)^{2-}$  se presentan espectros con una banda localizada en  $930 \text{ cm}^{-1}$  [16].

Por lo tanto, se puede postular que la aparición de la nueva banda localizada en este trabajo a  $928 \text{ cm}^{-1}$  se debe a la formación de nuevas especies superficiales con coordinación tetraédrica. Además, Mou y col. [17] han propuesto que estas especies tetraédricas tienen grupos oxo de gran fuerza electrónica que pueden a su vez formar grupos peroxo cuando se ponen en contacto con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , especies que por su parte son altamente oxidantes.

En la literatura se han reportado los espectros Raman característicos de grandes aglomerados de heteropolianiones del tipo Dawson ( $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ) y de estructuras tipo Keggin ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), los cuales tienen una banda situada en  $992 \text{ cm}^{-1}$ , y que evidencia el modo de vibración de estiramiento  $\nu_{(\text{W}=\text{O})}$  [18]. El incremento en la intensidad en la banda situada en  $995 \text{ cm}^{-1}$  de la Figura 5.16 posiblemente se pueda asociar al aumento en la concentración de politungstatos superficiales con modos de vibración de estiramiento  $\nu_{(\text{W}=\text{O})}$ .

Por otro lado, la muestra WZr-2 se puso en contacto directo con la solución acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30 % peso durante un día, en constante agitación y a temperatura ambiente. La Figura 5.17 muestra la comparación en los espectros para las muestras WZr-2 antes y después de ser tratadas con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En la muestra de WZr-2 original (antes de la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se observan las bandas a 715 y  $804 \text{ cm}^{-1}$  que son características de los aglomerados cristalinos de  $\text{WO}_3$  con coordinación octaédrica, se observa que en el espectro (b) estas bandas prácticamente desaparecen, por lo que existe una pérdida significativa de la cristalinidad de este material, posiblemente por un efecto de lavado provocado por el contacto directo con la solución acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La aparición de las bandas en 834 y  $930 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a la formación de monotungstatos con modos de vibración antisimétricos  $F_2$  ( $\nu_{\text{antisim}}$ ) y simétricos  $A_1$  ( $\nu_{\text{sim}}$ ), respectivamente [18].

Por otro lado, la presencia de la banda en  $850 \text{ cm}^{-1}$  posiblemente indique la formación de peroxotungstatos, similar a la observadas en soluciones acuosas de  $(\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2)^{2-}$  [19].



Adicionalmente, la aparición de tres bandas en 900, 918 y 947  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro (b) de la Figura 5.17 se pueden atribuir a la formación de politungstatos con modos de vibración  $\nu_{(\text{W-O-Zr})}$ ,  $\nu_{(\text{W-O-W})}$  y  $\nu_{(\text{W=O})}$ , respectivamente [15].

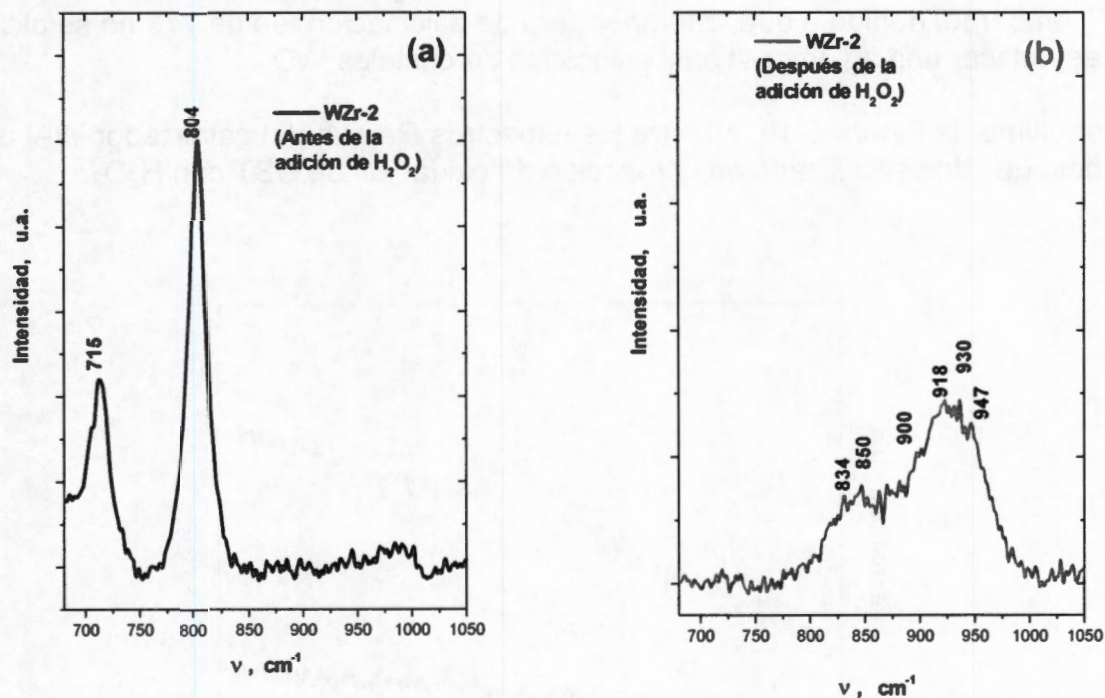


Figura 5.17 Espectros Raman de la muestra WZr-2. (a) Antes de la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y (b) Después de la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Por otro lado, la Figura 5.18 muestra los espectros Raman de la muestra WZr-1 antes y después de ser utilizada en la reacción de oxidación de DBT.

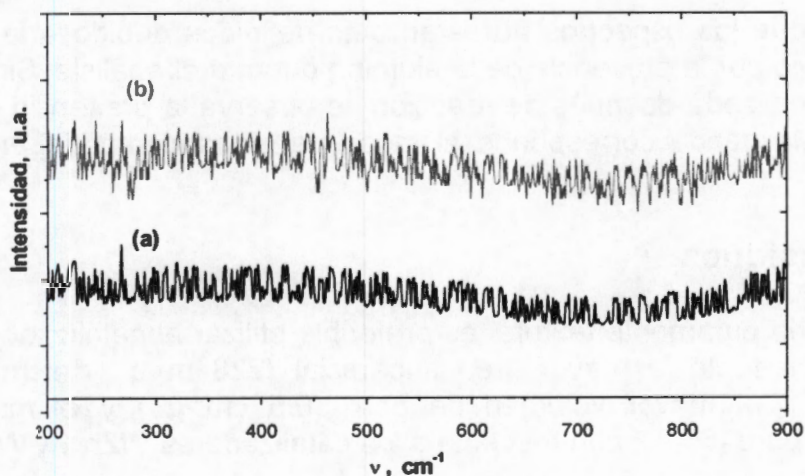
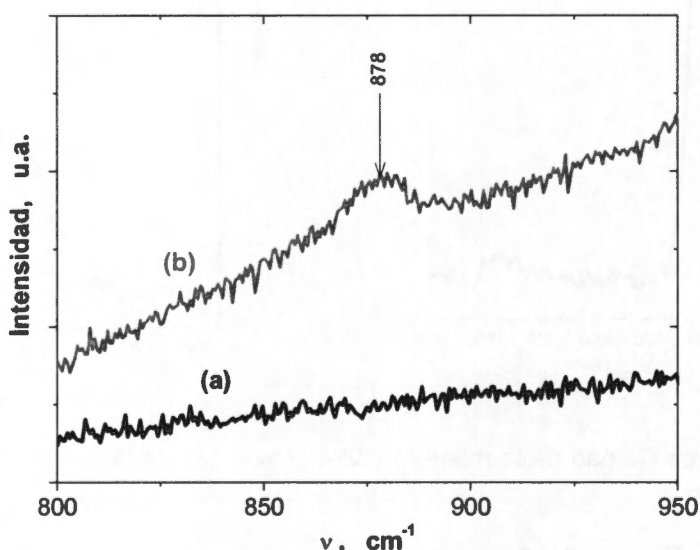


Figura 5.18 Espectros Raman de la muestra WZr-1. (a) Antes de la reacción y (b) Después de la reacción

Para ambos casos (a) y (b) de la Figura 5.18 se observa una ausencia de cristalinidad en los materiales (ambos son amorfos).

No existen picos en los espectros Raman en el intervalo de longitud de onda de 200 a 900  $\text{cm}^{-1}$ , a pesar del alto porcentaje de tungsteno incorporado (20 % peso). Sin embargo, debido a que la temperatura de calcinación fue de 773 no se alcanza a establecer una aglomeración significativa de cristales  $\text{WO}_3$ .

Por último, la Figura 5.19 muestra los espectros Raman del catalizador WAI antes y después de ser utilizado en la reacción de oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 5.19** Espectros Raman de la muestra WAI. (a) Antes de la reacción y (b) Después de la reacción

Se observa que los espectros no están bien definidos debido a la fluorescencia que se produjo por la presencia de la alúmina durante el análisis. Sin embargo, en la muestra analizada después de reacción se observa la presencia de un pico en 878  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda corresponde al modo de estiramiento del enlace O-O del  $\text{H}_2\text{O}_2$  [15].

## 5.6 Conclusiones

Bajo un criterio puramente textural es preferible utilizar al catalizador WAI, ya que fue el que presentó la mayor área superficial ( $228 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  determinada con el método BET), el mayor volumen de poro ( $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y el mayor diámetro promedio de poro ( $66 \text{ \AA}$ ), con respecto a los catalizadores WZr-1 y WZr-2.

Los resultados de rayos-X demuestran que no existen cambios estructurales en los catalizadores después de haber sido utilizados en la reacción química.

También se puede establecer bajo una perspectiva del análisis de rayos-X que es mejor utilizar en las reacciones de oxidación a los catalizadores WZr-1 y WAl en lugar del catalizador WZr-2, debido a que el catalizador WZr-2 es el material que muestra de manera palpable la formación de cristales  $WO_3$ , mientras que en los catalizadores WZr-1 y WAl no se observa la presencia de cristales  $WO_3$  de forma significativa. En la literatura [20] se ha mostrado que la formación de cristales  $WO_3$  contribuyen marginalmente a la formación de especies intermedias altamente oxidantes en la superficie del catalizador.

Del análisis de reflectancia difusa se puede establecer que es mejor utilizar a los catalizadores WZr-1 y WAl (con una mezcla de especies con coordinación tetraédrica y octaédrica de mono y politungstos) en lugar del catalizador WZr-2 (con coordinación prácticamente octaédrica de los politungstos), ya que en la literatura [20] se ha mostrado que las especies con coordinación tetraédrica son las que favorecen la formación de polioxotungstos altamente oxidantes.

Finalmente del análisis por espectroscopia Raman, se puede proponer que posiblemente sean los mono y politungstos con modos de vibración  $\nu_{(W=O)}$  los responsables del proceso de oxidación de DBT. El mecanismo quizá incluya un ataque nucleofílico del DBT sobre los centros  $W=O$ , provocando una reducción parcial de este sitio activo y que se puede reoxidar nuevamente al interactuar con otras moléculas de  $H_2O_2$ .

## 5.7 Referencias

- [1] Thomas, J.M. y Thomas, W.J., Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. 1<sup>a</sup> ed., VCH Publishers Inc. New York, p. 80, 276-282, 1997.
- [2] Kowalczyk, P.; Terzyk, A.; Gauden, P.A. y Rychlicki, G., Adsorpt. Sci. Technol., 20 (3), 295-305, 2002.
- [3] Barrett, E. P.; Joyner, L. G. y Halenda, P. P., J. Am. Chem. Soc., 73, 373-380, 1951.
- [4] Barton, D. G.; Soled, S. L.; Meitzner, G. D.; Fuentes, G. A. e Iglesia, E., J. Catal., 181, 57-72, 1999.
- [5] Ibarren, A.; Rodríguez-Gattorno, G.; Ascencio, J. A.; Medina, A. y Torres-García, E., Chem. Mater., 18, 5446-5452, 2006.
- [6] Weber, R.S., J. Catal., 151, 470-474, 1995.
- [7] Loopstra, B. O. y Boldrini, P., Acta Cryst., 21, 158-162, 1966.
- [8] Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L. e Iglesia, E., J. Phys. Chem. B, 103, 630-640, 1999.
- [9] Valigi, M.; Gasoil, D.; Pettiti, I.; Mattei, G.; Colonna, S.; De Rossi, S. y Ferraris, G., Appl. Catal. A, 231, 159-172, 2002.
- [10] Macht, J.; Baertsch, C.D.; May-Lozano, M.; Soled, S.L.; Wang, Y. e Iglesia, E., J. Catal., 227, 479-491, 2004
- [11] Galano, A.; Rodríguez-Gattorno, G. y Torres-García, E., Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 4181-4188, 2008.
- [12] Benitez, V.M.; Querini, C.A. y Figoli, N.S., Appl. Catal. A, 252, 427, 2003.

- [13] Horsley, J.A.; Wachs, I.E.; Brown, J.M.; Via, G.H. y Hardcastle, F.D., *J. Phys. Chem.*, **91**, 4014-4020, **1987**.
- [14] Djurado, E.; Bouvier, P. y Lucazeau, G., *J. Solid State Chem.*, **149**, 399-407, **2000**.
- [15] Lorindant, S.; Feche, C. Essayem, N. y Figueras, F., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5631-5637, **2005**.
- [16] Gazzoli, D.; Vagali, M.; Dragone, R.; Marucci, A.; Mattei, G., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 11129-11135, **1997**.
- [17] Wong, S. T.; Hwang, C. C. y Mou, C. Y., *Appl. Catal. B*, **63**, 1-8, **2006**.
- [18] Busca, G.J. *Raman Spectrosc.*, **33** (5), 348-358, **2002**.
- [19] Campell, N. J.; Dengel, A. C.; Edwards, C. J. y Griffith, W. P., *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **6**, 1203-1208, **1989**.
- [20] Figueras, F.; Palomeque, J.; Loridant, S.; Fèche, C.; Essayem, N. y Gelbard, G., *J. Catal.*, **226**, 25-31, **2004**.

## Condiciones de Reacción

### 6.1 Introducción

En este capítulo se describen los criterios utilizados para la selección del catalizador y disolvente de extracción que serán utilizados posteriormente para la construcción del modelo cinético. Así mismo, se describe la manera en que se establecieron las condiciones de reacción para procurar que el dominio del proceso lo tuviese la reacción intrínseca y no los fenómenos de transferencia de masa externa e interna.

### 6.2 Selección de los disolventes, tanto polar como no-polar

En este trabajo se empleó un sistema de tres fases sólido-líquido-líquido, en donde los dos líquidos son prácticamente inmiscibles entre sí, ya que tienen distinto carácter polar. Para simular un combustible diesel se eligió como disolvente no-polar al n-hexadecano ( $n\text{-C}_{16}$ ), esta selección se realizó con base en la metodología que se describe detalladamente en el apéndice G.

El procedimiento de selección para el disolvente polar fue más complejo, ya que se utilizaron criterios termodinámicos y de desempeño tanto en la capacidad de extracción como en el favorecimiento de la reacción química, sin perder de vista el contexto económico. En este trabajo se evaluaron cuatro disolventes: metanol (MeOH), etanol (EtOH), acetonitrilo (MeCN) y  $\gamma$ -butirolactona (GBL).

En este trabajo se pone en evidencia que es importante examinar el desempeño de los disolventes en las reacciones de oxidación. En este sentido, diversos autores han mostrado que la actividad cambia según el tipo de disolvente utilizado [1-3].

Si bien es cierto que los reactivos y el catalizador son los componentes que juegan el papel principal en las reacciones químicas, la función de los disolventes no es menor, ya que entre otras cosas son el medio por el cual las especies se transfieren de un lugar a otro hasta llegar a la superficie del catalizador. El efecto del disolvente es más notorio cuando las reacciones químicas ocurren al mismo tiempo en que suceden fenómenos de extracción.

Para evaluar el desempeño de los disolventes en este trabajo se realizaron tres tipos de experimentos, que fueron: extracción, oxidación-extracción sin catalizador y oxidación-extracción con catalizador. El catalizador WZr-2 se empleó en el caso de los experimentos con catalizador. A continuación se muestra en detalle los resultados y discusión de cada experimento.

### 6.2.1 Extracción

La Tabla 6.1 muestra la capacidad de extracción que tuvieron los disolventes polares para remover DBT del n-C<sub>16</sub>. En este experimento se obtuvo que la capacidad de extracción, ordenada de mayor a menor magnitud fue la siguiente: GBL > MeCN > EtOH > MeOH. La precisión experimental de estos resultados se estimó en  $\pm 0.7\%$ .

**Tabla 6.1**  
Capacidad de extracción de los disolventes a 303 K

Disolvente	Extracción, %
GBL	84
MeCN	49
EtOH	34
MeOH	28

Se observa que el disolvente GBL pudo extraer 1.7, 2.5 y 3.0 veces mayor cantidad de DBT que la que pudieron extraer los disolventes MeCN, EtOH y MeOH, respectivamente. Con la finalidad de explicar las diferencias encontradas en la Tabla 6.1 se construyó la Tabla 6.2, que muestra las características de los disolventes polares utilizados en este trabajo [4].

**Tabla 6.2**  
Propiedades termofísicas de los disolventes evaluados en este trabajo

Disolvente	Carácter Prótico (P) ó Aprótico (A)	Polaridad, Debye	Constante Dieléctrica	Punto de Ebullición, K	Densidad a 298 K, g·cm <sup>-3</sup>
GBL	A	4.12	33.3	473.2	1.1254
MeCN	A	3.44	37.5	354.8	0.7766
EtOH	P	1.66	24.5	351.5	0.7850
MeOH	P	2.87	32.7	337.8	0.7866

A continuación, se relaciona la información de la Tabla 6.2 con la capacidad de extracción de cada disolvente.

Se observa que la capacidad de extracción se incrementa con la polaridad del disolvente (expresada por el momento dipolar o la constante dieléctrica), ver

Figura 6.1. Se sabe que el momento dipolar o la constante dieléctrica permiten la separación de cargas, por lo que se espera que los disolventes que tengan alta polaridad sean adecuados para la extracción de sólidos iónicos, o de moléculas polares o polarizables.

En la Figura 6.1 se observa que hay una tendencia lineal entre la capacidad de extracción de los disolventes (MeOH, MeCN y GBL) y su polaridad. Sin embargo, hay una excepción en el caso del EtOH, ya que se observa que el EtOH extrae una mayor cantidad de DBT que el MeOH, a pesar de tener una polaridad menor (una posible explicación de este comportamiento se debe a la solubilidad y no tanto a la polaridad). Se puede argumentar que el DBT es más soluble en EtOH que en MeOH debido a que existe una mayor interacción entre el grupo etilo ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ) del etanol con los anillos aromáticos del DBT (a diferencia de la interacción que pueda ofrecer el grupo metilo ( $\text{CH}_3\text{-}$ ) del MeOH con dichos anillos).

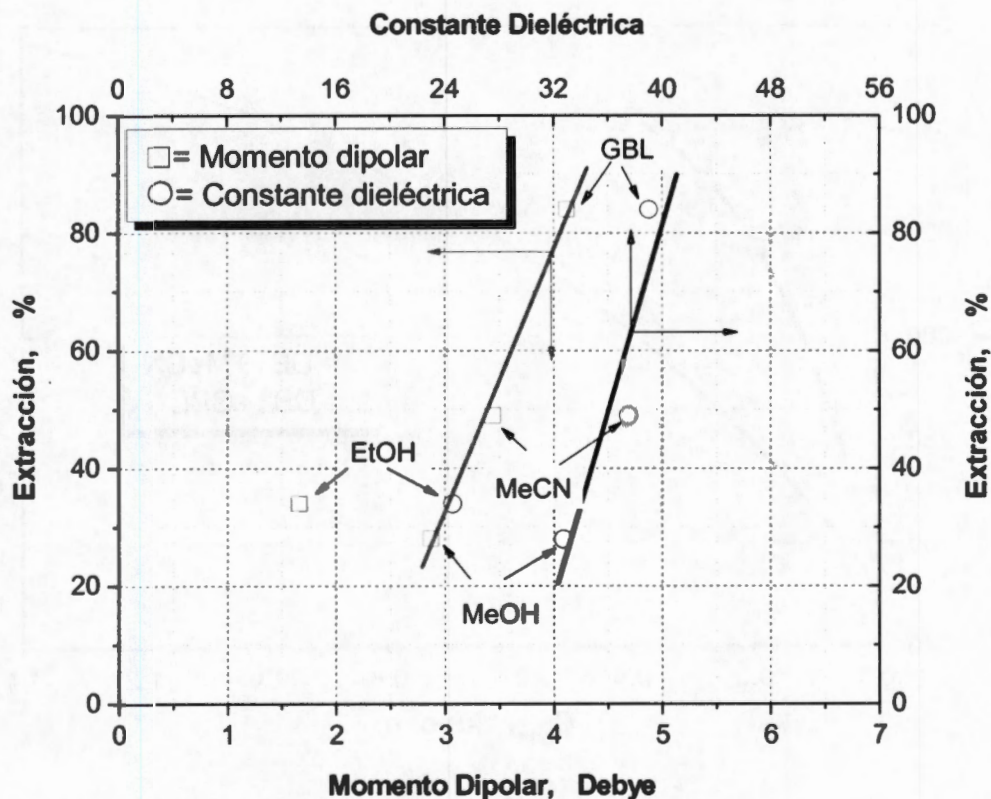


Figura 6.1 Capacidad de extracción de los disolventes como función de su polaridad.  $T = 303 \text{ K}$  y  $C_{\text{DBT, inicial}} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

Debido a que la capacidad de extracción fue mayor cuando se utilizaron los disolventes apróticos GBL y MeCN, se decidió medir exclusivamente la solubilidad de DBT en estos disolventes para establecer una correlación con esta propiedad.

En la Figura 6.2 se muestran los resultados experimentales de solubilidad de DBT en GBL y MeCN, en esta figura la concentración de DBT ( $C_{\text{DBT}}$ ) se expresa en  $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ . Asimismo, en esta figura el intervalo de concentración y temperatura está acotado en el intervalo de 0.0 a 1.4  $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  y 240 a 360 K, respectivamente.

Debido a que la temperatura de fusión de los disolventes MeCN y GBL es muy cercana entre ambos (254.6 y 254.3 K, respectivamente), las curvas de saturación de la Figura 6.2 para los sistemas binarios: DBT+MeCN y DBT+GBL comienzan prácticamente en el mismo punto cuando  $C_{\text{DBT}}=0.0$ . La curva de saturación se obtiene al unir los puntos experimentales de solubilidad. Por encima de la curva de saturación el DBT se encuentra completamente solubilizado en el disolvente y por debajo de la curva de saturación hay la presencia de dos fases (sólida y líquida), donde el DBT se precipita en forma de cristales dentro de la solución.

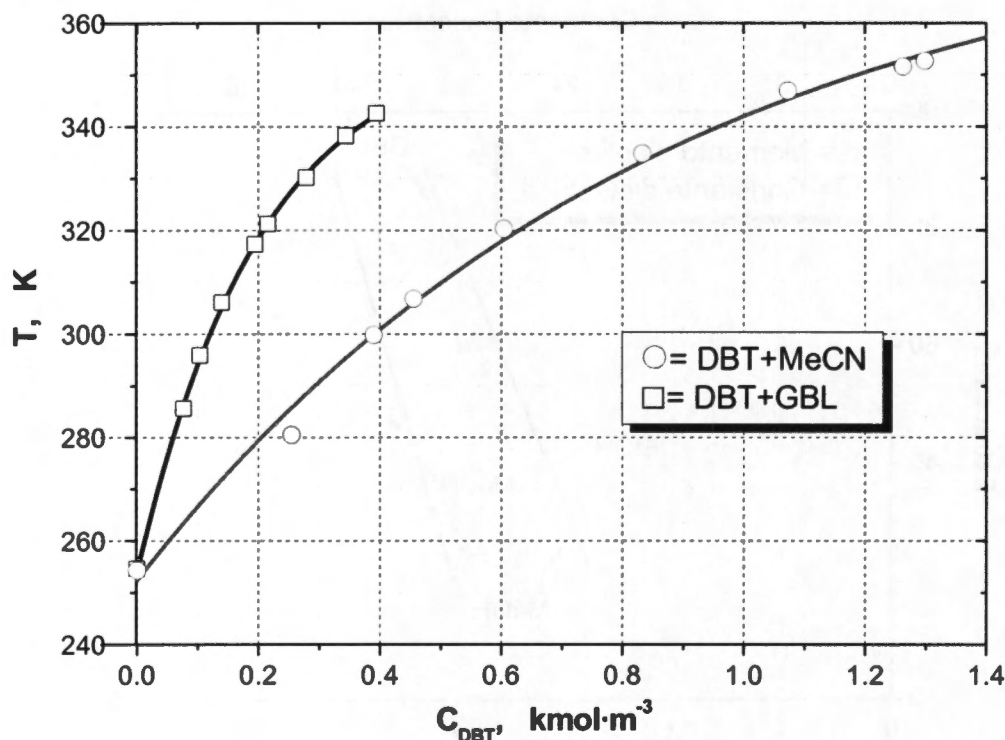


Figura 6.2 Solubilidad de DBT en MeCN y GBL

En ambos disolventes se observa que la curva de saturación se eleva rápidamente en temperatura con pequeños cambios en concentración, siendo más pronunciado el incremento en el sistema DBT+MeCN.

A la temperatura de 298 K la solubilidad de DBT en MeCN es de  $0.11 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ , mientras que la solubilidad de DBT en GBL es de  $0.38 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  (cabe mencionar que estos valores se obtuvieron por interpolación de los datos experimentales reportados en la Figura 6.2).



Lo anterior indica que a 298 K es posible disolver 3.4 veces más DBT en GBL que en MeCN, justo antes de alcanzar la concentración de saturación del sustrato. Esta diferencia en solubilidad posiblemente puede explicar la diferencia en el porcentaje de extracción obtenida con estos disolventes y que se mostraron anteriormente en la Tabla 6.1.

### 6.2.2 Oxidación-extracción con y sin catalizador

La Tabla 6.3 muestra la conversión de DBT obtenida cuando se emplearon diferentes disolventes en los experimentos O-E con y sin catalizador. En estos experimentos se tomaron muestras de cada fase para ser analizadas por cromatografía de gases después de tres horas de reacción a 303 K (se consideró este tiempo de reacción debido a que permite establecer una clara distinción entre las conversiones obtenidas con los disolventes).

Para las reacciones con catalizador se empleó un sólido de óxido de tungsteno soportado en circonia, con un contenido de 20 % peso de tungsteno y calcinado a 1073 K (catalizador WZr-2). Para calcular la conversión de DBT se utilizó la ecuación (4.18) previamente descrita en el capítulo IV.

**Tabla 6.3**  
Conversión de DBT después de tres horas de reacción

Disolvente	Conversión de DBT (con catalizador)	Conversión de DBT (sin catalizador)
MeOH	0.058	0.036
EtOH	0.075	0.044
MeCN	0.092	0.055
GBL	0.164	0.102

Condiciones de reacción:  $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ,  $V_{\text{disolvente polar}} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ,  $C_{\text{DBT, inicial}} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ,  $U = 16 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$  y  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (en el caso del experimento con catalizador).

Los resultados de la Tabla 6.3 muestran que la conversión se incremento de 1.6 a 1.7 veces por efecto de la presencia del catalizador en la reacción de oxidación, independientemente del tipo de disolvente utilizado.

También se observa que la conversión fue 2.8, 2.3 y 1.8 veces más grande cuando la reacción se llevó a cabo en la presencia de GBL que cuando se utilizó MeOH, EtOH y MeCN, respectivamente (con y sin catalizador).

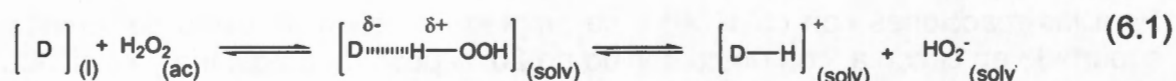
En general se observa que la conversión más alta se obtiene cuando se utilizan los disolventes con carácter aprótico (GBL y MeCN).

Hay que destacar el hecho de que con cualquier disolvente ocurre la oxidación de DBT aun sin la presencia del catalizador. Este hecho es relevante para la construcción del modelo cinético que se realizará posteriormente en este trabajo,

ya que se prevé que el modelo tendrá que incluir dos contribuciones: la correspondiente a la velocidad de reacción homogénea (sin catalizador), y la referente la velocidad de reacción heterogénea (con catalizador).

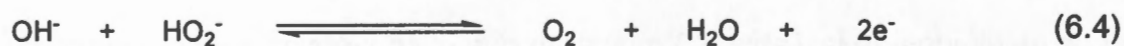
Aunque el mecanismo global de la reacción de oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fase homogénea en la presencia de disolventes polares ha sido aceptado en la literatura [1-3], los detalles específicos del mecanismo son poco claros, debido al número de procesos simultáneos y complejos que ocurren en la mezcla reactiva. A continuación se presentan algunas de las teorías más aceptadas.

Una primera propuesta de mecanismo [5] consiste en la disociación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$  por su interacción con el disolvente polar, posteriormente los iones formados por la disociación se encargan de oxidar al DBT. Lo anterior puede representarse por medio de las siguientes ecuaciones:

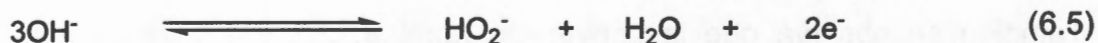


donde la variable D en las ecuaciones (6.1) y (6.2) representa al disolvente polar.

En las ecuaciones (6.1) y (6.2) se observa que dos especies altamente oxidantes (iones hidróxido  $\text{HO}^-$  y perhidroxilo  $\text{HO}_2^-$ ) se pueden formar durante el proceso de disociación. Además, pueden ocurrir los siguientes equilibrios reversibles:



y

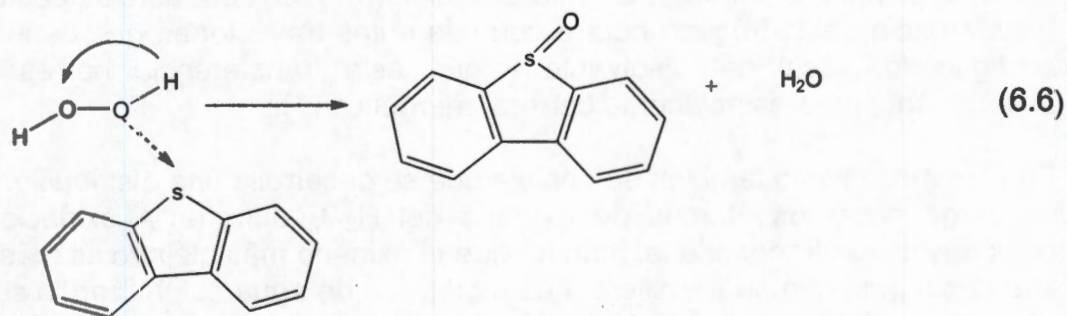


Estos equilibrios químicos pueden explicar el comportamiento oxidante de la mezcla formada por el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el disolvente aprótico, a pesar de la ausencia del catalizador sólido. Una vez que las especies  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}_2^-$  (con una fuerza oxidante más grande que el  $\text{O}_2$ ) se forman y difunden, reaccionan directamente con el DBT para transformarlo en sulfóxido o sulfona.

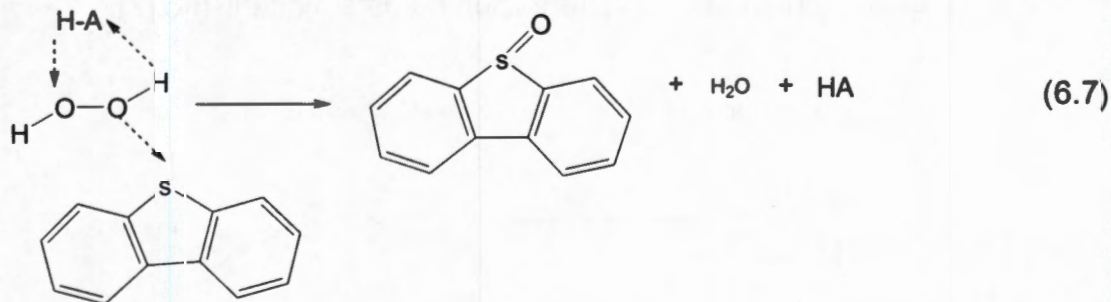
La tendencia para producir agua en comparación con la propia para producir iones perhidroxilos en el mecanismo anterior es una limitante que impide obtener altas

concentraciones de las especies oxidantes. Por otro lado, se sabe que la vida media de los iones perhidroxilos es elevada en disolventes apróticos, en contraste con la baja estabilidad que tienen estas especies en agua [5]. Sin embargo, se ha visto que el medio idóneo en donde se puede presentar este proceso de disociación debe ser extremadamente básico. Por lo tanto, se puede concluir que dadas las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo (en un medio moderadamente ácido), se cree que el proceso de disociación planteado por las ecuaciones (6.1) y (6.2) puede ser poco plausible. Sin embargo, hay en la literatura otras alternativas posibles para explicar el fenómeno de oxidación en fase homogénea.

De esa manera, antes de setentas se aceptaba que el mecanismo de oxidación era por medio de la transferencia del oxígeno desde el peróxido de hidrógeno hacia los substratos nucleofílicos (como el DBT) con una reacción de desplazamiento  $S_N2$  [6], ver ecuación (6.6). En el mecanismo anterior la transferencia del oxígeno esta asociado al desplazamiento del hidrógeno al átomo de oxígeno más distante.



Por esa misma época, Dankeff y col. [6] propusieron el mecanismo planteado por la ecuación (6.7), donde H-A representa un ácido de manera general, por ejemplo podría ser un disolvente prótico y que se cree tiene la función de ser un agente intermediario que reduce la separación de cargas en la activación del complejo por la vía de la transferencia del protón. Además, estos investigadores encontraron que las velocidades de oxidación en diferentes disolventes correlacionaban mejor con la acidez del disolvente ( $pK_a$ ) que con la polaridad (constante dieléctrica).



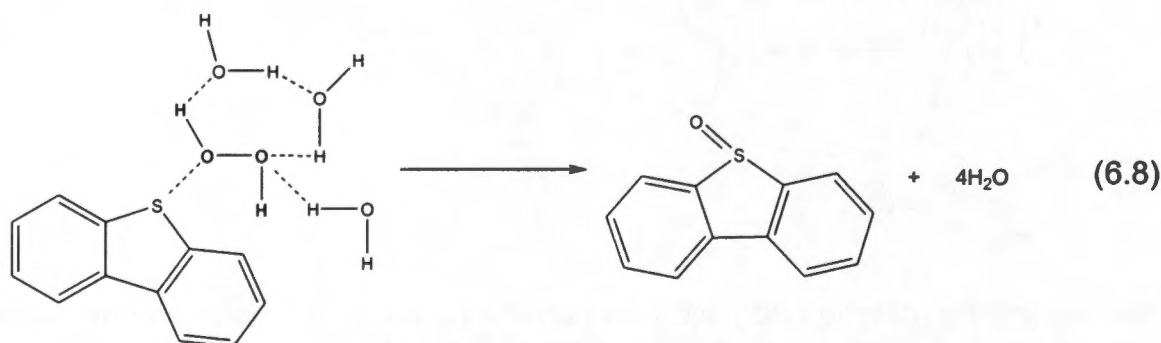
Recientemente, cálculos *ab initio* han permitido calcular las barreras energéticas necesarias para llevar a cabo las reacciones planteadas por las ecuaciones (6.6) y

(6.7). Por ejemplo, se encontró que para la transferencia de hidrógeno del  $\text{H}_2\text{O}_2$  planteada por la ecuación (6.6) tiene una elevada barrera energética de  $234 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Mientras que el mecanismo planteado por el mecanismo (6.7) tiene barreras de activación en el intervalo de  $117$  a  $209 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Estas barreras de activación son muy superiores a las encontradas experimentalmente en la oxidación de sulfuros orgánicos en soluciones acuosas que están en el intervalo de  $42$  a  $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Lo anterior permite establecer la poca probabilidad de que los mecanismos planteados por las ecuaciones (6.6) y (6.7) sean los adecuados [7].

Actualmente, el mecanismo más aceptado es del tipo conglomerado-acoplado. Este mecanismo se ha planteado como válido para medios en donde el intervalo de pH esté entre 2 y 12. Este mecanismo consiste en establecer que la oxidación de los compuestos azufrados con  $\text{H}_2\text{O}_2$  procede por la separación (rompimiento) del enlace O-O de manera conjunta con la formación del enlace S-O [7]. Durante este proceso se postula que las moléculas de agua estabilizan la transición del complejo con interacciones específicas que incluyen la formación de puentes de hidrógeno con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  pero sin que se presente la transferencia del protón tal y como se planteó anteriormente en la ecuación (6.6), en contraste se postula que la transferencia del hidrógeno ocurre con diferentes trayectorias que depende de la configuración local del disolvente y que esta transferencia no es el factor determinante para establecer la barrera energética [7].

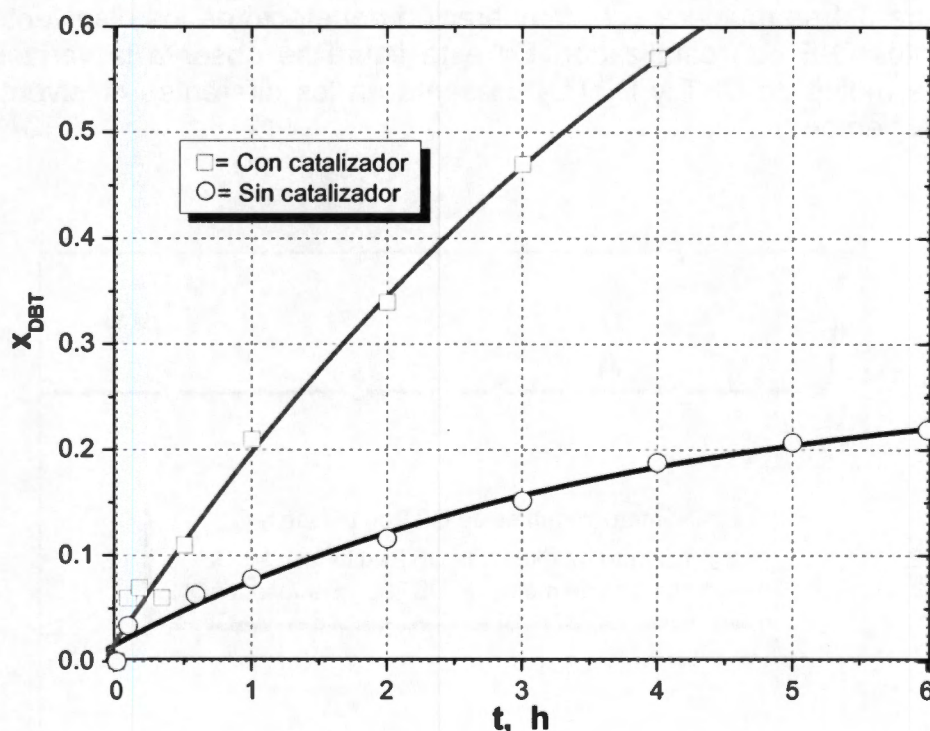
En este mecanismo también se postula que se desarrolla una distribución irregular de carga entre los átomos de oxígeno del  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la oxidación de los compuestos azufrados, de tal manera que el oxígeno más alejado es más negativo que el oxígeno que se transfiere. Las moléculas de agua estabilizan la separación de cargas al lograr una polarización local y por la formación de puentes de hidrógeno con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  [7].

El valor de la barrera energética obtenida por cálculos *ab initio* depende del número de moléculas de agua que se consideren intervienen en el proceso de oxidación. Se ha estimado que con tres moléculas de agua se obtienen barreras energéticas que esta dentro del intervalo obtenido experimentalmente para reacciones de oxidación de compuestos orgánicos azufrados con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medios acuosos. Por lo tanto se cree que este es el mecanismo más plausible. En la ecuación (6.8) se plantea una representación de este mecanismo [7].



Por otro lado, regresando a los resultados de la Tabla 6.3, estos muestran que la presencia del catalizador en la reacción no modificó de manera considerable la conversión de DBT, esto se puede atribuir a la baja temperatura a la cual se llevaron a cabo los experimentos.

En la Figura 6.3 se observa la diferencia entre utilizar o no catalizador cuando se realiza la oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 333 K. Aunque la contribución en la conversión del DBT es mayor en la reacción heterogénea, la contribución de la reacción homogénea no es despreciable, por lo que nuevamente se corrobora que los modelos a desarrollar tendrán que incluir ambas aportaciones.



**Figura 6.3** Conversión de DBT como función del tiempo. Condiciones de reacción:  $V_{n\text{-C18}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $V_{\text{GBL}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $C_{\text{DBT, inicial}} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $T = 333 \text{ K}$ ,  $U = 16 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$ ,  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (en el caso del experimento con catalizador)

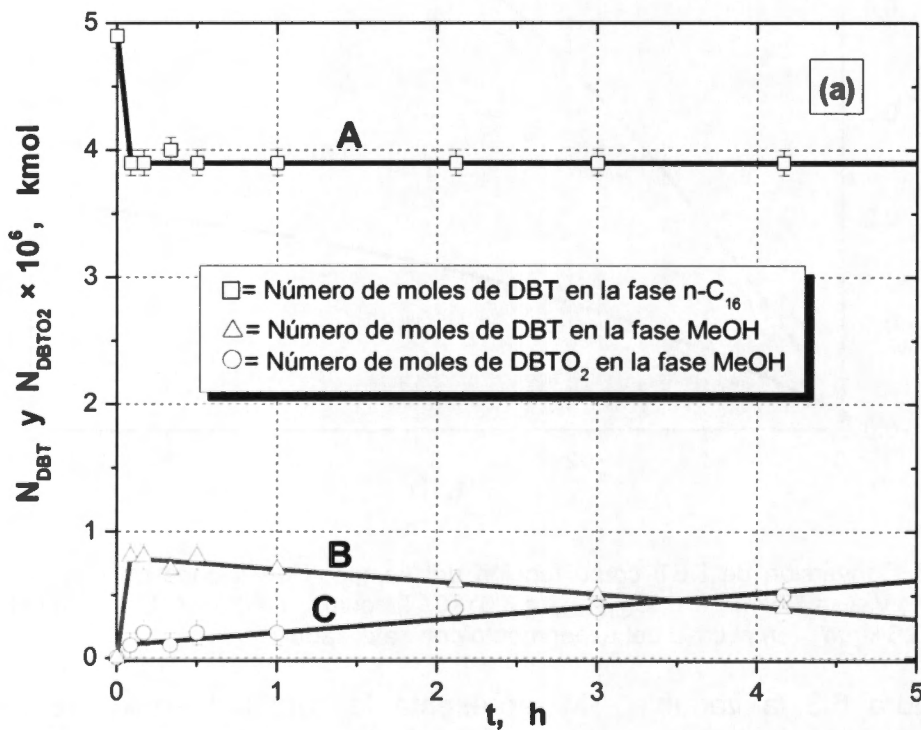
En la Figura 6.3 la variable "Q" representa la cantidad en kg de catalizador utilizada experimentalmente por volumen de reacción en  $\text{m}^3$ , mientras que la variable "U" representa la relación molar entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el DBT.

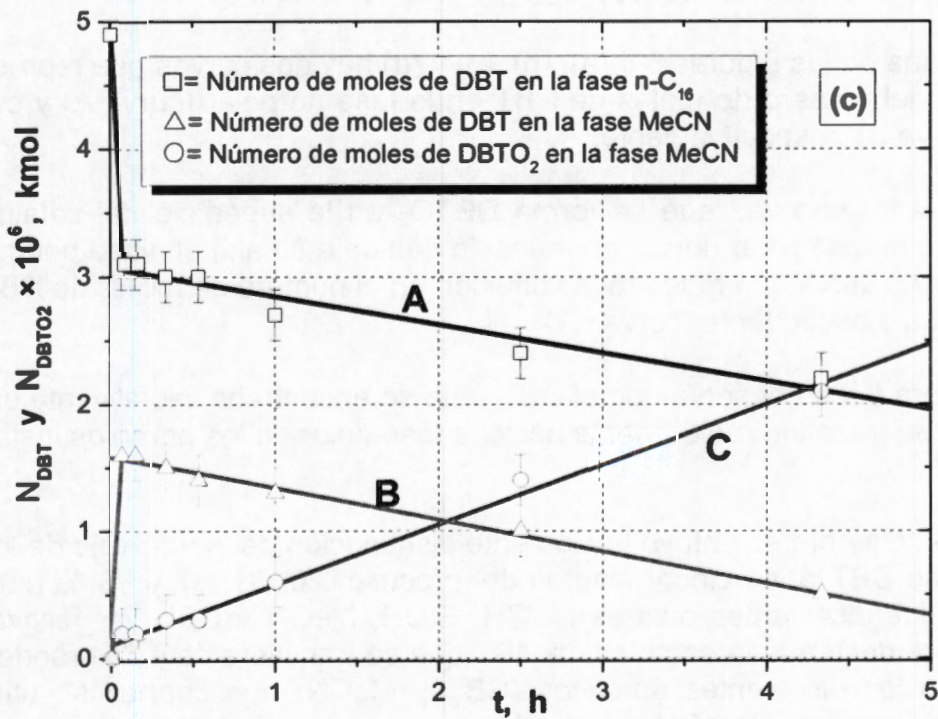
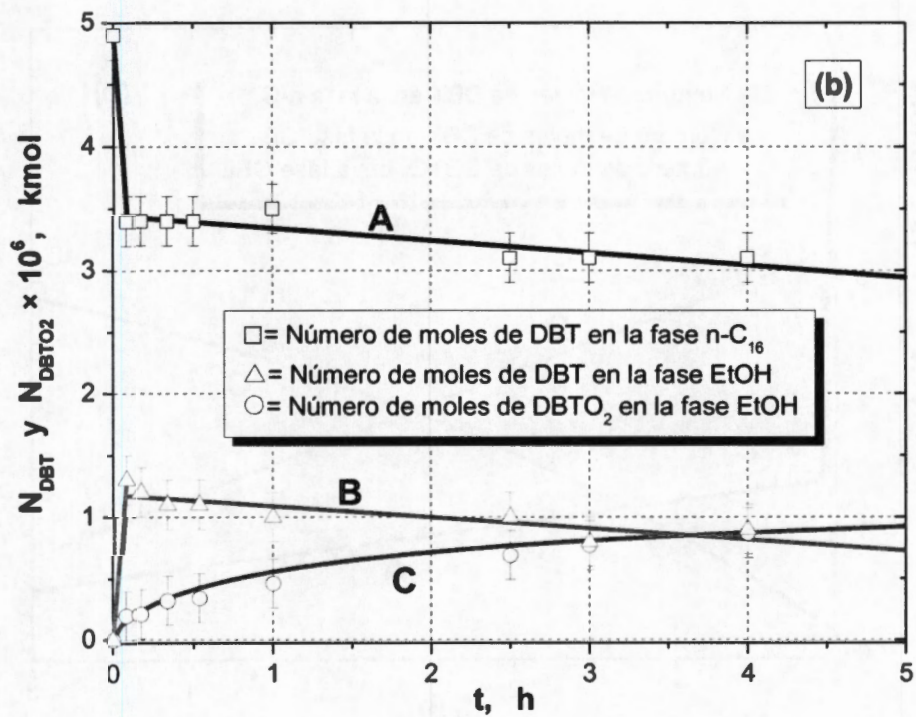
En la Figura 6.3 se puede observar el cambio en la conversión de DBT como función del tiempo cuando se utilizó GBL como disolvente. Cabe mencionar que en estos experimentos se utilizó a este disolvente (aprótico) debido a que con él se obtuvieron los mejores resultados de extracción (ver Tabla 6.3).

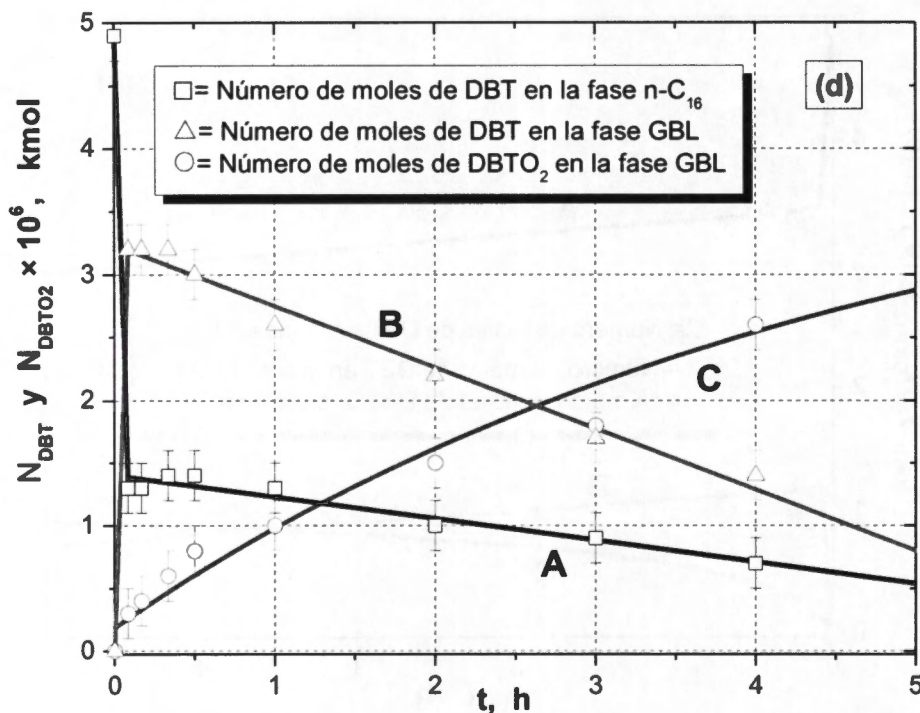
En la Figura 6.3 se observa que se obtuvo un incremento gradual en la conversión con respecto al tiempo para ambos experimentos (con y sin catalizador). Sin embargo, este incremento fue más elevado cuando se utilizó el catalizador. Los resultados muestran que después de cuatro horas de reacción la conversión con catalizador fue tres veces más alta que la conversión sin catalizador.

Asimismo, se encontró que la constante cinética aparente de reacción ( $k_{ap}$ ), tuvo valores de 0.043 y 0.414  $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$  a 303 y 333 K, cuando se utilizó el catalizador y GBL como disolvente. Por lo tanto, la actividad catalítica se incremento 9.6 veces cuando la temperatura se incremento en 30 K, que representa un típico comportamiento catalítico.

En la Figura 6.4 se muestra una comparación del efecto de los disolventes en los experimentos O-E con catalizador. En esta figura se observa la variación en el número de moles de DBT y DBTO<sub>2</sub> presente en los diferentes disolventes como función del tiempo.







**Figura 6.4** Variación del número de moles de DBT y DBTO<sub>2</sub> como función del tiempo durante el proceso O-E en presencia del catalizador de WZr-2. Disolvente polar utilizado: (a) MeOH; (b) EtOH; (c) MeCN; (d) GBL. Condiciones de reacción:  $V_{n-C_{16}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $V_{DP} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $U = 16 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$ ,  $C_{DBT, \text{inicial}} = 3.3 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $T = 333 \text{ K}$

En cada una de las Figuras 6.4 (a), (b), (c) y (d) hay dos curvas que representan la variación del número de moles de DBT en la fase no-polar (curva A) y en la fase polar (curva B), respectivamente.

Por otro lado, una vez que se formó DBTO<sub>2</sub> en la superficie del catalizador se transfirió a la fase polar donde permaneció debido a su alta afinidad polar. Por ello sólo hay una curva que muestra la variación en el número de moles de DBTO<sub>2</sub> que es continua y ascendente (curva C).

En la Figura 6.4 se observa que el DBT (que se encontraba inicialmente en la fase no-polar) se transfirió rápidamente hacia la fase polar en los primeros instantes del proceso.

Experimentalmente se obtuvo la siguiente disminución del porcentaje de los moles iniciales de DBT a los cinco minutos del proceso: 20, 31, 37 y 73 % (cuando se utilizaron los disolventes polares MeOH, EtOH, MeCN y GBL, respectivamente). Esto quiere decir que la cantidad de DBT que se transfiere es más grande cuando se utilizan los disolventes apróticos (GBL y MeCN) que cuando se utilizan los disolventes próticos (MeOH y EtOH), y que se puede corroborar por la gran



pendiente inicial negativa de la curva B en la Figura 6.4 en los sistemas con GBL y MeCN.

En cuanto al sistema con MeOH se observó que no existió una apreciable transferencia de DBT de la fase no-polar a la polar después de que transcurrieron cinco minutos en el proceso (en la Figura 6.4 (a) ver el comportamiento asintótico de la curva A después de cinco minutos). Asimismo, se observó en el sistema con MeOH que la producción de sulfona estuvo limitada (el número de moles de DBTO<sub>2</sub> después de cuatro horas del proceso solo se incrementó de 0 a  $5.0 \times 10^{-7}$  kmol), lo anterior posiblemente se debe en parte a la pobre transferencia de DBT desde la fase n-C<sub>16</sub> hasta la fase MeOH, y también en parte porque probablemente el MeOH tuvo un efecto inhibitorio en la actividad catalítica del catalizador. Argumentos similares al experimento con MeOH se pueden plantear para el comportamiento que se muestra en la Figura 6.4 (b), en donde se muestra al experimento realizado con EtOH. En este caso existió una mayor transferencia inicial de DBT en los primeros cinco minutos, que como se explicó anteriormente se debe posiblemente al incremento de la solubilidad del DBT en este disolvente por la mayor interacción entre el grupo etilo del EtOH con los anillos aromáticos del DBT.

Otra diferencia importante entre los comportamientos mostrados en las Figuras 6.4 (a) y (b) tiene que ver con el continuo decaimiento en el número de moles de DBT en la fase no-polar (n-C<sub>16</sub>), después de que pasaron cinco minutos en el proceso. En el caso del sistema con EtOH este decaimiento fue mayor que en el caso del sistema con MeOH, debido a que existió una reposición continua de moléculas de DBT desde la fase n-C<sub>16</sub> a la fase EtOH (este último proceso de reposición se tiene llevar a cabo debido al consumo de DBT durante la reacción química). En la Figura 6.4 (c) se observa una constante disminución en el número de moles de DBT tanto en la fase n-C<sub>16</sub> como en la fase MeCN (que es mayor que en los casos anteriores con MeOH y EtOH), lo que habla por una parte de una mejor capacidad de extracción y por otra de una menor inhibición de la actividad catalítica por parte del disolvente MeCN.

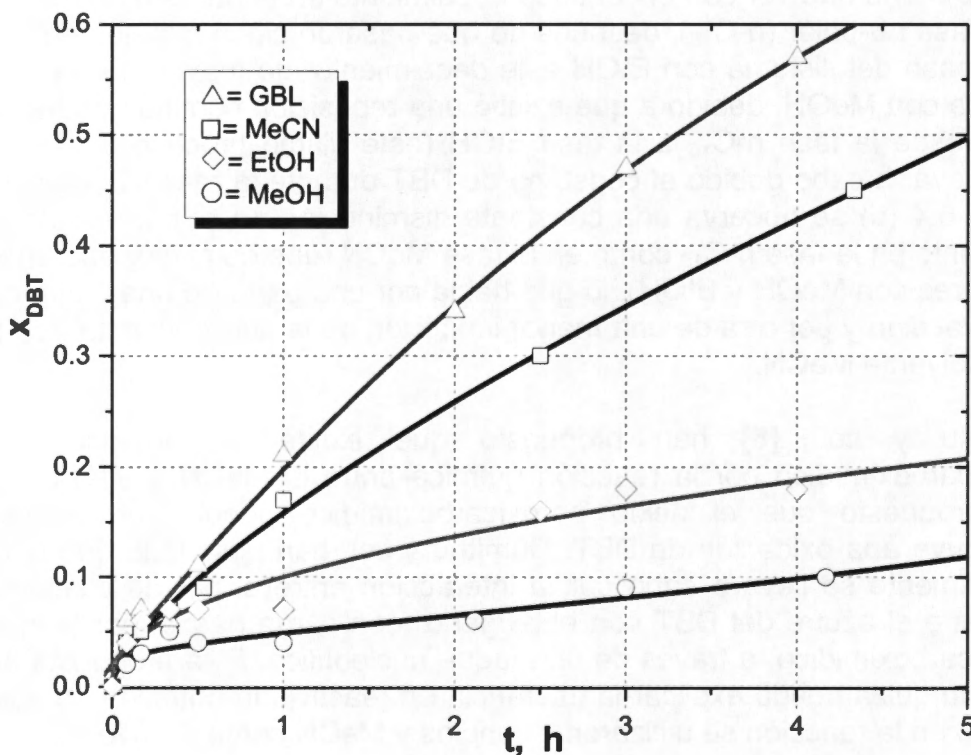
Dumitriu y col. [8] han propuesto que existe la formación de ácido peroxicarboximídico por la reacción química entre el MeCN y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. También han propuesto que el ácido peroxicarboximídico puede ser un factor que contribuye a la oxidación de DBT. Dumitriu y col. han postulado que la oxidación posiblemente se lleva a cabo por la interacción entre el par de electrones libres que tiene el azufre del DBT con el oxígeno (con carga parcial positiva) del ácido peroxicarboximídico, a través de un ataque nucleofílico. Esta propuesta hecha por Dumitriu quizá pueda explicar la diferencia en reactividad obtenida en este trabajo cuando en la reacción se utilizaron alcoholes y MeCN como disolventes.

Finalmente, la Figura 6.4 (d) muestra que se obtuvo la mejor extracción inicial de DBT cuando se utilizó GBL, también se observa que con este disolvente existió la mayor producción de DBTO<sub>2</sub>, que incrementó el número de moles de 0 a  $2.6 \times 10^{-6}$  kmol después de cuatro horas de reacción.

Hulea y col. [3] han propuesto que los catalizadores hidrofílicos (como por ejemplo la zeolita Ti-beta que tiene grupos hidroxilo), pueden disminuir su actividad catalítica por la presencia de disolventes próticos (ROH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O), debido a que estas especies pueden adsorberse fuertemente en la superficie del material, disminuyendo la cantidad de sitios activos en donde el DBT podría adsorberse.

Por otro lado, Corma [9] y col. han postulado que los disolventes apróticos (como MeCN) tienen un efecto favorable en la reactividad cuando se usan en la presencia de catalizadores con carácter ácido. Estos autores explican que este efecto favorable está asociado con la formación de complejos inestables (altamente reactivos) por la interacción entre las moléculas del disolvente aprótico con las especies superficiales ácidas de los catalizadores.

En este sentido, el catalizador WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> utilizado en esta parte del trabajo de investigación tiene un carácter hidrofílico y ácido. Por lo que los resultados de reactividad reportados anteriormente concuerdan con la tendencia que se espera de acuerdo a la explicación dada por Hulea y col. y por Corma y col., en cuanto al efecto que ocasiona el carácter prótico o aprótico de los disolventes durante las reacciones de oxidación.



**Figura 6.5** Efecto del disolvente en la conversión de DBT durante el proceso O-E en la presencia del catalizador. Condiciones de reacción:  $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $V_{DP} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $C_{DBT, \text{inicial}} = 3.3 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $T = 333 \text{ K}$ ,  $U = 16 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$

A partir de los datos mostrados en la Figura 6.4 se puede construir la Figura 6.5, que muestra el efecto del disolvente en la conversión de DBT cuando se oxida con  $H_2O_2$  en la presencia del catalizador WZr-2 a una temperatura de 333 K.

La conversión de DBT de la Figura 6.5 se calculó utilizando la ecuación (4.18) mencionada previamente en el capítulo IV. En todos los casos se observó un continuo aumento de la conversión durante todo el periodo de reacción, asimismo se obtuvo que la conversión fue mayor cuando se utilizó GBL.

La Figura 6.6 muestra una gráfica en la que se aplicó el método integral para determinar el orden y la constante aparente de reacción. Esta figura se construyó a partir de los resultados experimentales mostrados previamente por las Figuras 6.4 y 6.5. La pendiente de la correlación lineal representa la constante de velocidad aparente de reacción ( $k_{ap}$ ).

En la Figura 6.6 se observa que la pendiente es mayor en el caso del experimento donde se utilizó GBL como disolvente.

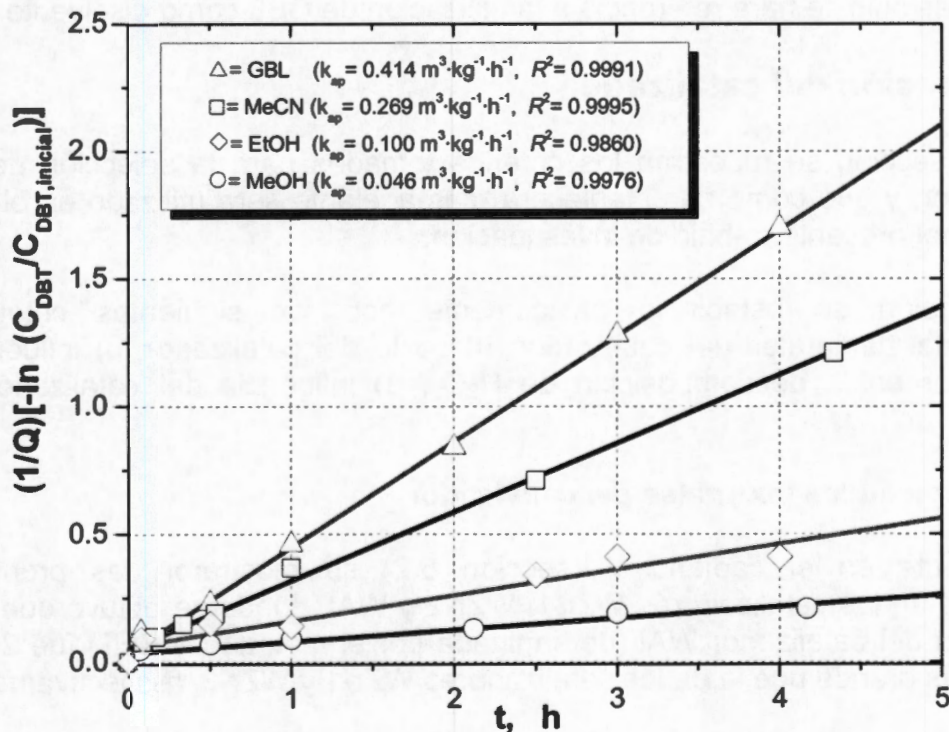


Figura 6.6 Ajuste lineal del método integral para la determinación de la constante de velocidad aparente a 333 K asumiendo una reacción de pseudo-primer orden

Los valores estimados de la constante de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) y el coeficiente de correlación del ajuste ( $R^2$ ) se encuentran en el interior de la Figura 6.6. El valor de  $R^2$  se incluye en la Figura 6.6 con la finalidad de mostrar la calidad del ajuste

lineal obtenido en cada caso, y debido a que fue mayor a 0.98, se concluye que la reacción se ajusta adecuadamente a una de pseudo-primer orden con respecto al DBT. Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con lo publicado por diversos autores, (ver referencias [3, 12, 14, 18, 20-23] del capítulo III), quienes encontraron también que la reacción de oxidación de DBT se puede representar adecuadamente por una reacción de pseudo-primer orden con respecto al DBT.

A través del valor  $k_{ap}$  se encontró que la reacción de oxidación es 9.0, 4.1 y 1.5 veces mayor cuando se empleó GBL como disolvente que cuando se usó MeOH, EtOH y MeCN, respectivamente.

A partir de estos resultados se concluye que el carácter prótico/aprótico del disolvente influye significativamente en la velocidad de oxidación del DBT. En los experimentos realizados en este trabajo se encontró una mayor actividad cuando se utilizaron los disolventes apróticos (MeCN y GBL) en comparación con la actividad alcanzada con los disolventes próticos (MeOH y EtOH).

Con apoyo de los resultados obtenidos en esta sección se decidió seleccionar el disolvente GBL para realizar el estudio cinético, por lo que en secciones posteriores solo se hará referencia a la utilización de GBL como disolvente.

### **6.3 Selección del catalizador**

En esta sección se muestran los criterios tomados para la selección del mejor catalizador, y que como se establecerá más adelante será utilizado en el estudio cinético del presente trabajo de investigación.

La selección se estableció básicamente con los siguientes criterios: a) propiedades texturales del catalizador, b) costo del catalizador, c) influencia del catalizador en la descomposición de  $H_2O_2$ , d) influencia del catalizador en la oxidación de DBT.

#### **6.3.1 Propiedades texturales del catalizador**

Previamente en el capítulo V (sección 5.2) se mostraron las propiedades texturales de los catalizadores WZr-1, WZr-2 y WAl, donde se obtuvo que el área específica del catalizador WAl (determinada por el método de BET) fue 2.3 y 4.8 veces más grande que la de los catalizadores WZr-1 y WZr-2, respectivamente.

Asimismo, el volumen de poro del catalizador WAl fue 4.5 y 4.1 veces más grande que el de los catalizadores WZr-1 y WZr-2. Por ello, bajo esta perspectiva se dedujo que era mejor utilizar al catalizador WAl en las reacciones del estudio cinético en lugar de los catalizadores WZr-1 y WZr-2.

### 6.3.2 Costo del catalizador

En el capítulo IV (sección 4.2) y en el apéndice D se muestran los detalles que se siguieron en la preparación de los catalizadores, en todos los casos se utilizó una solución de metatungstato de amonio como precursor para impregnar óxido de tungsteno en los diferentes soportes, por lo que esto no representa una diferencia en costo de los catalizadores.

Sin embargo, el método de preparación del catalizador WAl es más simple, ya que se parte de la impregnación de un soporte comercial ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), mientras que para elaborar los catalizadores WZr-1 o WZr-2 se tiene que sintetizar previamente el soporte  $\text{ZrO}_2$ . De esta manera, debido a la mayor dificultad en la preparación de los catalizadores WZr-1 y WZr-2 se eleva su costo con respecto al catalizador WAl.

Además, se sabe que comercialmente los catalizadores elaborados con alúmina son más baratos que los catalizadores elaborados con circonia. Por lo que en función de este criterio se establece que es preferible usar el catalizador WAl antes que los catalizadores WZr-1 y WZr-2.

### 6.3.3 Influencia del catalizador en la descomposición de $\text{H}_2\text{O}_2$

Para determinar la influencia del catalizador en la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se realizaron experimentos con diferentes catalizadores empleando la metodología previamente descrita en el capítulo IV (sección 4.6).

En la Tabla 6.4 se muestra el valor de la constante de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) para la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a diferentes temperaturas y con diferentes catalizadores. Cabe mencionar que en estas reacciones se utilizó el disolvente GBL. Nuevamente se utilizó el método integral para comprobar el pseudo-orden de reacción, que en este caso fue cero, lo que a su vez indica que la velocidad de descomposición será proporcional a una constante y por lo tanto no dependerá de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabla 6.4

Constante de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a diferentes temperaturas

T, K	$k_{ap} \times 10^2$ , $\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$		
	WZr-1	WZr-2	WAl
313	0.61	0.68	0.18
323	1.40	1.53	0.37
333	2.72	3.34	0.72
343	4.89	6.66	1.34

Condiciones de reacción:  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{ inicial}} = 5.823 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\omega = 1000 \text{ rpm}$ ,

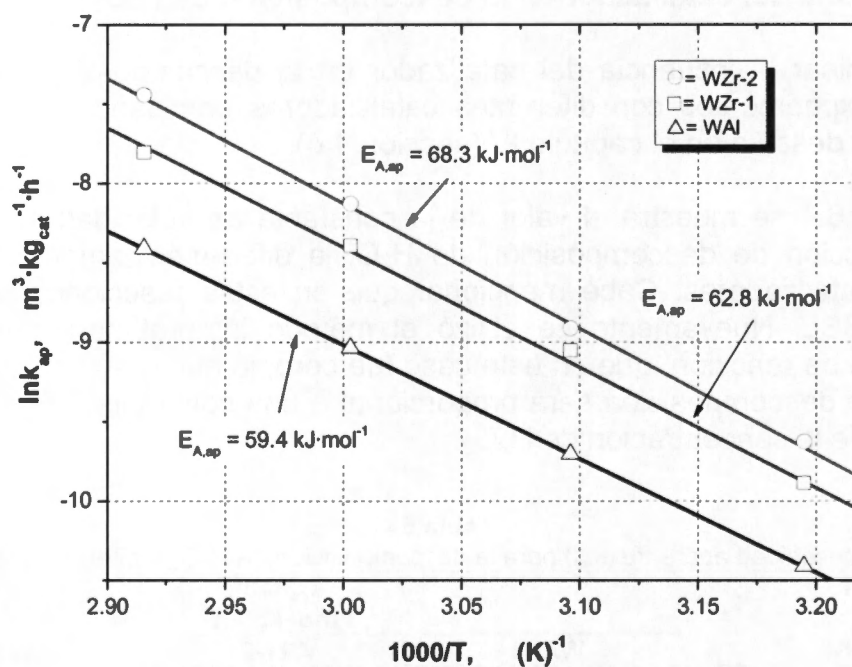
Disolvente = GBL

Se observa por ejemplo que a 333 K la descomposición de  $H_2O_2$  fue 1.2 y 4.6 veces más grande con el catalizador WZr-2 que con los catalizadores WZr-1 y WAI, respectivamente. A esa misma temperatura la descomposición fue 3.8 veces mayor con WZr-1 comparado con la obtenida con WAI.

A partir de los valores de la Tabla 6.4 se derivó el valor de la energía de activación aparente ( $E_{A,ap}$ ) y factor preexponencial (A) utilizando la ecuación de Arrhenius en su forma lineal. Los resultados se muestran tanto en la Tabla 6.5 como en la Figura 6.7.

**Tabla 6.5**  
 Valor de la energía de activación aparente ( $E_{A,ap}$ ), factor preexponencial (A), desviación estándar ( $\sigma$ ) y coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para la reacción de descomposición de  $H_2O_2$  con diferentes catalizadores

Catalizador	$E_{A,ap}$ , $kJ \cdot mol^{-1}$	$\ln \cdot A$	$\sigma$	$R^2$
WZr-1	62.8	19.027	0.0509	0.9993
WZr-2	68.3	21.250	0.0150	0.9999
WAI	59.4	16.496	0.0515	0.9947



**Figura 6.7** Gráfica de Arrhenius para la reacción de descomposición de  $H_2O_2$  con tres diferentes catalizadores. Condiciones de reacción:  $\omega = 1000 \text{ rpm}$ ,  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $C_{H_2O_2, \text{ inicial}} = 5.82 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

La Tabla 6.5 muestra que el valor de  $E_{A,ap}$  obtenido con el catalizador WZr-2 es 1.04 y 1.10 veces más grande que el obtenido con los catalizadores WZr-1 y WAI. La Figura 6.7 muestra en todos los casos una relación lineal entre el  $\ln k_{ap}$  y el inverso de la temperatura, con una pendiente de mayor magnitud en el caso del

catalizador WZr-2, lo que a su vez muestra que la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue mayor con este catalizador.

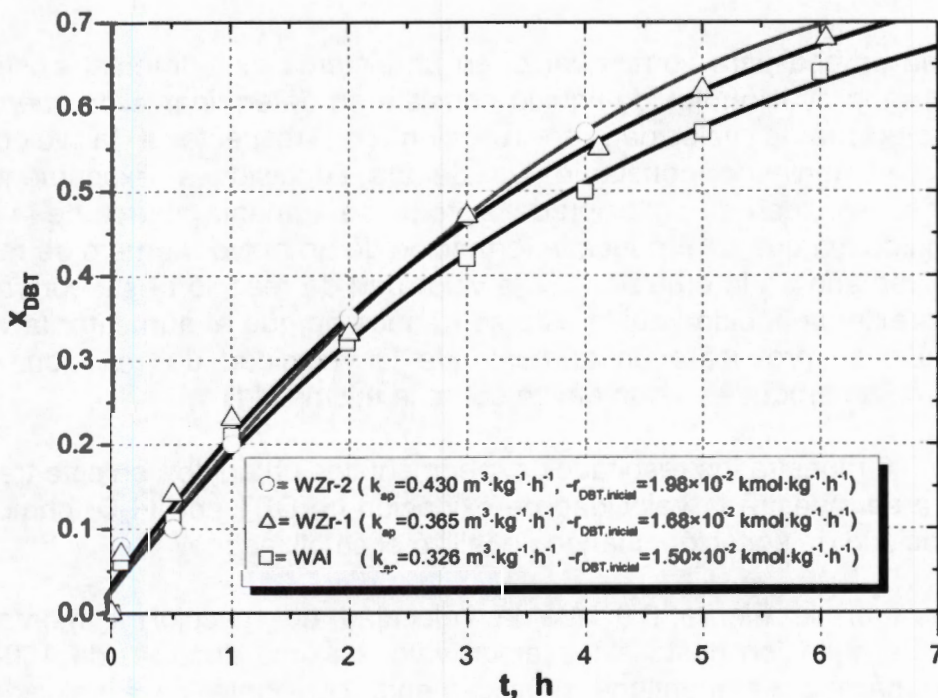
De acuerdo a lo que se ha publicado en literatura, la energía de activación para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en ausencia de un catalizador es de  $75.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [10], por lo que el efecto de utilizar los catalizadores WZr-1, WZr-2 y WAI fue el de disminuir la energía de activación en 18, 9 y 21 %, respectivamente.

De los resultados anteriores se observa que es preferible utilizar el catalizador WAI antes que los catalizadores WZr-1 o WZr-2 ya que es el que permite obtener la menor descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 6.3.4 Influencia del catalizador en la oxidación de DBT

Finalmente para determinar la influencia del catalizador en la reacción de oxidación de DBT se realizaron tres experimentos bajo las mismas condiciones de operación con los tres catalizadores WZr-1, WZr-2 y WAI.

La Figura 6.8 muestra la conversión de DBT con los tres catalizadores. En esta figura se incluyen los valores de la constante de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) y la velocidad de reacción inicial ( $-r_{\text{DBT, inicial}}$ ) para fines comparativos.



**Figura 6.8** Conversión de DBT como función del tiempo con diferentes catalizadores. Condiciones de reacción:  $V_{\text{r-C16}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ;  $V_{\text{GBL}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ;  $Q = 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $C_{\text{DBT, inicial}} = 4.6 \times 10^{-2} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $U = 15 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$

Se observa que la velocidad de la reacción inicial para la oxidación de DBT con el catalizador WZr-2 es solo 1.2 y 1.3 veces mayor que con los catalizadores WZr-1 y WAI, respectivamente. Esta comparación indica que la diferencia en actividad de estos tres catalizadores no es muy significativa. Debido a que se recomienda que en los estudios cinéticos se trabaje en condiciones tales que la velocidad de reacción sea lo más pequeña posible, entonces es preferible trabajar con el catalizador WAI para realizar el estudio cinético.

A partir de todas las evidencias discutidas anteriormente de esta sección 6.3, se decidió utilizar al catalizador WAI para realizar el estudio cinético. Por lo que en las siguientes secciones solo se hará referencia a este catalizador.

#### **6.4 Efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de reacción**

Para comprobar si en un sistema experimental la velocidad de reacción está o no controlada por la difusión externa líquido-líquido, lo más conveniente es realizar un estudio experimental para observar el efecto de dos posibles variables: la velocidad de agitación y la masa del catalizador [11].

En esta sección se abordará el tema del efecto que tiene la velocidad de agitación sobre la velocidad de reacción, y posteriormente en la sección 6.5 el efecto de la masa de catalizador.

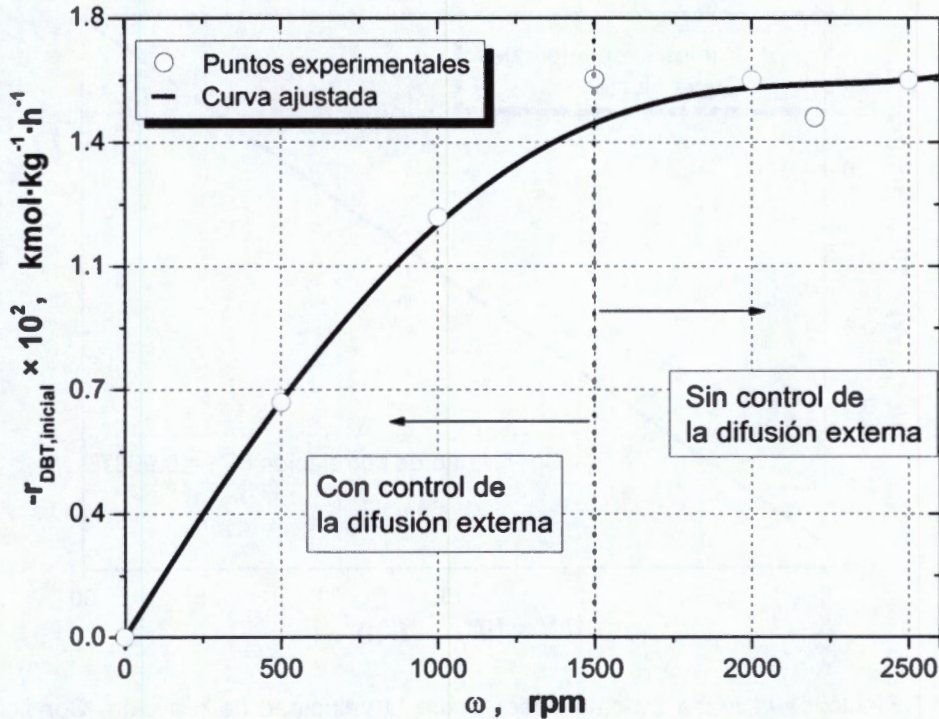
Una buena prueba para comprobar si en un sistema experimental existe control por parte de la difusión líquido-líquido consiste en determinar experimentalmente cómo evoluciona la velocidad de reacción con respecto a la velocidad de agitación, manteniendo constante las demás condiciones experimentales. Al aumentar la velocidad de agitación del sistema se aumenta el área de la interfase líquido-líquido, ya que se produce la formación de un mayor número de burbujas y de menor tamaño en la emulsión. Si la velocidad de reacción está controlada por la difusión externa líquido-líquido esto se traduce en que al aumentar la velocidad de agitación se provocara un aumento de la velocidad de reacción, en caso contrario, no se produce ningún efecto sobre la misma [11].

La Figura 6.9 muestra los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. En esta figura se muestra la velocidad de oxidación de DBT con  $H_2O_2$  como función de la velocidad de agitación cuando se utilizó el catalizador WAI.

Se observa en la Figura 6.9 que la velocidad de reacción aumenta con la velocidad de agitación hasta alcanzar un valor máximo después de 1500 rpm, y que este máximo se mantiene prácticamente constante para velocidades de agitación superiores. Es decir, se concluye que es necesario trabajar a velocidades de agitación por encima del 1500 rpm para asegurar que la velocidad de reacción no está controlada por la difusión externa líquido-líquido, ya que con



esta velocidad de agitación la resistencia a la transferencia de masa externa líquido-líquido se minimiza.



**Figura 6.9** Velocidad de reacción inicial como función de la velocidad de agitación ( $\omega$ ). Condiciones de reacción:  $V_{n-C_{16}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $V_{GBL} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $T = 323 \text{ K}$ ,  $U = 11 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$ ,  $C_{DBT, inicial} = 4.7 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

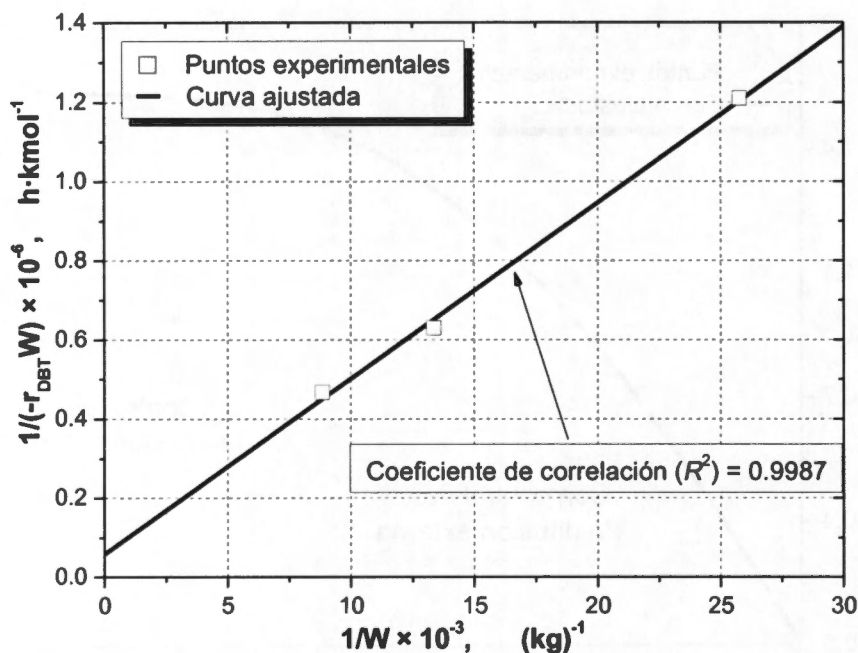
## 6.5 Efecto de la masa de catalizador sobre la velocidad de reacción

La Figura 6.10 muestra el efecto de la variación de la masa del catalizador  $W$  en la velocidad de reacción inicial. En la Figura 6.10 se incluyen las condiciones de operación que se utilizaron en estos experimentos.

En la Figura 6.10 se observa una correlación lineal entre  $1/(-r_{DBT}W)$  y  $1/W$  con pendiente positiva de  $44.5 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{kmol}^{-1}$ . El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0.9987 muestra que la correlación lineal es adecuada para representar la funcionalidad entre ambas variables.

Los resultados anteriores implican (ateniéndonos al comportamiento de la correlación lineal) que si se utiliza una masa de catalizador de  $7.5 \times 10^{-5} \text{ kg}$  (es decir, una relación  $1/W$  de  $1.33 \times 10^4 \text{ kg}^{-1}$ ) se esperaría obtener un valor de  $6.3 \times 10^5 \text{ h} \cdot \text{kmol}^{-1}$  para la función " $1/(-r_{DBT}W)$ ". Este el valor de la función es 10.8 veces más grande que el valor de la ordenada (que es de  $5.8 \times 10^4 \text{ h} \cdot \text{kmol}^{-1}$ ). Lo anterior significa que con esta masa de catalizador la velocidad de difusión externa supera

por mucho a la velocidad de reacción experimental (ver ecuación 4.21 del capítulo IV).



**Figura 6.10** Efecto de la masa de catalizador sobre la velocidad de reacción. Condiciones de reacción:  $B = 1 \text{ m}^3 \text{ n-C}_{16} / \text{m}^3 \text{ GBL}$ ;  $V_{\text{total}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ;  $U = 11 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT} = 11$ ;  $T = 333 \text{ K}$ ;  $C_{\text{DBT, inicial}} = 4.7 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

## 6.6 Efecto del tamaño de la partícula catalítica sobre la velocidad de reacción

En esta sección se discutirá la importancia de la selección de un correcto tamaño para la partícula catalítica.

En este trabajo se realizaron reacciones químicas para la oxidación de DBT con tres tamaños diferentes del catalizador WAI. Los experimentos se llevaron a cabo en el reactor Robinson-Mahoney con las mismas condiciones de operación, que fueron:  $T = 333 \text{ K}$ ,  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $B = 1 \text{ m}^3 \text{ n-C}_{16} / \text{m}^3 \text{ GBL}$ ,  $V_{\text{total}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ,  $C_{\text{DBT, inicial}} = 4.7 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $U = 11 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$ . A partir de la variación de DBT con respecto al tiempo se determinó la velocidad de reacción inicial. Con los valores del tamaño de las partículas, las velocidades de reacción inicial y las ecuaciones (4.23), (4.24) y (4.25) descritas previamente en el capítulo IV se determinaron los valores del factor de efectividad ( $\eta$ ) y del modulo de Thiele ( $\phi$ ) para cada tamaño de partícula catalítica.

La Figura 6.11 muestra la velocidad de desaparición de DBT obtenida con los tres tamaños de la partícula catalítica. La velocidad de desaparición inicial se determinó por extrapolación de la curva generada experimentalmente (el detalle

de la extrapolación puede observarse en la gráfica interna de la Figura 6.11, donde se amplifica el intervalo de 0 a 5 minutos).

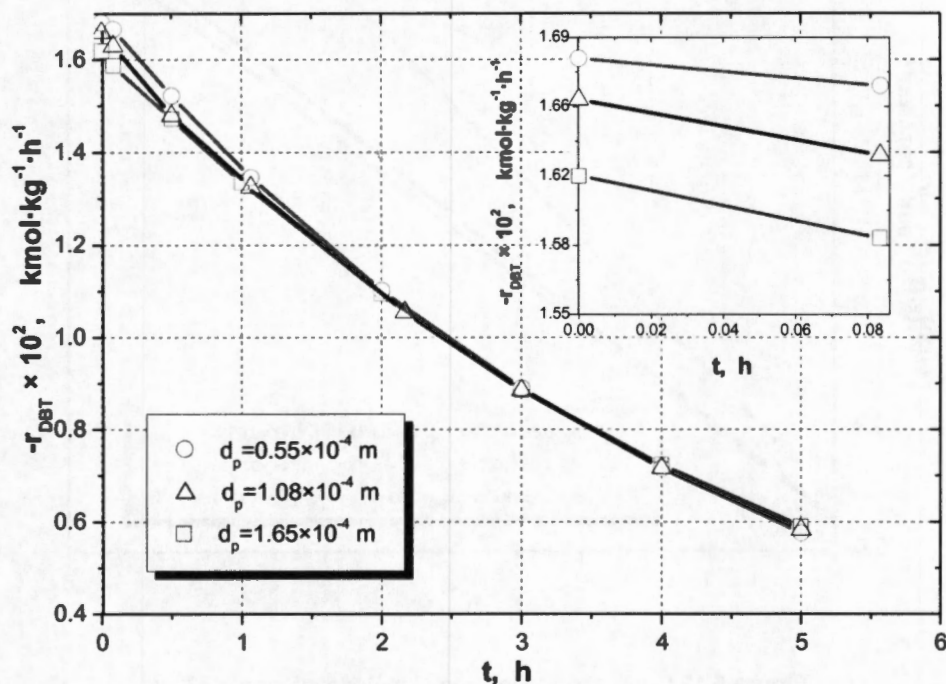


Figura 6.11 Velocidad de desaparición de DBT como función del tiempo a 333 K

Se puede observar en la Figura 6.11 que los perfiles de velocidad de los tres experimentos son muy similares entre sí. En general se pueden notar dos regiones, en la primera región (de 0 a 2 horas) las curvas están ligeramente distanciadas entre sí, mientras que en la segunda región (de 0 a 5 horas) la velocidad de reacción es prácticamente la misma en los tres casos.

Por otro lado, se empleó nuevamente el método integral para estimar el orden de la reacción química, así como la constante de velocidad aparente, en los experimentos realizados con tamaño de partícula diferente (ver Figura 6.12).

Después de ensayar con varios órdenes de reacción, el orden que ofreció el mejor ajuste de los datos experimentales fue el de pseudo-primer orden, lo que puede verificarse a través del coeficiente de correlación ( $R^2$ ) que se incluye dentro de la Figura 6.12.

La constante cinética aparente (pendiente del ajuste lineal) obtenida con el tamaño de partícula de  $0.55 \times 10^{-4}$  m fue 1.29 y 1.33 veces más grande que con los tamaños de  $1.08 \times 10^{-4}$  y  $1.65 \times 10^{-4}$  m, respectivamente.

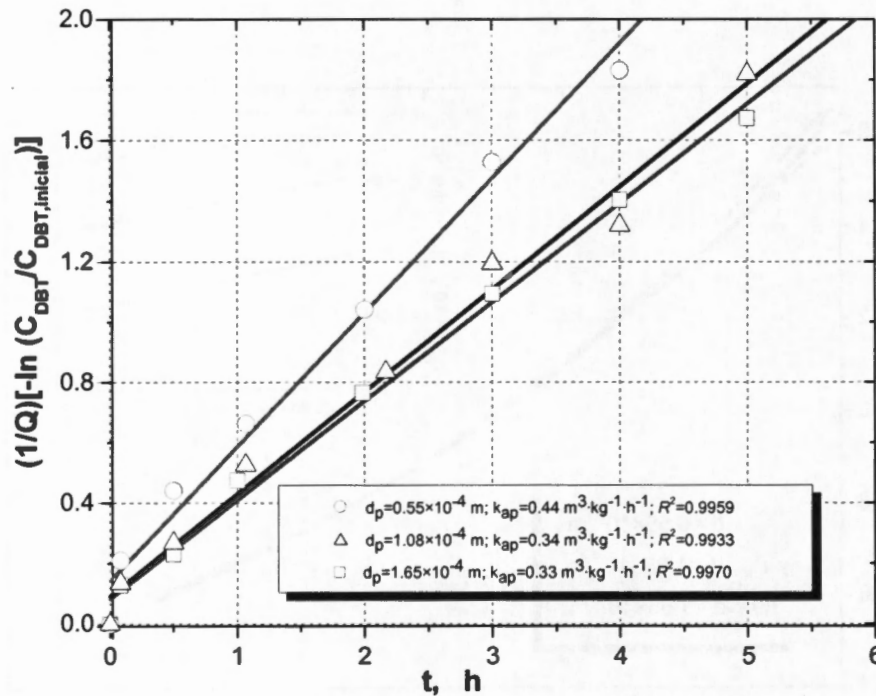


Figura 6.12 Curvas ajustadas con el método integral a 333 K

En la Tabla 6.6 se presenta la relación entre la velocidad de reacción inicial con respecto al tamaño de la partícula catalítica.

**Tabla 6.6**  
Efecto del tamaño de la partícula catalítica sobre la velocidad de reacción para la oxidación de DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 333 K

$d_p \times 10^4,$	$-r_{DBT, inicial} \times 10^2,$
m	kmol·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>
0.55	1.68
1.08	1.66
1.65	1.62

La Tabla 6.6 muestra que la velocidad inicial de desaparición de DBT es prácticamente independiente del tamaño de la partícula catalítica, esto se debe a que cualquiera de ellas ya tiene las dimensiones adecuadas para evitar los problemas de difusión intrapartícula.

La Figura 6.13 muestra el valor de  $\eta$  como función  $\phi$  para cada tamaño de partícula catalítica, la gráfica se construye a partir de los valores dados en la Tabla 6.7 y de la utilización de las ecuaciones (4.23), (4.24) y (4.25) del capítulo IV.

La Figura 6.13 se construyó con una escala logarítmica en ambos ejes. Como es de esperar se observa que a medida que disminuye el tamaño de la partícula catalítica se obtienen valores menores de  $\phi$  y valores de  $\eta$  más cercanos a la

unidad. Todos los puntos experimentales obtenidos en este trabajo se encuentran dentro de la Zona 1, donde se considera que es posible despreciar la resistencia a la difusión intrapartícula. Cabe mencionar que también se intentaron realizar experimentos con tamaños de partículas mayores a  $3 \times 10^{-4}$  m para tratar de obtener resultados que abarcasen las Zonas 2 y 3 de la Figura 6.13. Sin embargo, no se obtuvieron resultados apropiados debido a que no existió una buena dispersión de las partículas catalíticas en el volumen de reacción, es decir, debido a su tamaño se presentó una precipitación de las partículas en el fondo del reactor.

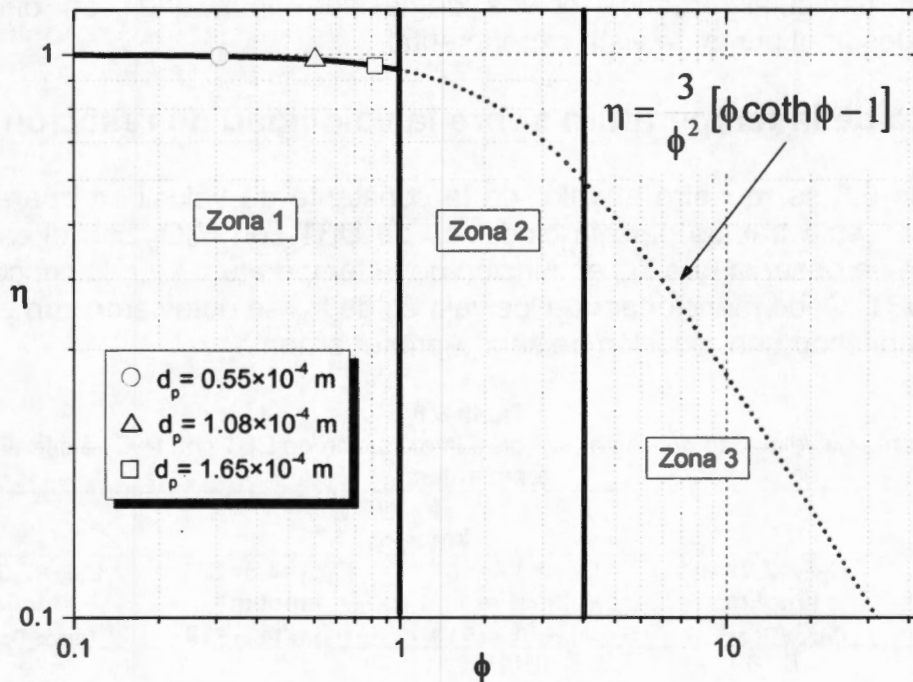


Figura 6.13 Factor de efectividad versus modulo de Thiele

En la Tabla 6.7 se reportan los valores de  $\eta$  y  $\phi$  de cada uno de los tres tamaños de partícula evaluados en este trabajo, también se incluye el valor del parámetro de Weisz calculado por medio de la ecuación (4.26) del capítulo IV.

**Tabla 6.7**  
Valor del factor de efectividad ( $\eta$ ), modulo de Thiele ( $\phi$ ) y parámetro de Weisz ( $C_w$ ) para tres tamaños de partícula de catalizador WAI

$d_p \times 10^4$ , m	$\eta$	$\phi$	$C_w$
0.55	0.9948	0.28	0.08
1.08	0.9804	0.55	0.30
1.65	0.9559	0.84	0.67

Se observa que con cualquiera de los tres tamaños de partícula considerados se cumple con el criterio  $C_w < 1$ , donde se considera que no hay limitaciones por difusión interna.

En este trabajo se decidió trabajar para el estudio cinético con el tamaño de partícula intermedio, es decir el de valor de  $1.08 \times 10^{-4}$  m, por considerar que este tamaño ya era suficiente para asegurar que la reacción intrínseca domine el proceso y no la difusión.

Además, si bien es cierto que la partícula catalítica de  $0.55 \times 10^{-4}$  m permite tener mayor seguridad de que la reacción intrínseca sea el proceso dominante, este tamaño en particular produce polvos demasiado finos que son difíciles de manipular desde el punto de vista experimental.

## 6.7 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

En la Tabla 6.8 se muestra el valor de la constante de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) obtenidas en este trabajo para la oxidación de DBT con  $H_2O_2$  con el catalizador WAI, donde se observa que  $k_{ap}$  es función de la temperatura y de la concentración inicial de DBT. Cabe mencionar que los valores de  $k_{ap}$  se obtuvieron con el método integral asumiendo una reacción de pseudo-primer orden.

**Tabla 6.8**  
Constante de velocidad aparente ( $k_{ap}$ ) para la oxidación de DBT con  $H_2O_2$  a diferentes temperaturas

T, K	$k_{ap} \times 10^2,$ $kmol \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$			
	$C_{DBT}=2.2 \times 10^{-2}$ $kmol \cdot m^{-3}$ $n_{H_2O_2}/n_{DBT}=25$	$C_{DBT}=3.4 \times 10^{-2}$ $kmol \cdot m^{-3}$ $n_{H_2O_2}/n_{DBT}=16$	$C_{DBT}=4.6 \times 10^{-2}$ $kmol \cdot m^{-3}$ $n_{H_2O_2}/n_{DBT}=12$	$C_{DBT}=7.5 \times 10^{-2}$ $kmol \cdot m^{-3}$ $n_{H_2O_2}/n_{DBT}=7$
313	0.189	0.115	-	-
323	0.447	0.244	0.163	0.108
333	0.757	0.493	0.328	0.210
343	1.610	0.968	0.640	0.420

Condiciones de reacción:  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\omega = 2200 \text{ rpm}$ , Disolvente = GBL

Se observa que a medida que la concentración de DBT aumenta, se obtienen  $k_{ap}$  menores. Este hecho de momento no se puede explicar dado que el modelo que se utilizó fue muy simple, es decir, se asumió que la velocidad de reacción es directamente proporcional a una constante de velocidad multiplicada por la concentración de DBT. Sin embargo, en el siguiente capítulo se propondrán modelos formales construidos con base en pasos elementales de reacción, y se podrá observar la influencia sobre la velocidad de reacción de las especies de DBT adsorbidas en los sitios catalíticos.

La Figura 6.14 muestra las curvas para la ecuación linealizada de Arrhenius. Como se sabe, la pendiente se utiliza para determinar la energía de activación aparente y la ordenada al origen se emplea para estimar el valor del coeficiente pre-exponencial.

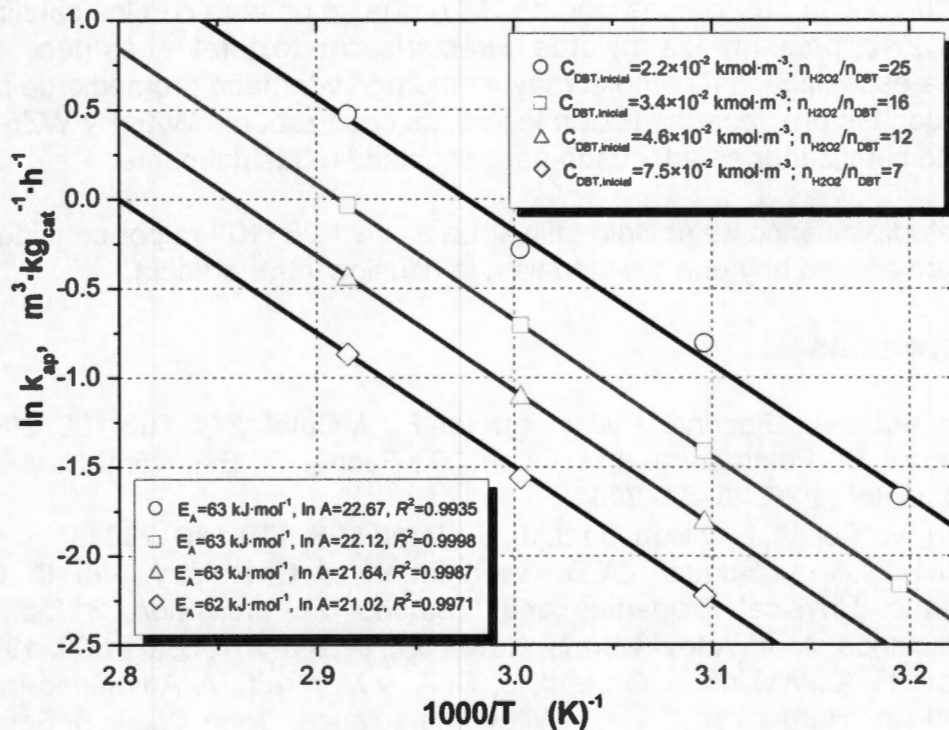


Figura 6.14 Gráfica de Arrhenius para la reacción de oxidación de DBT con  $H_2O_2$ . Condiciones de reacción:  $V_{n-C_{16}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $V_{GBL} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Nuevamente se obtuvo una relación lineal entre el valor  $\ln k_{ap}$  y el inverso de la temperatura, como se observa en la Figura 6.14. La calidad del ajuste lineal obtenido en la Figura 6.14 fue adecuado, tal y como lo refleja el valor del coeficiente de correlación ( $R^2$ ). En la Figura 6.14 también se observa que para ambas concentraciones iniciales de DBT se obtienen energías de activación en la región en donde se considera que el proceso está dominado por la reacción intrínseca y no por los fenómenos de transporte. Los valores de energías de activación obtenidos en este trabajo están dentro del orden de valores publicados en la literatura:  $E_A = 53.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [12] y  $E_A = 52.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [13], en donde se emplearon condiciones experimentales similares a las utilizadas en este trabajo.

## 6.8 Conclusiones

Se eligió al disolvente GBL para ser utilizado para el estudio cinético debido a que permite extraer la mayor cantidad de DBT de la fase de  $n-C_{16}$  comparado con las cantidades de DBT que extraen los disolventes con MeOH, EtOH y MeCN. Además, con y sin la presencia de catalizador, la reacción de oxidación de DBT con  $H_2O_2$  es más rápida cuando se usa GBL como disolvente que cuando se usa MeOH, EtOH y MeCN.

Se eligió al catalizador WAI para ser utilizado en las reacciones de oxidación del estudio cinético debido a que descompone al  $H_2O_2$  de manera menos drástica en comparación con la descomposición de  $H_2O_2$  que se obtiene con los catalizadores WZr-1 y WZr-2; presenta las mejores características texturales, es decir, tiene la mayor área específica, así como el mayor volumen y tamaño promedio de poro, en contraste con las propiedades texturales de los catalizadores WZr-1 y WZr-2; y por último, este catalizador es adecuado para escalarlo industrialmente.

Para el estudio cinético se decidió utilizar un  $d_p$  de  $1.08 \times 10^{-4}$  m por considerar que con este tamaño no hay una resistencia a la difusión intrapartícula.

## 6.9 Referencias

- [1] Palomeque, J.; Clacens, J.M. y Figueras F., *J. Catal.* **211**, 103-108, **2002**.
- [2] Figueras, F.; Palomeque, J.; Loridant, S.; Fèche, C.; Essayem, N. y Gelbard, G., *J. Catal.*, **226**, 25–31, **2004**.
- [3] Hulea, V.; Fajula, F. y Bousquet, J., *J. Catal.* **198**, 179-186, **2001**.
- [4] Riddick, J.A. y Bunger, W.B. *Techniques of Chemistry. Vol II. Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*, 3<sup>a</sup> ed., Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, p. 145-147, 311 y 399, **1970**.
- [5] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A. y Manfred, M. *Advanced Inorganic Chemistry Hardcover*, 6<sup>a</sup> ed., Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [6] Dankleff, M. A. P.; Ruggero, C.; Edwards, J. O.; Pyun, H. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3209, **1968**.
- [7] Chu, J.W. y Trout, B.L., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 900-908, **2004**.
- [8] Dumitriu, E.; Guimon, C.; Cordoneanu, A.; Casenave, S.; Hulea, T.; Chelaru, C.; Martinez, C. y Hulea, V. *Catal. Today*, **66**, 529–534, **2001**.
- [9] Corma, A.; Esteve, P. y Martínez, A. *J. Catal.*, **161**, 11-19, **1996**.
- [10] Craig, W.J. Formerly of Solvay Interlox R & D. Widnes, UK. *RSC. Clean Technology Monographs*, **1999**.
- [11] González Velasco, J. R.; González Marcos, J.A.; González Marcos, M.P.; Gutiérrez Ortiz, J. I. y Gutiérrez Ortiz, M. A. *Cinética Química Aplicada*, 1<sup>a</sup> ed., Editorial Síntesis, Madrid, p. 230, **1999**.
- [12] Te, M.; Fairbridge, C. y Ring, Z. *Appl. Catal. A*, **219**, 267-280, **2001**.
- [13] Komintarachat, C. y Trakarnpruk, W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1853-1856, **2006**.



# Cinética de Reacción para la Oxidación de DBT

## 7.1 Introducción

En este capítulo se plantea el desarrollo de diferentes modelos cinéticos para la reacción de oxidación de DBT con  $H_2O_2$  y la metodología utilizada para la estimación de parámetros cinéticos en cada uno de estos. Asimismo, se muestran los criterios empleados para la discriminación de los modelos cinéticos. Finalmente, se propone un modelo cinético que represente adecuadamente los datos experimentales obtenidos en este trabajo.

## 7.2 Modelos cinéticos LHHW, ER y MVK

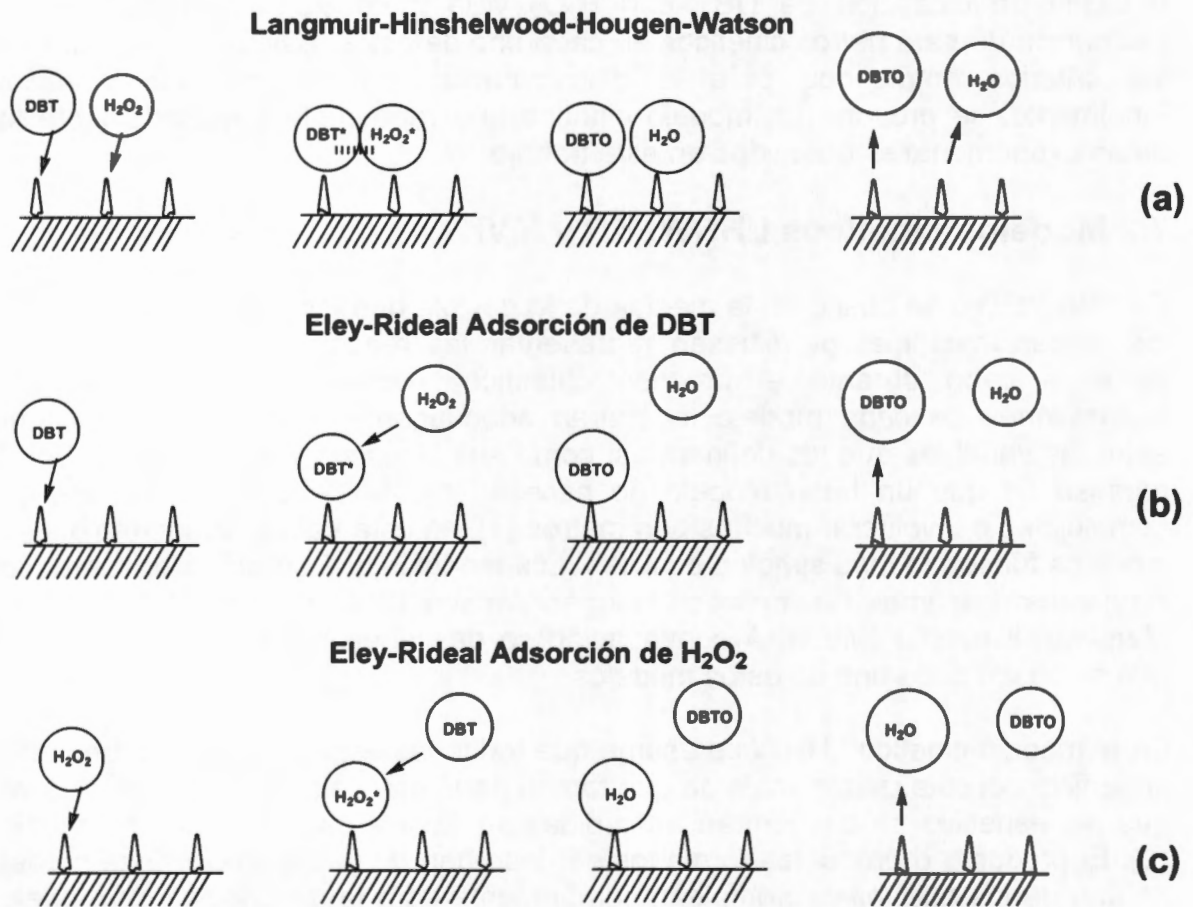
En este trabajo se buscó en la medida de lo posible que los modelos involucraran los mecanismos que permitiesen representar las reacciones químicas que se llevan a cabo durante el proceso catalítico. Asimismo, se trató que las suposiciones de cada modelo mostraran adecuadamente la relación existente entre las variables que los definen, así como sus alcances y restricciones. Con la premisa de que un buen modelo no necesariamente debe tener una elevada complejidad o involucrar muchos parámetros [1], en este trabajo se intentó que los modelos fuesen lo más simples posibles. Los modelos que se utilizaron fueron los siguientes: Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), Eley-Rideal (ER) y Mars-van Krevelen (MVK). A continuación se describen los fundamentos en los que se basan cada uno de estos modelos.

En el modelo cinético LHHW se asume que todas las especies se adsorben en la superficie del catalizador antes de que tomen parte en cualquier reacción. Una vez que las especies se encuentran adsorbidas se lleva a cabo la reacción química [2]. El producto o productos formados se desorben de la superficie. Este modelo es uno de los que más se emplean comúnmente para la descripción de modelos cinéticos de reacción en sistemas heterogéneos. En la Figura 7.1 (a) se puede observar un esquema de este modelo cinético para la reacción de oxidación de DBT con  $H_2O_2$ .

Por otra parte, en el modelo cinético ER sólo una de las especies se adsorbe en la superficie del catalizador. En el modelo ER la reacción química ocurre entre una especie adsorbida con otra especie que se encuentre en el medio de reacción (no adsorbida). Finalmente, el producto obtenido de esta reacción se desorbe de la

superficie catalítica. En la Figura 7.1 (b) y (c) se muestran las dos posibilidades para la oxidación de DBT con  $H_2O_2$ . En el caso (b), la molécula de DBT es la que exclusivamente se adsorbe en el sitio activo, mientras que en el caso (c), es la molécula de  $H_2O_2$  la que se adsorbe.

En la literatura es menos común encontrar reacciones que se ajusten a un modelo ER, en comparación con las que se encuentran para el modelo LHHW, sin embargo, hay algunos ejemplos que muestran su validez. Un ejemplo de la aplicación de este modelo es en la reacción entre el hidrógeno atómico en fase gas con una superficie saturada con hidrógeno atómico, donde el átomo de hidrógeno fuertemente activado (en forma de radical libre) reacciona fácilmente con uno de los átomos de hidrógeno adsorbidos y donde el hidrógeno molecular formado no se adsorbe fuertemente en la superficie del catalizador [2].



**Figura 7.1** Esquemas de los modelos cinéticos Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) y Eley-Rideal (ER)

Cabe mencionar que en el esquema de la Figura 7.1 se plantea la formación de dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO) a partir del DBT.

Otro tipo de mecanismo es el de MVK, en donde se propone que el óxido metálico sufre una reducción parcial (por pérdida del oxígeno) cuando se pone en contacto

el catalizador con el sustrato a oxidar. Posteriormente, el catalizador se reactiva nuevamente por la exposición del catalizador con oxígeno. Un mecanismo con estas características también se denomina Redox [3].

### 7.3 Estrategia para la construcción del modelo cinético

En la Figura 7.2 se esquematizan los pasos que se siguieron en este trabajo para la construcción del modelo cinético [4].

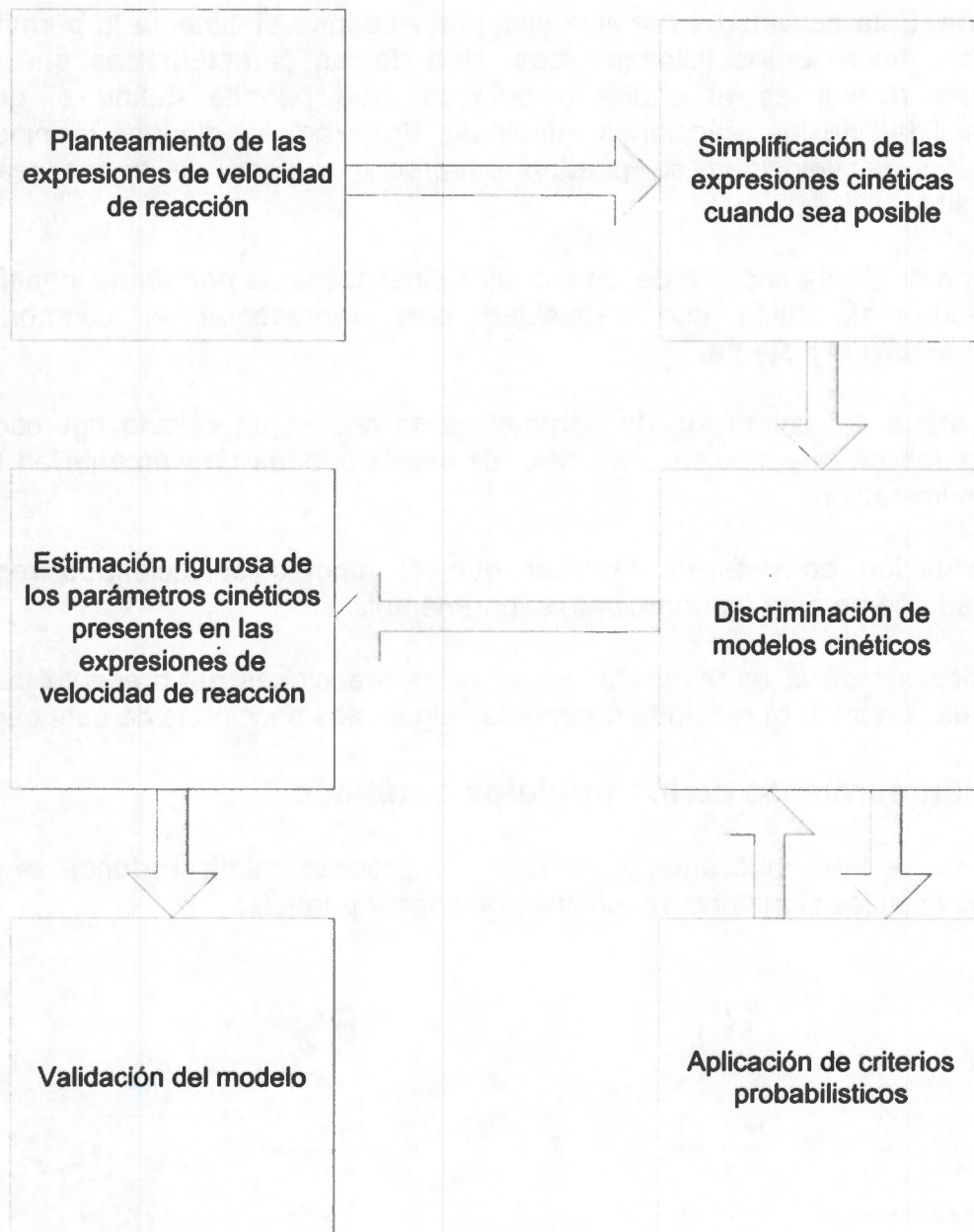


Figura 7.2 Estrategia para la construcción del modelo cinético

Las etapas mostradas en la Figura 7.2 están íntimamente relacionadas entre sí, debido a que se retroalimentan continuamente durante el proceso de construcción de modelos cinéticos.

La primera etapa consiste en el planteamiento de las expresiones de velocidad de reacción y para ello se recurre generalmente a las teorías descritas en la literatura especializada.

En la segunda etapa se intenta simplificar las expresiones de velocidad de reacción. Esta actividad se realiza siempre y cuando el sistema lo permita y con base en fundamentos fisicoquímicos. Una de las características que siempre conviene revisar es el equilibrio químico (que permite definir el grado de reversibilidad de las reacciones químicas). Por ejemplo, algunos términos de la expresión de velocidad se pueden despreciar cuando se tienen reacciones irreversibles.

La etapa de discriminación de los modelos cinéticos tiene por objeto identificar una ecuación matemática con capacidad para representar el comportamiento experimental del sistema.

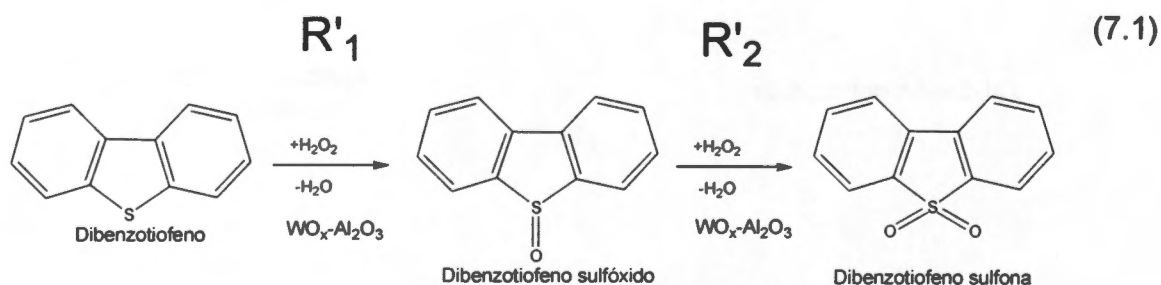
En la etapa de estimación de parámetros se realiza un cálculo riguroso de los parámetros de la ecuación o ecuaciones seleccionadas previamente en la etapa de discriminación.

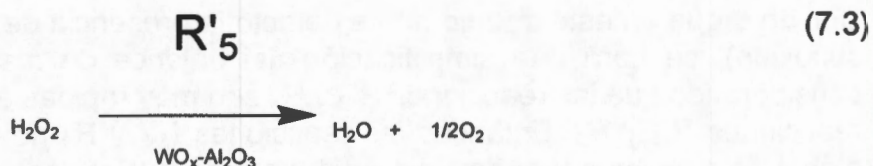
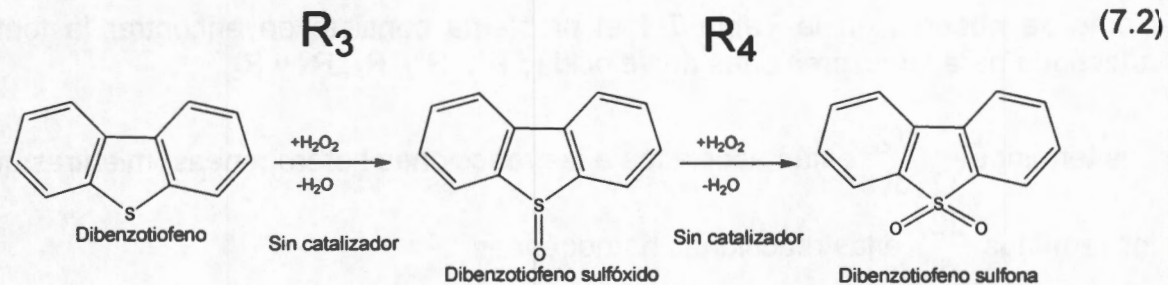
La validación consiste en verificar que el modelo seleccionado represente adecuadamente el comportamiento experimental.

La aplicación de la estrategia anterior en las reacciones del presente trabajo de investigación se verá reflejada durante las siguientes secciones de este capítulo.

## 7.4 Planteamiento de los modelos cinéticos

Como ya se mencionó anteriormente, en el proceso catalítico donde se oxida al DBT ocurren las siguientes reacciones en serie y paralelas:





En donde la obtención del DBTO se obtiene con las reacciones R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub>, mientras que el DBTO<sub>2</sub> con las reacciones R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub>. Cabe mencionar que a manera de notación, las letras R que designan a las reacciones heterogéneas llevarán un apóstrofe (v.g., R<sub>i</sub>).

Para la construcción del modelo cinético no se incluirá la reacción de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en reacciones sin catalizador, debido a que en este trabajo no se detectó una formación significativa de oxígeno bajo estas circunstancias.

Para el balance de materia por componente se toma en cuenta la estequiometría de las reacciones, así como la variación de concentración de reactivos y productos con respecto al tiempo; y considerando que el sistema de reacción es por lotes.

En la Tabla 7.1 se presentan las expresiones de velocidad de reacción para cada componente.

**Tabla 7.1**  
Balance de materia por componente para la reacción de oxidación de DBT

Compuesto	Ecuaciones de balance	No.
DBT	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{DBT}}{dt} + \frac{dC_{DBT}}{dt} = -R'_1 - R_3$	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} + \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = -R'_1 - R'_2 - R_3 - R_4 - R_5$	2
DBTO	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{DBTO}}{dt} + \frac{dC_{DBTO}}{dt} = R'_1 + R_3 = -R'_2 - R_4$	3
DBTO <sub>2</sub>	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{DBTO_2}}{dt} + \frac{dC_{DBTO_2}}{dt} = R'_2 + R_4$	4
H <sub>2</sub> O	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{H_2O}}{dt} + \frac{dC_{H_2O}}{dt} = R'_1 + R'_2 + R_3 + R_4 + R_5$	5
O <sub>2</sub>	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{O_2}}{dt} = \left( \frac{1}{2} \right) R_5$	6

Q representa la cantidad de catalizador utilizada en el volumen de reacción, en kg·m<sup>-3</sup>

Como se observa en la Tabla 7.1 el problema consiste en encontrar la forma adecuada para las expresiones de velocidad  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$ .

Los términos  $\frac{1}{Q} \frac{dC_i}{dt}$  están asociados a las reacciones heterogéneas, mientras que los términos  $\frac{dC_i}{dt}$  a las reacciones homogéneas.

Debido a que en este trabajo no se detectó la presencia de DBTO (dibenzotiofeno sulfóxido), se hará una simplificación del balance de materia de la Tabla 7.1, considerando que las reacciones  $R'_2$  y  $R_4$  son muy rápidas en comparación con las reacciones  $R'_1$  y  $R_3$ . Entonces las reacciones  $R'_2$  y  $R_4$  no controlaran el proceso global de oxidación y el dominio estará regido exclusivamente por las reacciones  $R'_1$ ,  $R_3$  y  $R_5$ . Adicionalmente, se postula que el aumento de la concentración de  $DBTO_2$  dependerá de las reacciones  $R'_1$  y  $R_3$ . Las consideraciones anteriores se pueden justificar por el hecho de que en la literatura se ha llegado a conclusiones similares [5-8]. La Tabla 7.2 muestra las ecuaciones de balance de materia simplificadas a resolver.

**Tabla 7.2**  
Ecuaciones de balance de materia simplificadas para la reacción de oxidación de DBT

Compuesto	Ecuaciones de balance	No.
DBT	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{DBT}}{dt} + \frac{dC_{DBT}}{dt} = -R'_1 - R_3$	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} + \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = -R'_1 - R_3 - R_5$	2
DBTO <sub>2</sub>	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{DBTO_2}}{dt} + \frac{dC_{DBTO_2}}{dt} = R'_1 + R_3$	3
H <sub>2</sub> O	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{H_2O}}{dt} + \frac{dC_{H_2O}}{dt} = R'_1 + R_3 + R_5$	4
O <sub>2</sub>	$\frac{1}{Q} \frac{dC_{O_2}}{dt} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} R_5$	5

Q representa la cantidad de catalizador utilizada en el volumen de reacción, en  $kg \cdot m^{-3}$

En este trabajo se utilizaron los modelos LHHW, ER y MVK para plantear la forma matemática de la expresión de velocidad  $R'_1$ .

Apoyados en los resultados reportados previamente en el capítulo VI y por lo publicado en la literatura [5, 8-12], se considerará que la reacción  $R_3$  asociada con la reacción homogénea del DBT es directamente proporcional a una constante cinética multiplicada por la variación de la concentración de DBT, es decir,  $R_3 \propto k_3 \cdot C_{DBT}$ .

Como se demostró en el capítulo anterior, la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $R_5$ ) fue de orden cero, por lo que se puede plantear entonces que  $R_5$  es directamente proporcional a una constante cinética, es decir,  $R_5 \propto k_5$ .

La Figura 7.3 muestra la velocidad de desaparición de DBT debido las reacciones heterogénea y homogénea.

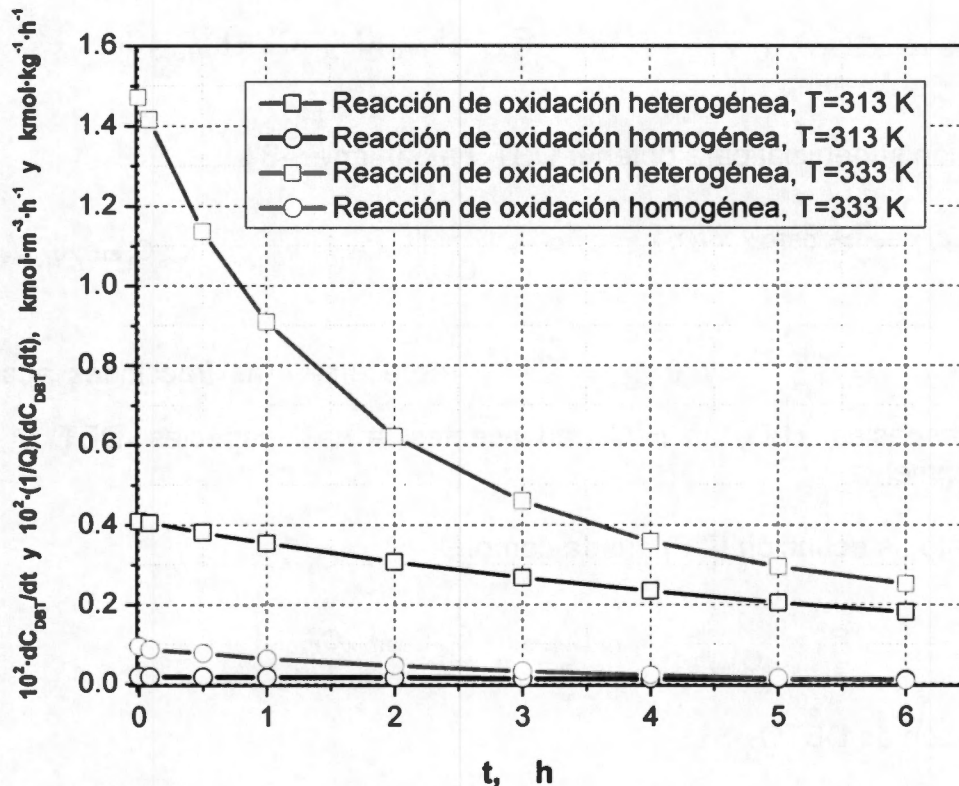


Figura 7.3 Comparación de la velocidad de desaparición de DBT en reacciones homogéneas y heterogéneas a dos temperaturas

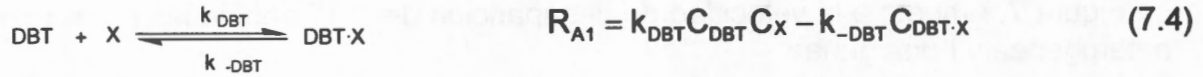
A continuación se describe el procedimiento utilizado para la construcción de los diferentes modelos cinéticos de la reacción  $R'_1$ .

Como ejemplo se considerará que la etapa controlante de la reacción global es la reacción superficial. Sin embargo, también se reportan las expresiones cinéticas que se pueden derivar cuando se asume que el control lo ejercen otras etapas (como la adsorción o la desorción).

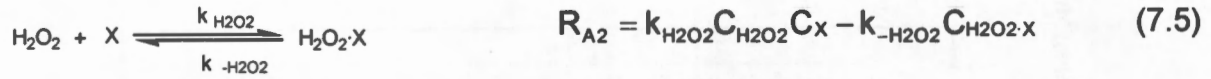
#### 7.4.1 Modelo LHHW

De acuerdo con el modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) y con base en pasos elementales de reacción, se pueden plantear las siguientes expresiones de velocidad:

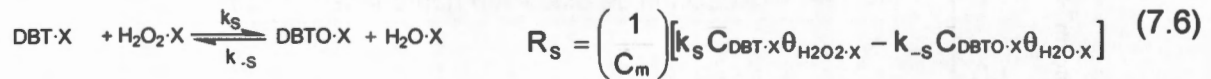
a) Adsorción de DBT



b) Adsorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



c) Reacción superficial para obtener DBTO a partir de DBT

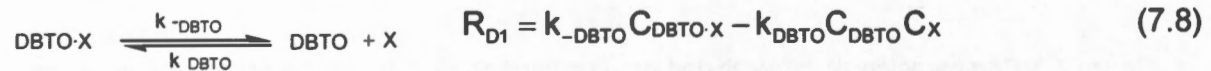


donde:  $\theta_{H_2O_2\cdot X} = \frac{C_{H_2O_2\cdot X}}{C_m}$  y  $\theta_{H_2O\cdot X} = \frac{C_{H_2O\cdot X}}{C_m}$  representan las fracciones adsorbidas de las especies H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, adyacentes a las especies DBT y DBTO, respectivamente.

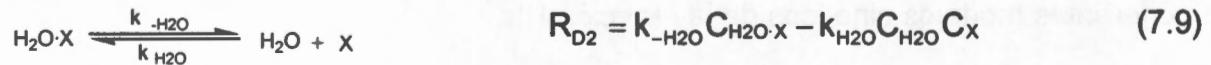
Por lo tanto, la ecuación (7.6) queda como:

$$R_S = \left( \frac{1}{C_m} \right) [k_S C_{DBT\cdot X} C_{H_2O_2\cdot X} - k_{-S} C_{DBTO\cdot X} C_{H_2O\cdot X}] \quad (7.7)$$

d) Desorción de DBTO<sub>2</sub>



e) Desorción de H<sub>2</sub>O



donde: C<sub>DBT·X</sub>, C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·X</sub>, C<sub>DBTO·X</sub> y C<sub>H<sub>2</sub>O·X</sub> corresponden a los valores de concentración de las especies intermediarias adsorbidas al equilibrio, C<sub>x</sub> representa la concentración de sitios vacantes y C<sub>m</sub> es la concentración de sitios totales.

Si se considera que la reacción superficial es la etapa controlante, entonces la velocidad de reacción global será igual a la velocidad de esta etapa. Las etapas de adsorción y desorción, relativamente más rápidas, se consideran en cuasi-equilibrio, por lo que las expresiones de velocidad (7.4), (7.5), (7.8) y (7.9) son iguales a cero, y las ecuaciones de equilibrio para DBT, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, DBTO y H<sub>2</sub>O se expresan como:



$$K_i = \frac{C_{i,x}}{C_i C_x} \quad (7.10)$$

donde el subíndice "i" representa a DBT, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, DBTO y H<sub>2</sub>O.

Sustituyendo la expresión de equilibrio (7.10) en la ecuación de velocidad controlante (7.7) se obtiene:

$$R_s = \frac{k_s}{C_m} \left[ K_{DBT} K_{H_2O_2} C_{DBT} C_{H_2O_2} C_x^2 - \frac{K_{DBTO} K_{H_2O}}{K_s} C_{DBTO} C_{H_2O} C_x^2 \right] \quad (7.11)$$

donde:  $K_s = k_s / k_{-s}$  se refiere a la constante de equilibrio de adsorción-desorción de DBT.

El balance de sitios totales ( $C_m$ ) tiene la siguiente forma:

$$C_m = C_x + C_{DBT \cdot x} + C_{H_2O_2 \cdot x} + C_{DBTO \cdot x} + C_{H_2O \cdot x} \quad (7.12)$$

Al combinar la ecuación (7.10) con la ecuación (7.12) se obtiene:

$$C_x = \frac{C_m}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K_{H_2O} C_{H_2O}} \quad (7.13)$$

Asimismo, la expresión de velocidad de reacción (dada en términos de las concentraciones de la fase líquida polar) se puede obtener cuando se sustituye la ecuación (7.13) en la ecuación (7.11).

$$R'_1 = R_s = \frac{k'_1 \left( K_{DBT} K_{H_2O_2} C_{DBT} C_{H_2O_2} - \frac{K_{DBTO} K_{H_2O}}{K'_1} C_{DBTO} C_{H_2O} \right)}{\left( 1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K_{H_2O} C_{H_2O} \right)^2} \quad (7.14)$$

donde:  $k'_1 = k_s C_m$ ,  $K'_1 = K_s$ ;  $k_1$  en unidades de  $\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $k_s$  en unidades de  $\text{h}^{-1}$  y  $C_m$  en unidades de  $\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $K_{DBT}$ ,  $K_{H_2O_2}$ ,  $K_{DBTO}$  y  $K_{H_2O}$  en unidades de  $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ ;  $K'_1$  y  $K_s$  adimensionales.

Asimismo, con un análisis similar al anterior se puede derivar las expresiones de velocidad para el caso en que las etapas de adsorción y desorción controlan al proceso global. A continuación se presentan los resultados finales.

Si la etapa de adsorción de DBT controla, entonces la expresión de velocidad resultante es:

$$R'_1 = R_{A1} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K_{H_2O} C_{H_2O}} \quad (7.15)$$

Si la etapa de adsorción de  $H_2O_2$  controla, entonces la expresión de velocidad resultante es:

$$R'_1 = R_{A2} = \frac{k_{H_2O_2} C_{H_2O_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K_{H_2O} C_{H_2O}} \quad (7.16)$$

Si la desorción de DBTO controla el proceso, entonces la expresión de velocidad resultante es:

$$R'_1 = R_{D1} = \frac{k_{-DBTO} K'_1 \left( \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}} - \frac{K_{DBTO} C_{DBTO}}{K'_1} \right)}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K'_1 \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}} + K_{H_2O} C_{H_2O}} \quad (7.17)$$

$$\text{donde: } K'_1 = \frac{K_S K_{DBT} K_{H_2O_2}}{K_{H_2O}}$$

Si la desorción de  $H_2O$  controla el proceso, entonces la expresión de velocidad resultante es:

$$R'_1 = R_{D2} = \frac{k_{-H_2O} K'_1 \left( \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{DBTO}} - \frac{K_{H_2O} C_{H_2O}}{K'_1} \right)}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K'_1 \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{DBTO}}} \quad (7.18)$$

$$\text{donde: } K'_1 = \frac{K_S K_{DBT} K_{H_2O_2}}{K_{DBTO}}$$

Se observa entonces que en este trabajo se derivaron cinco expresiones de velocidad para  $R'_1$  utilizando el modelo LHHW.

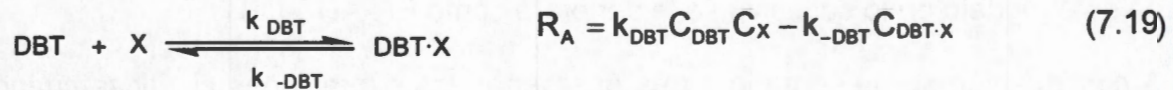
#### 7.4.2 Modelo ER

En el modelo Eley-Rideal (ER) se pueden presentar los siguientes casos: 1) La reacción ocurre entre el DBT adsorbido y el  $H_2O_2$  presente en la fase líquida polar, ver Figura 7.1 (b); 2) La reacción ocurre entre el  $H_2O_2$  adsorbido y el DBT en la fase líquida polar, ver Figura 7.1 (c).

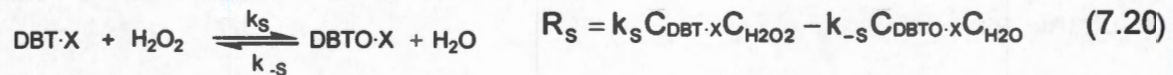
### 7.4.2.1 Modelo ER-ADS-DBT

Si se considera la primera opción (donde el DBT es el único compuesto que se adsorbe), entonces las expresiones de velocidad para cada paso elemental están dadas por:

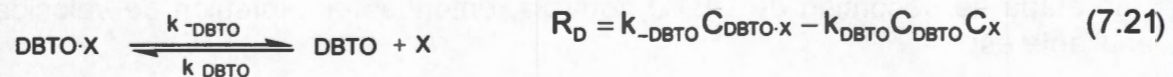
a) Adsorción de DBT



b) Reacción superficial



c) Desorción de DBTO



donde:  $C_{DBT\cdot X}$  y  $C_{DBTO\cdot X}$  corresponden a los valores de concentración de las especies intermediarias adsorbidas al equilibrio,  $C_X$  representa la concentración de sitios vacantes y  $C_m$  es la concentración de sitios totales.

Combinando la ecuación (7.10) con la (7.20) se obtiene la ecuación (7.22) en donde se considera que la reacción superficial controla el proceso.

$$R_S = k_S C_X \left( K_{DBT} C_{DBT} C_{\text{H}_2\text{O}_2} - \frac{K_{DBTO} C_{DBTO} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_S} \right) \quad (7.22)$$

En este caso el balance de sitios se expresa como:

$$C_m = C_X + C_{DBT\cdot X} + C_{DBTO\cdot X} \quad (7.23)$$

Al combinar la ecuación (7.10) con la (7.23) se obtiene:

$$C_X = \frac{C_m}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{DBTO} C_{DBTO}} \quad (7.24)$$

Al sustituir la ecuación (7.24) en la ecuación (7.22) se obtiene que:

$$R'_1 = R_s = \frac{k'_1 \left( K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2O_2} - \frac{K_{DBTO} C_{DBTO} C_{H_2O}}{K'_1} \right)}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{DBTO} C_{DBTO}} \quad (7.25)$$

donde:  $k'_1 = k_s C_m$  y  $K'_1 = K_s$ ;  $k'_1$  en unidades de  $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ ;  $K'_1$  es adimensional;  $K_{DBT}$ ,  $K_{DBTO}$  en unidades de  $m^3 \cdot kmol^{-1}$ . Con la finalidad de simplificar la descripción de este modelo en lo sucesivo se le denotará como ER-ADS-DBT.

A continuación se presenta la forma que tienen las expresiones cinéticas cuando se consideran las etapas de adsorción y desorción como etapas controlantes.

Si la etapa de adsorción de DBT controla, entonces la expresión de velocidad resultante es:

$$R'_1 = R_A = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBTO} C_{DBTO}} \quad (7.26)$$

Si la etapa de desorción de DBTO controla, entonces la expresión de velocidad resultante es:

$$R'_1 = R_D = \frac{k_{-DBTO} K'_1 \left( \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}} - \frac{K_{DBTO} C_{DBTO}}{K'_1} \right)}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + \frac{K'_1 C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}}} \quad (7.27)$$

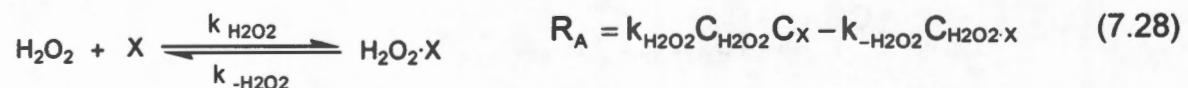
donde:  $K'_1 = K_s K_{DBT}$

En total hay tres expresiones de velocidad para  $R'_1$  con el modelo ER-ADS-DBT.

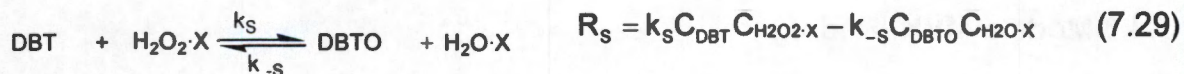
#### 7.4.2.2 Modelo ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ahora bien, si se considera la segunda opción del modelo ER, es decir, el caso en donde el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es la especie que se adsorbe y reacciona con el DBT presente en el medio, entonces los pasos elementales de reacción están dados por:

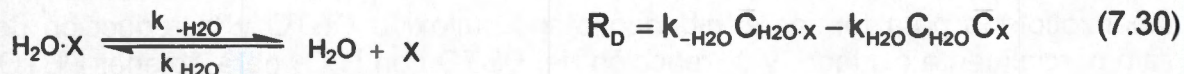
a) Adsorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



b) Reacción superficial



c) Desorción de H<sub>2</sub>O



Nuevamente, por analogía a la metodología descrita anteriormente se puede obtener la siguiente expresión de velocidad:

$$R'_1 = R_S = \frac{k'_1 \left( K_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} - \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{DBTO}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K'_1} \right)}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7.31)$$

donde:  $k'_1 = k_S C_m$  y  $K'_1 = K_S$ ;  $k_1$  en unidades de  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $K'_1$  es adimensional;  $K_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  en unidades de  $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ . A este modelo se le denotará como ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La forma de las expresiones cinéticas para los casos en donde se consideran las etapas de adsorción y desorción como las etapas controlantes se muestran a continuación.

Si la etapa de adsorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> controla, entonces la expresión de velocidad resultante es:

$$R'_1 = R_A = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7.32)$$

Si la etapa de desorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> controla, entonces la expresión de velocidad resultante es:

$$R'_1 = R_D = \frac{k_{-\text{H}_2\text{O}} K'_1 \left( \frac{C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{C_{\text{DBTO}}} - \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K'_1} \right)}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{K'_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{C_{\text{DBTO}}} \quad (7.33)$$

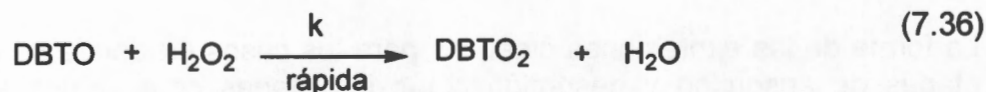
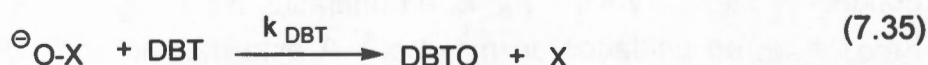
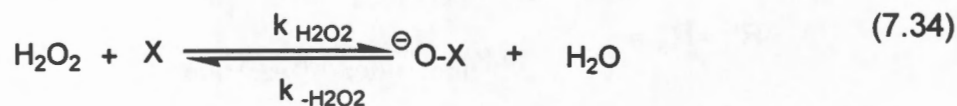
donde:  $K'_1 = K_S K_{\text{H}_2\text{O}_2}$

Nuevamente se observa que hay tres expresiones de velocidad para  $R'_1$  cuando se utiliza el modelo ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

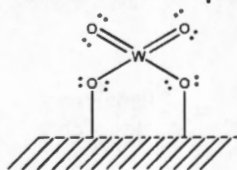
### 7.4.3 Modelo MVK (Redox)

En el modelo Mar van Krevelen (MVK) se asume que la reacción ocurre con los siguientes pasos elementales: 1) adsorción reversible del oxígeno por un mecanismo de disociación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para provocar una oxidación parcial en la superficie del catalizador; 2) reacción entre el sitio parcialmente oxidado y el dibenzotiofeno para formar el dibenzotiofeno sulfóxido DBTO y la reducción del sitio parcialmente oxidado; y 3) reacción del DBTO con  $\text{H}_2\text{O}_2$  para obtener  $\text{DBTO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Cabe mencionar que el paso "3" se considera intrínsecamente rápido con respecto a los pasos 1 a 3.

Las reacciones individuales para este mecanismo están dadas por las siguientes ecuaciones:



donde: X = sitio catalítico, en nuestro caso X podría ser el óxido de tungsteno en coordinación tetraédrica (ver sección 5.4 del capítulo V), es decir:



Las ecuaciones de velocidad de reacción que corresponden a las reacciones químicas (7.34), (7.35) y (7.36) son:

$$\frac{d\bar{C}_{\text{O-X}}}{dt} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{H}_2\text{O}_2} \bar{C}_{\text{X}} - k_{-\text{H}_2\text{O}_2} \bar{C}_{\text{O-X}} C_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{DBT}} \bar{C}_{\text{O-X}} C_{\text{DBT}} \quad (7.37)$$

y

$$\frac{dC_{\text{DBTO}}}{dt} = k_{\text{DBT}} \bar{C}_{\text{O-X}} C_{\text{DBT}} - k_{\text{DBTO}} C_{\text{DBTO}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (7.38)$$

Si se asume que se alcanza el estado estacionario durante la obtención de los complejos  $\ominus\text{O-X}$  y DBTO, entonces se cumple que:

$$\frac{d\bar{C}_{O-x}}{dt} = 0 \quad (7.39)$$

y

$$\frac{dC_{DBTO}}{dt} = 0 \quad (7.40)$$

A partir de las ecuaciones (7.37) y (7.39) se puede obtener una expresión explícita para  $\bar{C}_{O-x}$ .

$$\bar{C}_{O-x} = \frac{k_{H_2O_2} C_{H_2O_2} \bar{C}_x}{k_{-H_2O_2} C_{H_2O} + k_{DBT} C_{DBT}} \quad (7.41)$$

De igual manera de las ecuaciones (7.38) y (7.40) se obtiene la siguiente expresión para  $C_{DBTO}$ :

$$C_{DBTO} = \frac{k_{DBT} \bar{C}_{O-x} C_{DBT}}{k C_{H_2O_2}} \quad (7.42)$$

Sustituyendo la ecuación (7.41) en la ecuación (7.42) se obtiene:

$$C_{DBTO} = \frac{k_{DBT} k_{H_2O_2} C_{H_2O_2} C_{DBT} \bar{C}_x}{k C_{H_2O_2} (k_{-H_2O_2} C_{H_2O} + k_{DBT} C_{DBT})} \quad (7.43)$$

La velocidad de formación de  $DBTO_2$  está dada por la siguiente ecuación:

$$R = k C_{DBTO} C_{H_2O_2} \quad (7.44)$$

Sustituyendo  $C_{DBTO}$  de la ecuación (7.43) en la ecuación (7.44) finalmente se obtiene:

$$R'_1 = R = \frac{\left( k_{H_2O_2} k_{DBT} \bar{C}_x \right) C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O} + \frac{k_{DBT}}{k_{-H_2O_2}} C_{DBT}} \quad (7.45)$$

donde:  $K_{H_2O_2} k_{DBT} \bar{C}_x$  en  $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ ;  $k_{DBT}$  y  $k_{-H_2O_2}$  en  $kmol \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$

El mecanismo descrito anteriormente es análogo al mecanismo propuesto para la oxidación de ácido acético con oxígeno presentado por Smith y col. [13].

En resumen se derivaron un total de doce expresiones de velocidad, cinco corresponden al modelo LHHW, tres al modelo ER-ADS-DBT, tres al modelo ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y una al modelo MVK.

## 7.5 Simplificación de los modelos cinéticos

En este trabajo se utilizaron dos criterios para la simplificación de las expresiones de velocidad. En primer lugar se examinó el carácter reversible o irreversible de las reacciones R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, y en segundo lugar se analizó la influencia de los intermediarios formados sobre la velocidad de reacción. A continuación se describe en detalle como se simplificaron las expresiones de velocidad obtenidas anteriormente.

### 7.5.1 Simplificación de las expresiones de velocidad por consideraciones del equilibrio químico

Varias de las expresiones de velocidad derivadas anteriormente se pueden simplificar debido consideraciones del equilibrio químico. Se sabe que si el valor de la constante de equilibrio es muy elevado, las reacciones se pueden considerar como irreversibles.

En el apéndice H se muestra el desarrollo termodinámico realizado para estimar el valor de las constantes de equilibrio K'<sub>1</sub>, K'<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub> y K<sub>5</sub>, a diferentes temperaturas y que corresponden a las reacciones R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, respectivamente. La Tabla 7.3 presenta un resumen de los resultados obtenidos.

**Tabla 7.3**  
Valor de la constante de equilibrio para la reacción de oxidación de DBT (R'<sub>1</sub> y R<sub>3</sub>), oxidación de DBTO (R'<sub>2</sub> y R<sub>4</sub>) y descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (R<sub>5</sub>) a diferentes temperaturas

T (K)	ln K' <sub>1</sub> ó ln K <sub>3</sub>	ln K' <sub>2</sub> ó ln K <sub>4</sub>	ln K <sub>5</sub>
298	108.13	119.39	49.65
303	106.49	117.16	48.95
313	103.35	112.90	47.61
323	100.42	108.92	46.35
333	97.66	105.17	45.17
343	95.06	101.63	44.05

A partir de los valores de logaritmo natural, se observa que el valor de las constantes K'<sub>1</sub>, K'<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub> y K<sub>5</sub> es muy elevado, por lo que se pueden considerar a todas las reacciones irreversibles. Además estos resultados muestran que las reacciones de oxidación (formación de DBTO y DBTO<sub>2</sub>) son termodinámicamente favorecidas con respecto a la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En la Tabla 7.4 se muestran las expresiones de velocidad de los modelos LHHW, ER-ADS-DBT, ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y MVK para la reacción R'<sub>1</sub> antes y después de la simplificación por consideraciones del equilibrio químico. Cabe mencionar que en



algunos casos las expresiones de velocidad quedaron igual a la originales debido a que no contenían a la constante de equilibrio  $K'_1$ . Asimismo, para la simplificación se consideran despreciables los términos donde la constante  $K'_1$  esté dividiendo a las variables, y se consideran dominantes los términos donde la constante  $K'_1$  esté multiplicando a las variables.

**Tabla 7.4**  
Modelos cinéticos LHHW, ER-ADS-DBT, ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y MVK originales y simplificados

Modelo	No.	Expresión de velocidad original	Expresión de velocidad simplificada por consideraciones del equilibrio químico
LHHW	1	$R'_1 = R_{A1} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$	$R'_1 = R_{A1} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$
	2	$R'_1 = R_{A2} = \frac{k_{H_2O_2} C_{H_2O_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$	$R'_1 = R_{A2} = \frac{k_{H_2O_2} C_{H_2O_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$
	3	$R'_1 = R_s = \frac{k'_1 \left( K_{DBT} K_{H_2O_2} C_{DBT} C_{H_2O_2} - \frac{K_{DBTO} K_{H_2O} C_{DBTO} C_{H_2O}}{K'_1} \right)}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K_{H_2O} C_{H_2O})^2}$	$R'_1 = R_s = \frac{k'_1 (K_{DBT} K_{H_2O_2} C_{DBT} C_{H_2O_2})}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K_{H_2O} C_{H_2O})^2}$
	4	$R'_1 = R_{D1} = \frac{k_{-DBTO} K'_1 \left( \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}} - \frac{K_{DBTO} C_{DBTO}}{K'_1} \right)}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K'_1 \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$	$R'_1 = R_{D1} = k_{-DBTO}$
	5	$R'_1 = R_{D2} = \frac{k_{-H_2O} K'_1 \left( \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{DBTO}} - \frac{K_{H_2O} C_{H_2O}}{K'_1} \right)}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{DBTO} C_{DBTO} + K'_1 \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{DBTO}}}$	$R'_1 = R_{D2} = k_{-H_2O}$
ER-ADS-DBT	6	$R'_1 = R_A = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBTO} C_{DBTO}}$	$R'_1 = R_A = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBTO} C_{DBTO}}$
	7	$R'_1 = R_s = \frac{k'_1 \left( K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2O_2} - \frac{K_{DBTO} C_{DBTO} C_{H_2O}}{K'_1} \right)}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{DBTO} C_{DBTO}}$	$R'_1 = R_s = \frac{k'_1 (K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2O_2})}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{DBTO} C_{DBTO}}$
	8	$R'_1 = R_D = \frac{k_{-DBTO} K'_1 \left( \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}} - \frac{K_{DBTO} C_{DBTO}}{K'_1} \right)}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + \frac{K'_1 C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}}}$	$R'_1 = R_D = k_{-DBTO}$
ER-ADS-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	$R'_1 = R_A = \frac{k_{H_2O_2} C_{H_2O_2}}{1 + K_{H_2O} C_{H_2O}}$	$R'_1 = R_A = \frac{k_{H_2O_2} C_{H_2O_2}}{1 + K_{H_2O} C_{H_2O}}$
	10	$R'_1 = R_s = \frac{k'_1 \left( K_{H_2O_2} C_{DBT} C_{H_2O_2} - \frac{K_{H_2O} C_{DBTO} C_{H_2O}}{K'_1} \right)}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$	$R'_1 = R_s = \frac{k'_1 (K_{H_2O_2} C_{DBT} C_{H_2O_2})}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$
	11	$R'_1 = R_D = \frac{k_{-H_2O} K'_1 \left( \frac{C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{DBTO}} - \frac{K_{H_2O} C_{H_2O}}{K'_1} \right)}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + \frac{K'_1 C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{DBTO}}}$	$R'_1 = R_D = k_{-H_2O}$
MVK	12	$R'_1 = R = \frac{(K_{H_2O_2} k_{DBT} \bar{C}_x) C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O} + \frac{k_{DBT}}{k_{-H_2O_2}} C_{DBT}}$	$R'_1 = R = \frac{(K_{H_2O_2} k_{DBT} \bar{C}_x) C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O} + \frac{k_{DBT}}{k_{-H_2O_2}} C_{DBT}}$

### 7.5.2 Simplificación de las expresiones de velocidad debido a la cantidad de intermediario formado

Considerando que en este trabajo la concentración de DBTO ( $C_{DBTO}$ ) es prácticamente despreciable, se puede hacer una simplificación de algunas de las ecuaciones cinéticas descritas en la Tabla 7.4. En las Tablas 7.5 a 7.8 se muestran las expresiones de velocidad simplificadas para cada uno de los modelos cinéticos.

**Tabla 7.5**

Expresiones de velocidad derivadas a partir del modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) y simplificadas por consideraciones de la baja concentración del intermediario DBTO formado

No.	Etapa controlante de la reacción	Expresión de velocidad de reacción
1	Adsorción de DBT $\text{DBT} + \text{X} \xrightleftharpoons[k_{-DBT}]{k_{DBT}} \text{DBT} \cdot \text{X}$	$R'_1 = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$
2	Adsorción de $H_2O_2$ $H_2O_2 + \text{X} \xrightleftharpoons[k_{-H_2O_2}]{k_{H_2O_2}} H_2O_2 \cdot \text{X}$	$R'_1 = \frac{k_{H_2O_2} C_{H_2O_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$
3	Reacción superficial $\text{DBT} \cdot \text{X} + H_2O_2 \cdot \text{X} \xrightleftharpoons[k_{-s}]{k_s} \text{DBTO} \cdot \text{X} + H_2O \cdot \text{X}$	$R'_1 = \frac{k'_1 K_{DBT} K_{H_2O_2} (C_{DBT} C_{H_2O_2})}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{H_2O} C_{H_2O})^2}$
4	Desorción de DBTO $\text{DBTO} \cdot \text{X} \xrightleftharpoons[k_{DBTO}]{k_{-DBTO}} \text{DBTO} + \text{X}$	$R'_1 = k_{-DBTO}$
5	Desorción de $H_2O$ $H_2O \cdot \text{X} \xrightleftharpoons[k_{H_2O}]{k_{-H_2O}} H_2O + \text{X}$	$R'_1 = k_{-H_2O}$

**Tabla 7.6**

Expresiones de velocidad derivadas a partir del modelo de Eley-Rideal (ER-ADS-DBT) y simplificadas por consideraciones de la baja concentración del intermediario DBTO formado

No.	Etapa controlante de la reacción	Expresión de velocidad de reacción
6	Adsorción de DBT $\text{DBT} + \text{X} \xrightleftharpoons[k_{-DBT}]{k_{DBT}} \text{DBT} \cdot \text{X}$	$R'_1 = k_{DBT} C_{DBT}$
7	Reacción superficial $\text{DBT} \cdot \text{X} + H_2O_2 \xrightleftharpoons[k_{-s}]{k_s} \text{DBTO} \cdot \text{X} + H_2O$	$R'_1 = \frac{k'_1 K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2O_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}}$
8	Desorción de DBTO $\text{DBTO} \cdot \text{X} \xrightleftharpoons[k_{DBTO}]{k_{-DBTO}} \text{DBTO} + \text{X}$	$R'_1 = k_{-DBTO}$

Tabla 7.7

Expresiones de velocidad derivadas a partir del modelo de Eley-Rideal (ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

No.	Etapa controlante de la reacción	Expresión de velocidad de reacción
9	Adsorción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{X} \xrightleftharpoons[k_{-H_2O_2}]{k_{H_2O_2}} \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{X}$	$R'_1 = k_{H_2O_2} C_{H_2O_2}$
10	Reacción superficial $\text{DBT} + \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{X} \xrightleftharpoons[k_{-s}]{k_s} \text{DBTO} + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{X}$	$R'_1 = \frac{k'_1 K_{H_2O_2} C_{DBT} C_{H_2O_2}}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$
11	Desorción de H <sub>2</sub> O $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{X} \xrightleftharpoons[k_{H_2O}]{k_{-H_2O}} \text{H}_2\text{O} + \text{X}$	$R'_1 = k_{-H_2O}$

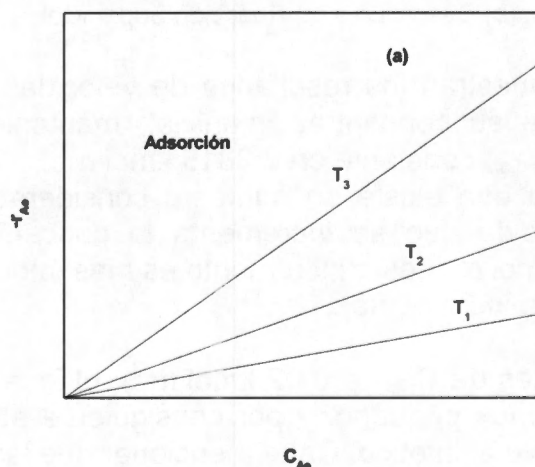
Tabla 7.8

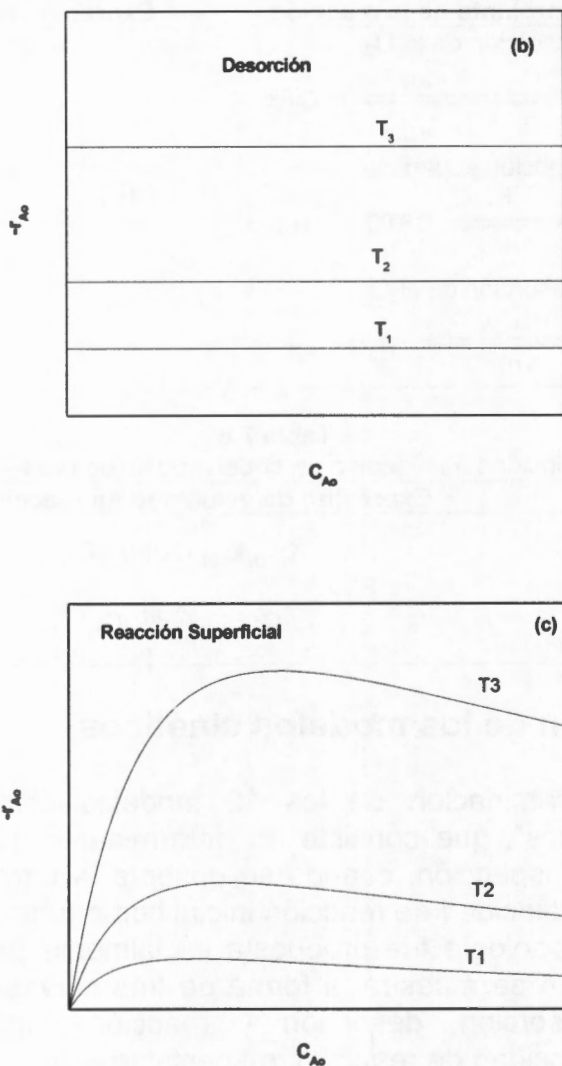
Expresiones de velocidad derivadas a partir del modelo de Mars-van Krevelen (MVK)

No.	Expresión de velocidad de reacción
12	$R'_1 = \frac{(K_{H_2O_2} k_{DBT} \bar{C}_x) C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O} + \frac{k_{DBT}}{k_{-H_2O_2}} C_{DBT}}$

### 7.6 Discriminación de los modelos cinéticos

Se realizó una discriminación de los 12 modelos utilizando el método de "parámetros intrínsecos", que consiste en determinar el paso controlante de la reacción por simple inspección, cuando se observa la forma de la curva que se genera al graficar la velocidad de reacción inicial como función de la concentración inicial [14], esta metodología fue propuesta inicialmente por Yang y Hougen en 1950. En la Figura 7.4 se muestra la forma de tres curvas diferentes, que están asociadas a la adsorción, desorción y reacción superficial como etapas controlantes de la velocidad de reacción, respectivamente.





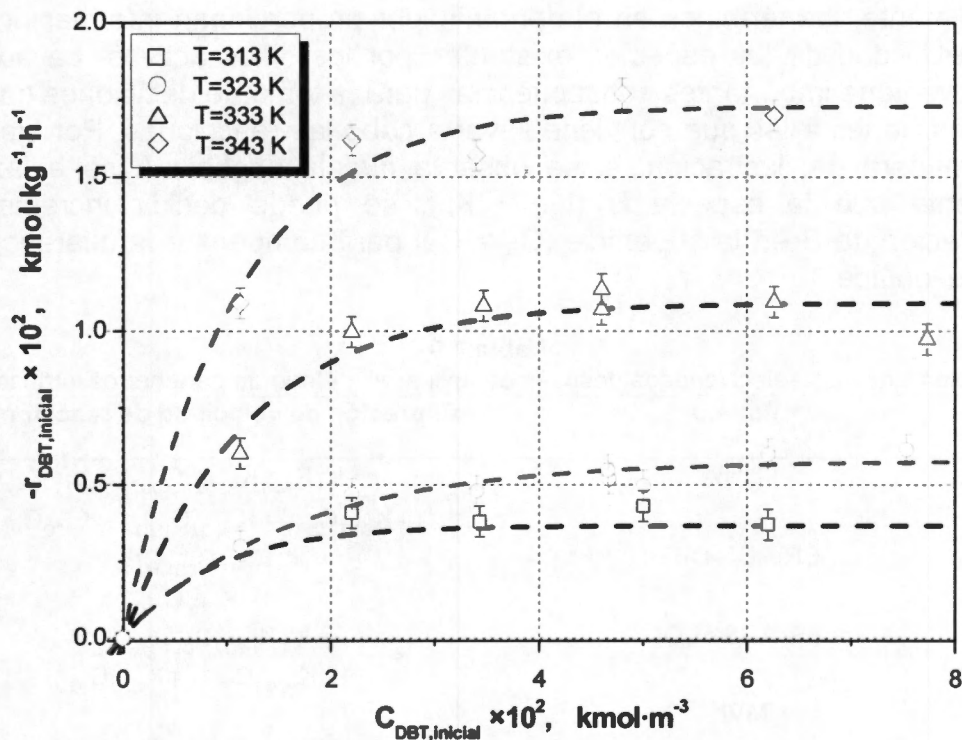
**Figura 7.4** Velocidad inicial vs concentración inicial para diferentes tipos de pasos controlantes de reacción. (a) Adsorción; (b) Desorción y (c) Reacción Superficial

En la Figura 7.5 se muestran los resultados de velocidad de reacción inicial de DBT como función de su concentración inicial, manteniendo la concentración inicial de  $H_2O_2$  ( $C_{H_2O_2, inicial}$ ) constante en  $2.2815 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La Figura 7.5 muestra que existe un aumento considerable de la velocidad de reacción inicial a medida que se incrementa la concentración de DBT en el intervalo de 0 a  $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  (este incremento es más importante a medida que la temperatura también se incrementa).

Posteriormente (después de  $C_{DBT} = 0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ), el incremento de la velocidad de reacción inicial es muy pequeño, y por consiguiente el perfil de velocidad de reacción inicial se vuelve asintótico. Cabe mencionar que las curvas trazadas en la

Figura 7.5 solo representan líneas de tendencia, las cuales se dibujaron solamente como referencia.



**Figura 7.5** Velocidad de reacción inicial como función de la variación de la concentración inicial de DBT. Condiciones de reacción:  $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $V_{GBL} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $C_{H_2O_2, inicial} = 2.2815 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

Por simple inspección se observa que solo los modelos representados por las ecuaciones cinéticas 3, 7, 10 y 12 de las Tablas 7.5 a 7.8 son adecuados para representar el comportamiento experimental mostrado en la Figura 7.5.

En este momento conviene realizar una breve discusión de las ecuaciones cinéticas seleccionadas con la metodología anterior, para ello se condensan en la Tabla 7.9 para tener una rápida comparación.

Todas las ecuaciones 1 a 4 de la Tabla 7.9 tienen el mismo término común en el numerador, es decir,  $C_{DBT}C_{H_2O_2}$ . Este término común multiplica a constantes de velocidad de reacción con diferentes arreglos, que sin embargo, finalmente representan un valor constante.

La diferencia más significativa entre los modelos está en el denominador de cada una de las diferentes expresiones de velocidad. Los términos que ahí se incluyen están directamente relacionados con los equilibrios de adsorción-desorción de las diferentes especies. Por ejemplo, si alguno de los términos  $K_i C_i$  es grande en

comparación con el resto, indica que esa especie en particular es fuertemente adsorbida por el catalizador y eventualmente puede disminuir la velocidad de reacción intrínseca.

Adicionalmente, los términos en el denominador proporcionan información útil de la competitividad de las especies existentes por los sitios activos. La adsorción competitiva tiene importantes consecuencias para la toma de decisiones en cuanto a las condiciones a las que conviene llevar a cabo las reacciones. Por ejemplo, y solo a manera de ilustración, si se observa que la especie A se enlaza más fuertemente que la especie B ( $K_A > K_B$ ), se puede decidir incrementar la concentración de B en la superficie ( $C_B > C_A$ ) para compensar la diferencia en la fuerza del enlace.

**Tabla 7.9**  
Modelos cinéticos seleccionados después de aplicar el método de parámetros intrínsecos

No.	Modelo	Expresión de velocidad de reacción
1	LHHW	$R'_1 = \frac{k'_1 K_{DBT} K_{H_2O_2} (C_{DBT} C_{H_2O_2})}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{H_2O} C_{H_2O})^2}$
2	ER-ADS-DBT	$R'_1 = \frac{k'_1 K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2O_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}}$
3	ER-ADS-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$R'_1 = \frac{k'_1 K_{H_2O_2} C_{DBT} C_{H_2O_2}}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$
4	MVK	$R'_1 = \frac{(K_{H_2O_2} k_{DBT} \bar{C}_x) C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O} + \frac{k_{DBT}}{k_{-H_2O_2}} C_{DBT}}$

Por otro lado, en la Figura 7.6 se muestra la variación de la velocidad de reacción inicial de DBT como función de la modificación de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> manteniendo la concentración de DBT constante en  $C_{DBT} = 0.046 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ .

De la información presentada en la Figura 7.6 se observa que existe un comportamiento lineal de la variación de la velocidad de reacción inicial como función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este comportamiento se mantiene a cualquier nivel de temperatura. Cabe mencionar que en este momento las curvas trazadas en la Figura 7.6 solo representan líneas de tendencia.

Por otro lado, en la Figura 7.7 se muestran los resultados de la variación de la velocidad de reacción inicial de transformación de DBT cuando se varió la concentración inicial de sulfona, manteniendo la concentración de DBT y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> constantes en  $0.0467$  y  $0.5176 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectivamente.

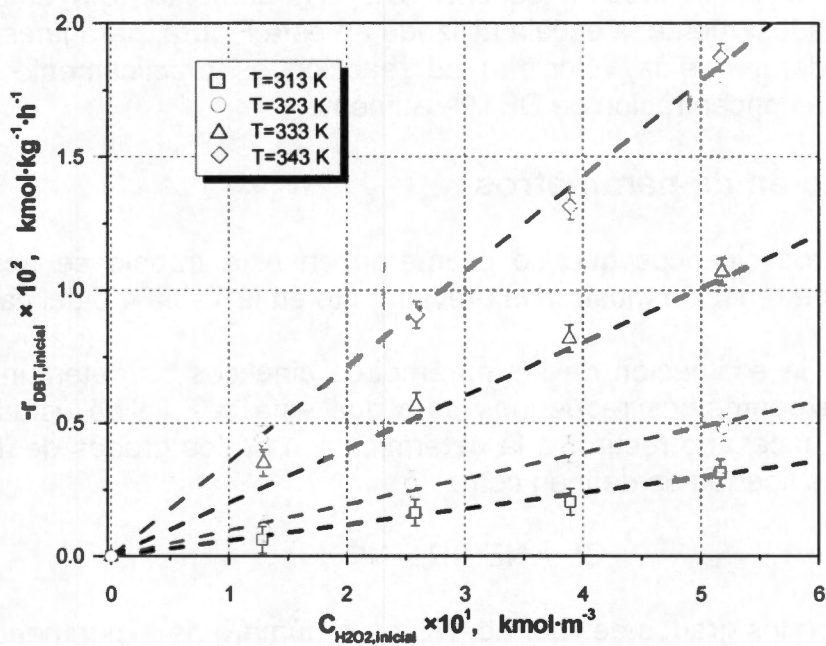


Figura 7.6 Velocidad de reacción inicial como función de la variación de la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condiciones de reacción:  $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $V_{\text{GBL}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $U = [0, 24] \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol DBT}$

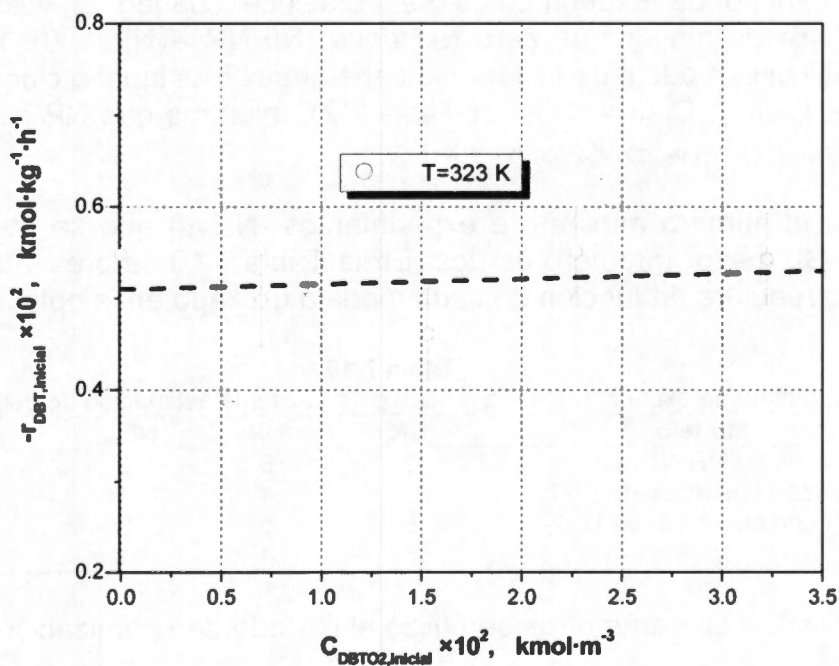


Figura 7.7 Velocidad de reacción iniciales como función de la variación de la concentración inicial de  $\text{DBTO}_2$ . Condiciones de reacción:  $V_{n-C16} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $V_{\text{GBL}} = 7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ,  $Q = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $C_{\text{DBT}, inicial} = 0.0467 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2, inicial} = 0.5176 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $T = 323 \text{ K}$

Se puede observar que la velocidad de reacción inicial disminuye ligeramente a medida que la concentración sulfona (DBTO<sub>2</sub>) aumenta. Sin embargo, si se observa cuidadosamente la escala utilizada en esta Figura, para fines prácticos se puede considerar que la velocidad de reacción es prácticamente constante a medida que la concentración de DBTO<sub>2</sub> aumenta.

## 7.7 Estimación de parámetros

Los parámetros cinéticos que se estimaron en este trabajo se acotaron a las condiciones de reacción mostradas previamente en la Tabla 4.5 del capítulo IV.

Para realizar la estimación de los parámetros cinéticos se determinó el número mínimo de experimentos requeridos para que esta sea válida estadísticamente. Para ello es necesario recurrir a la determinación de los grados de libertad (GL). Los grados de libertad se definen como:

$$GL = NE \cdot NR - NP \quad (7.46)$$

donde: GL son los grados de libertad, NE es el número de experimentos, NR es el número de respuestas, y NP es el número de parámetros. En este trabajo el número de respuestas se relaciona directamente con el número de concentraciones (reactivos y productos) utilizado durante la regresión numérica de los modelos propuestos.

El número mínimo de experimentos se establece cuando el valor GL de la ecuación (7.46) es mayor que cero (es decir,  $NE \cdot NR - NP > 0$ ). Por ejemplo, cuando se utiliza el modelo de LHHW, se tiene que NR es igual a cinco respuestas ( $C_{DBT}$ ,  $C_{H_2O_2}$ ,  $C_{DBTO_2}$ ,  $C_{H_2O}$  y  $C_{O_2}$ , ver Tabla 7.2), mientras que NP es igual a seis ( $k_1 \cdot K_{DBT} \cdot K_{H_2O_2}$ ,  $K_{DBT}$ ,  $K_{H_2O_2}$ ,  $K_{H_2O}$ ,  $k_3$  y  $k_5$ ).

Por lo tanto, el número mínimo de experimentos ( $NE_{min}$ ) que se necesitan para cumplir con GL mayor que cero es dos. En la Tabla 7.10 se presenta el valor de  $NE_{min}$  que se requiere en función de cada modelo utilizado en la optimización.

**Tabla 7.10**  
Número mínimo de experimentos requeridos para validar la estimación de parámetros

Modelo	NR	NP	$NE_{min}$	GL
LHHW	5	6	2	4
ER con adsorción de DBT	5	4	1	1
ER con adsorción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	5	2	5
MVK	5	4	1	1

Para la estimación de parámetros se utilizó el método de optimización Levenberg-Marquardt.

En las expresiones cinéticas descritas anteriormente en la sección 7.4 se observa que existe una relación explícita de la concentración (tanto de reactivos como de



productos) y los parámetros cinéticos con la velocidad de reacción, que matemáticamente se puede expresar como:

$$DC = f(C, K) \quad (7.47)$$

donde: **DC** = conjunto de velocidades de reacción, expresado en términos de las ecuaciones de balance por componente, es decir, por el conjunto de ecuaciones diferenciales (Tabla 7.2); **C** = conjunto de concentraciones experimentales de reactivos y productos; **K** = conjunto de parámetros cinéticos. El conjunto de parámetros **K** se determina mediante la regresión de distancia ortogonal.

Se define **C** = {C<sub>i</sub>} como el conjunto de concentraciones de la serie de datos obtenidos experimentalmente, con i=1...NE, donde NE es el número total de experimentos. En este trabajo se asume que los valores de DC<sub>i</sub> no tienen una funcionalidad lineal con los valores de C<sub>i</sub>. Asimismo, se asume que C<sub>i</sub> y DC<sub>i</sub> tienen asociados los errores δ<sub>i</sub> y ε<sub>i</sub>, respectivamente. Entonces el valor de DC<sub>i</sub> observado debe satisfacer la siguiente igualdad:

$$DC_i = f_i(C_i + \delta_i; K) - \varepsilon_i \quad i = 1, \dots, NE \quad (7.48)$$

El problema de regresión de distancia ortogonal explícito consiste en aproximar **K** cumpliendo que la suma de cuadrados de las "n" distancias ortogonales de la curva f(C; K) de los NE puntos experimentales tienda a un mínimo, que expresado matemáticamente [15] significa que:

$$S(K) = \sum_{h=1}^{NR} \sum_{k=1}^{NR} w^{hk} \sum_{i=1}^{NE} [DC_{ih} - DC_{ih}] [DC_{ik} - DC_{ik}] \rightarrow \text{Min} \quad (7.49)$$

donde: w<sup>hk</sup> son los factores de peso asociados a los errores de las variables dependientes, estos errores son los elementos de la inversa de la matriz de covarianza. NE representa el número de experimentos, NR es el número de respuestas y DC<sub>ih</sub> es el valor calculado con el modelo de la variable dependiente (conjunto de velocidades de reacción) para la h-ésima ó k-ésima respuesta del i-ésimo experimento.

Los factores de peso son una serie de valores de números no negativos que se utilizan para compensar la diferencia en la precisión de los valores DC<sub>i</sub>, o cuando hay observaciones que se deben eliminar del análisis. Matemáticamente, los factores de peso se pueden determinar a partir de:

$$w^{hk} = \frac{\sum_{h=1}^{NE} (DC_{kh})^{-1}}{\sum_{j=1}^{NR} \left( \sum_{h=1}^{NE} DC_{jh} \right)^{-1}} \quad (7.50)$$

Para lograr la minimización de la función objetivo expresada por la ecuación (7.49) en este trabajo se utilizó el método Levenberg-Marquardt [16], que es un método iterativo útil para resolver por mínimos cuadrados sistemas de n ecuaciones no lineales con m variables.

En este método se requiere aproximar por diferencias finitas la matriz Jacobiana en cada iteración. A su vez la matriz Jacobiana se utiliza para minimizar la suma de cuadrados en una región local del espacio de parámetros. La matriz Jacobiana [14] se define como:

$$J_i = \frac{\partial f_i(C_i; \mathbf{K})}{\partial K_i} \quad (7.51)$$

Para iniciar la optimización se debe proveer al algoritmo de suposiciones iniciales del vector de parámetros  $\mathbf{K}$ . En muchos casos, la suposición estándar  $\mathbf{K}^T = (1, \dots, 1)$  es adecuada, sin embargo, en otros casos el algoritmo solo converge si las suposiciones iniciales están cercanas a la solución.

En cada paso de iteración, el vector de parámetros  $\mathbf{K}$  es remplazado por el nuevo vector estimado  $\mathbf{K}^*$ . Para determinar  $\mathbf{K}^*$  se tiene que calcular el valor de las funciones  $f_i(\mathbf{K} + \mathbf{K}^*)$  por medio de su linearización:

$$f(\mathbf{K} + \mathbf{K}^*) \approx f(\mathbf{K}) + \mathbf{J}(\mathbf{K}^*) \quad (7.52)$$

En este trabajo se utilizó el valor de la t de student ( $t_c$ ) como una variable estadística que permite establecer la calidad del ajuste de parámetros (lo que se conoce comúnmente como t-test) [17].

Se sabe que cuando en la regresión el valor estimado de  $t_c$  excede el valor tabulado de " $t_c$ " con un 95 % de confiabilidad, entonces se dice que los parámetros calculados contribuyen efectivamente al modelo [18]. En el apéndice I se reproduce una Tabla de los valores de  $t_{0.95}$  como función de los grados de libertad (GL). Asimismo, el valor de  $t_c$  se calcula como:

$$t_c = \frac{K_i}{\left[ \sum_{h=1}^{NR} \sum_{k=1}^{NR} w^{hk} J_h^T J_k \right]_{i,i}^{-1}} \quad (7.53)$$

donde el subíndice "i,i" se refiere a los elementos i-ésimos del renglón y columna de la matriz representada por la expresión dentro del paréntesis rectangular.  $J_k$  es la matriz Jacobiana de la k-ésima respuesta, mientras que  $J_h^T$  es la matriz transpuesta de la h-ésima respuesta.

Otro parámetro que se utilizó para determinar la calidad del ajuste de parámetros fue el Intervalo de confianza (I.C.). El intervalo de confianza para cada parámetro  $K_i$  con el 95 % de confiabilidad se puede determinar a partir de la ecuación (7.54).

$$K_i - 1.96 \cdot \left[ \sum_{h=1}^{NR} \sum_{k=1}^{NR} w^{hk} J_h^T J_k \right]_{i,i}^{-1} < K_i < K_i + 1.96 \cdot \left[ \sum_{h=1}^{NR} \sum_{k=1}^{NR} w^{hk} J_h^T J_k \right]_{i,i}^{-1} \quad (7.54)$$

En la Tabla 7.11 se presentan los resultados de la optimización para los cuatro modelos que se consideraron después de hacer la discriminación por el método de parámetros intrínsecos descrito anteriormente.

De la Tabla 7.11 se puede observar que los parámetros estimados de los modelos LHHW, ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y MVK (con excepción de los parámetro cinéticos correspondientes a las reacciones R<sub>3</sub> y R<sub>5</sub>) tienen intervalos de confianza que superan ampliamente el valor de los parámetros mismos, esto quiere decir que los parámetros podrían tomar valores negativos, lo que a su vez carece de significado físico.

Asimismo, se observa que el valor de la t de student ( $t_c$ ) es muy pequeño en la mayoría de los parámetros (posteriormente se dará una explicación del significado que tiene que el valor de la t de student sea pequeño).

Por otro lado, se espera que el valor de los parámetro cinéticos  $k'_1 \cdot K_{DBT} \cdot K_{H_2O_2}$  (modelo LHHW),  $k'_1 \cdot K_{H_2O_2}$  (modelo ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y  $K_{H_2O_2} \cdot k_{DBT} \cdot C_x$  (modelo MVK) aumenten cuando la temperatura también aumente, y se observa que esto no ocurre así en todos los casos con los parámetros estimados de los modelos LHHW, ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y MVK.

En contraste, los valores del intervalo de confianza en el modelo ER-ADS-DBT son más pequeños que los valores de los parámetros (tanto cinéticos como de las constantes de adsorción). Asimismo, los valores de la t de student son al menos superiores a 1.7 (posteriormente se dará una explicación de la importancia de este hecho).

También se observa que el valor del parámetro cinético  $k'_1 \cdot K_{DBT}$  aumenta cuando aumenta la temperatura. Para el ajuste de parámetros se correlacionaron 4, 7, 8 y 5 experimentos a las temperaturas de 313, 323, 333 y 343 K, respectivamente (que representan un total de 24 reacciones químicas, ver Tablas J.1 a J.4 del apéndice J).

En la Tabla 7.12 se muestra el valor que le corresponde a GL y  $t_c$  (ver Tabla I.1 del apéndice I) de acuerdo con el número de experimentos correlacionados y con el tipo de modelo utilizado.

Tabla 7.11

Parámetros optimizados con el método Levenberg-Marquardt

Expresiones de velocidad de reacción

Modelo LHHW con reacción superficial como etapa controlante

$$R_1 = \frac{k_1 K_{DBT} K_{H_2O_2} (C_{DBT} C_{H_2O_2})}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{H_2O} C_{H_2O})^2}$$

$$R_3 = k_3 C_{DBT}$$

$$R_5 = k_5$$

Modelo ER con reacción superficial como etapa controlante, considerando que la reacción es entre el DBT adsorbido y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente en la fase líquida polar

$$R_1 = \frac{k_1 K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2O_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}}$$

$$R_3 = k_3 C_{DBT}$$

$$R_5 = k_5$$

Parámetros	K's	T = 313 K			T = 323 K		
		LC. 95 %	t <sub>c</sub>	K's	LC. 95 %	t <sub>c</sub>	
k <sub>1</sub> ·K <sub>DBT</sub> ·K <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	1.60	±868.99	2.7×10 <sup>-3</sup>	0.10	±16.43	1.1×10 <sup>-2</sup>	
K <sub>DBT</sub>	0.35	±1625.66	3.2×10 <sup>-4</sup>	6.04	±2394.63	4.9×10 <sup>-3</sup>	
K <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	0.05	±220.15	3.5×10 <sup>-4</sup>	4.50	±3419.93	2.6×10 <sup>-3</sup>	
K <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0.70	±197.22	5.3×10 <sup>-3</sup>	0.73	±416.13	3.4×10 <sup>-3</sup>	
k <sub>3</sub>	0.0085	±0.00155	1.2	0.0198	±0.0051	1.5	
k <sub>5</sub>	0.00106	±0.00035	5.9	0.000428	±0.00043	19.0	

Parámetros	K's	T = 333 K			T = 343 K		
		LC. 95 %	t <sub>c</sub>	K's	LC. 95 %	t <sub>c</sub>	
k <sub>1</sub> ·K <sub>DBT</sub> ·K <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	0.64	±0.87	1.4	1.41	±14.28	0.1	
K <sub>DBT</sub>	11.74	±87.65	0.3	16.84	±832.92	2.9×10 <sup>-2</sup>	
K <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	1.68	±25.94	0.1	2.98	±398.75	1.1×10 <sup>-2</sup>	
K <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0.17	±1.61	0.2	0.45	±43.58	1.5×10 <sup>-2</sup>	
k <sub>3</sub>	0.0425	±0.0051	3.2	0.0751	±0.0065	7.1	
k <sub>5</sub>	0.00206	±0.00073	5.5	0.05325	±0.00246	42.4	

Parámetros	K's	T = 313 K			T = 323 K		
		LC. 95 %	t <sub>c</sub>	K's	LC. 95 %	t <sub>c</sub>	
k <sub>1</sub> ·K <sub>DBT</sub>	1.04	±0.10	14.8	1.55	±0.13	23.1	
K <sub>DBT</sub>	133.6	±18.84	10.3	132.00	±14.51	17.8	
k <sub>3</sub>	0.0090	±0.0005	7.8	0.0203	±0.0010	5.4	
k <sub>5</sub>	0.00183	±0.00034	9.1	0.00370	±0.00041	14.9	

Parámetros	K's	T = 333 K			T = 343 K		
		LC. 95 %	t <sub>c</sub>	K's	LC. 95 %	t <sub>c</sub>	
k <sub>1</sub> ·K <sub>DBT</sub>	3.12	±0.24	24.7	5.44	±0.81	13.2	
K <sub>DBT</sub>	130.81	±13.85	18.5	129.98	±26.42	9.6	
k <sub>3</sub>	0.0436	±0.0074	8.4	0.0895	±0.0008	9.1	
k <sub>5</sub>	0.00719	±0.00090	19.0	0.01343	±0.00354	5.3	

(Tabla 7.11, continuación)

## Expresiones de velocidad de reacción

Expresiones de velocidad de reacción	Parámetros	K's	T = 313 K		K's	T = 323 K	
			I.C. 95 %	$t_c$		I.C. 95 %	$t_c$
Modelo ER con reacción superficial como etapa controlante, considerando que la reacción es entre el H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> adsorbido y el DBT presente en la fase líquida polar	$k_1 \cdot K_{H_2O_2}$	2.68	±165.67	$2.4 \times 10^{-2}$	0.15	±0.62	$4.7 \times 10^{-1}$
	$K_{H_2O_2}$	3.49	±474.43	$1.1 \times 10^{-2}$	2.47	±429.19	$1.1 \times 10^{-2}$
	$K_{H_2O}$	5.14	±410.47	$1.8 \times 10^{-2}$	0.39	±66.25	$1.1 \times 10^{-2}$
	$k_3$	0.0074	±10.14	$1.5 \times 10^{-1}$	0.0193	±15.42	$1.8 \times 10^{-1}$
	$k_5$	0.00170	±0.00036	9.1	0.00983	±0.00044	43.5
$R_1' = \frac{k_1 K_{H_2O_2} C_{DBT} C_{H_2O_2}}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{H_2O} C_{H_2O}}$ $R_3 = k_3 C_{DBT}$ $R_5 = k_5$	Parámetros	K's	T = 333 K I.C. 95 %	$t_c$	K's	T = 343 K I.C. 95 %	$t_c$
	$k_1 \cdot K_{H_2O_2}$	0.44	±0.42	2.0	1.01	±147.72	$9.8 \times 10^{-3}$
	$K_{H_2O_2}$	1.65	±9.51	0.3	1.46	±575.99	$3.6 \times 10^{-3}$
	$K_{H_2O}$	0.26	±1.40	0.4	0.24	±126.36	$2.7 \times 10^{-3}$
	$k_3$	0.0465	±14.78	1.5	0.0984	±12.4	0.8
$k_5$	0.00591	±0.00092	56.9	0.06520	±0.00229	55.9	
Modelo MVK	Parámetros	K's	T = 313 K I.C. 95 %	$t_c$	K's	T = 323 K I.C. 95 %	$t_c$
	$K_{H_2O_2} k_{DBT} \bar{C}_x$	2.41	±3.29	1.1	1.41	±1.03	2.7
	$k_{DBT/k-H_2O_2}$	309.86	±603.23	0.7	85.34	±108.41	1.5
	$k_3$	0.0089	±0.0051	1.5	0.0206	±0.0014	1.6
	$k_5$	0.00140	±0.00036	7.6	0.00340	±0.00046	14.8
$R_1' = \frac{(K_{H_2O_2} k_{DBT} \bar{C}_x) C_{DBT} C_{H_2O_2}}{C_{H_2O} + \frac{k_{DBT}}{k_{-H_2O_2}} C_{DBT}}$ $R_3 = k_3 C_{DBT}$ $R_5 = k_5$	Parámetros	K's	T = 333 K I.C. 95 %	$t_c$	K's	T = 343 K I.C. 95 %	$t_c$
	$K_{H_2O_2} k_{DBT} \bar{C}_x$	4.58	±3.13	2.9	10.46	±7.76	1.9
	$k_{DBT/k-H_2O_2}$	167.36	±171.22	1.9	237.74	±251.46	1.3
	$k_3$	0.0431	±0.0524	1.5	0.0884	±0.0041	1.5
	$k_5$	0.00891	±0.00092	18.9	0.00980	±0.00364	5.3

donde: I.C. 95 % = Intervalo de confianza. Para el modelo LHHW,  $k_1$  y  $k_5$  en  $\text{kmol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $K_{\text{DBT}}$ ,  $K_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,  $K_{\text{DBTO}_2}$  y  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  en  $\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$ ;  $k_3$  en  $\text{h}^{-1}$ . Para el modelo ER,  $k_1$  en  $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $k_5$  en  $\text{kmol}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $K_{\text{DBT}}$ ,  $K_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,  $K_{\text{DBTO}_2}$  y  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  en  $\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$ ;  $k_3$  en  $\text{h}^{-1}$ . Para el modelo MVK,  $K_{\text{H}_2\text{O}_2}k_{\text{DBT}}\bar{C}_x$  en  $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $k_{\text{DBT}}$ ,  $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,  $k_5$  en  $\text{kmol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $k_3$  en  $\text{h}^{-1}$ .

Tabla 7.12

Grados de libertad y t-student para cada modelo como función del número de experimentos

Modelo	T, K	NE	NR	NP	GL	$t_{0.95}$
LHHW	313	4	5	6	14	1.76
LHHW	323	7	5	6	29	1.70
LHHW	333	8	5	6	34	1.70
LHHW	343	5	5	6	19	1.73
ER	313	4	5	4	16	1.75
ER	323	7	5	4	31	1.70
ER	333	8	5	4	36	1.70
ER	343	5	5	4	21	1.72
MVK	313	4	5	3	17	1.74
MVK	323	7	5	3	32	1.70
MVK	333	8	5	3	37	1.70
MVK	343	5	5	3	22	1.72

Como se mencionó anteriormente, uno de los criterios para establecer que los parámetros ajustados son adecuados, es decir, contribuyen significativamente en el modelo, es cuando el valor de la t de student con el 95 % de confianza es mayor al tabulado. En este sentido, el único modelo que cumplió con este criterio en todos sus parámetros fue el modelo Eley-Rideal con reacción superficial entre el DBT adsorbido y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente en el medio de reacción.

Asimismo, se sabe que el parámetro a estimar tiene validez estadística cuando su intervalo de confianza es muy pequeño. En contraste, si el intervalo de confianza es muy grande, provoca que el parámetro estimado pueda tomar incluso valores negativos (lo que en nuestro caso carece de significado físico), esto representa un criterio valioso para establecer si el modelo que se intenta correlacionar es adecuado o no. Nuevamente el modelo ER-ADS-DBT fue el que tuvo los intervalos de confianza más pequeños.

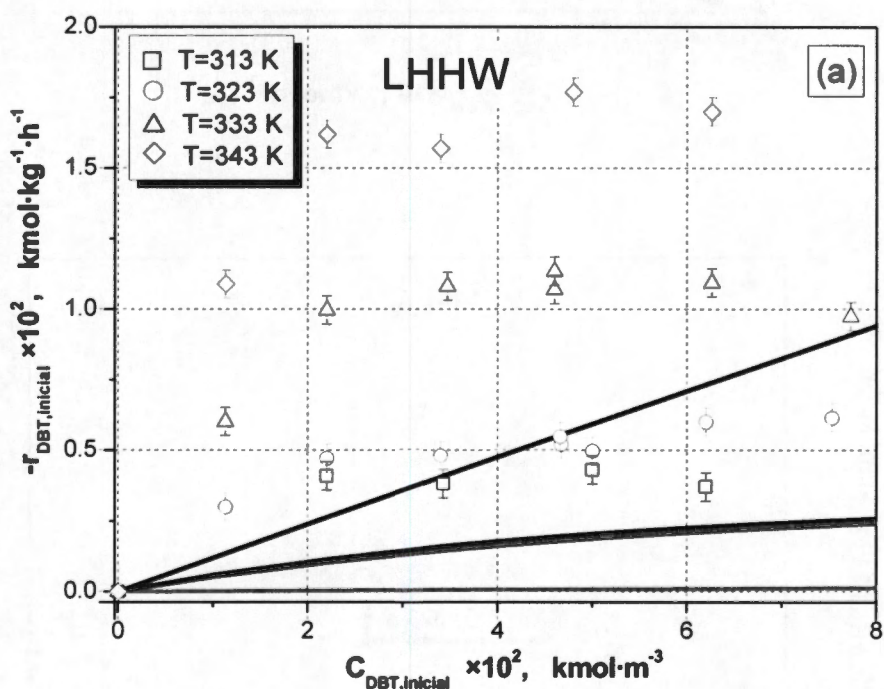
Otro criterio para la discriminación de los modelos lo establece la matriz de covarianza. De manera general, en la medida que los valores de la matriz de covarianza (excepto los valores de las celdas de la diagonal principal) estén más alejados de la unidad, se dice que los parámetros estimados contribuyen significativamente en el modelo propuesto. En el apéndice I se reportan los valores de la matriz de covarianza de cada uno de los modelos propuestos. Se observa que el modelo ER-ADS-DBT fue el que cumplió satisfactoriamente con este criterio.

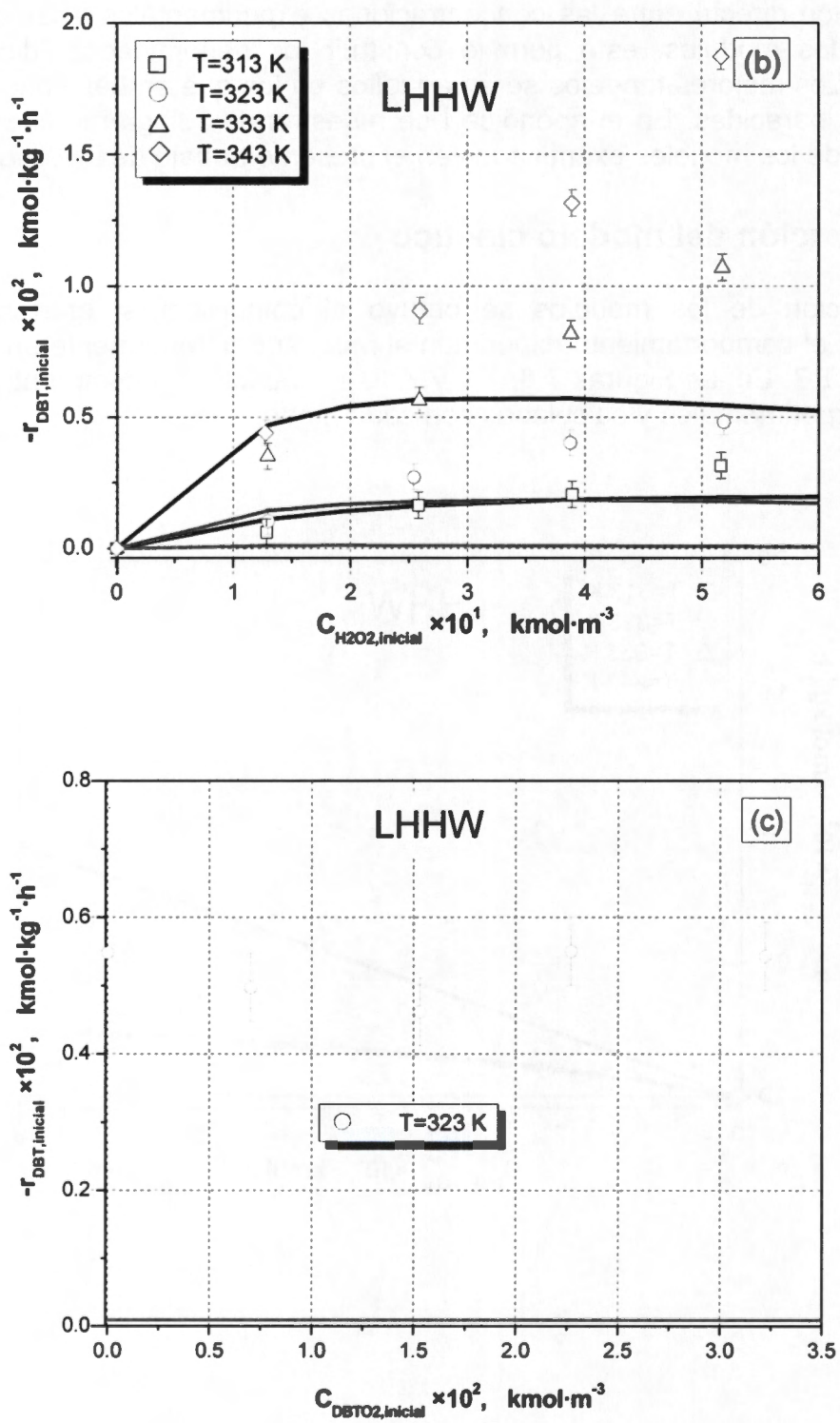
Por otro lado, las ecuaciones de balance presentadas anteriormente en la Tabla 7.2 se pueden integrar una vez que se conocen los parámetros de cada uno de los

modelos ajustados, y así derivar teóricamente la concentración de los reactivos y productos que participan en las reacciones químicas. Con ello se puede hacer una comparación directa entre las concentraciones experimentales y las derivadas a partir de los modelos, esto permite construir los denominados “diagramas de paridad”. Los mejores modelos serán aquellos en los que ambas concentraciones sean más parecidas. En el apéndice I se muestran los diagramas de paridad de cada uno de los modelos examinados en el presente trabajo de investigación.

### 7.8 Validación del modelo cinético

La validación de los modelos se obtuvo al comprobar si eran capaces de reproducir el comportamiento experimental mostrado anteriormente en las Figuras 7.5, 7.6 y 7.7. En las Figuras 7.8, 7.9 y 7.10 se muestra un comparativo entre los valores experimentales y calculados con cada modelo.

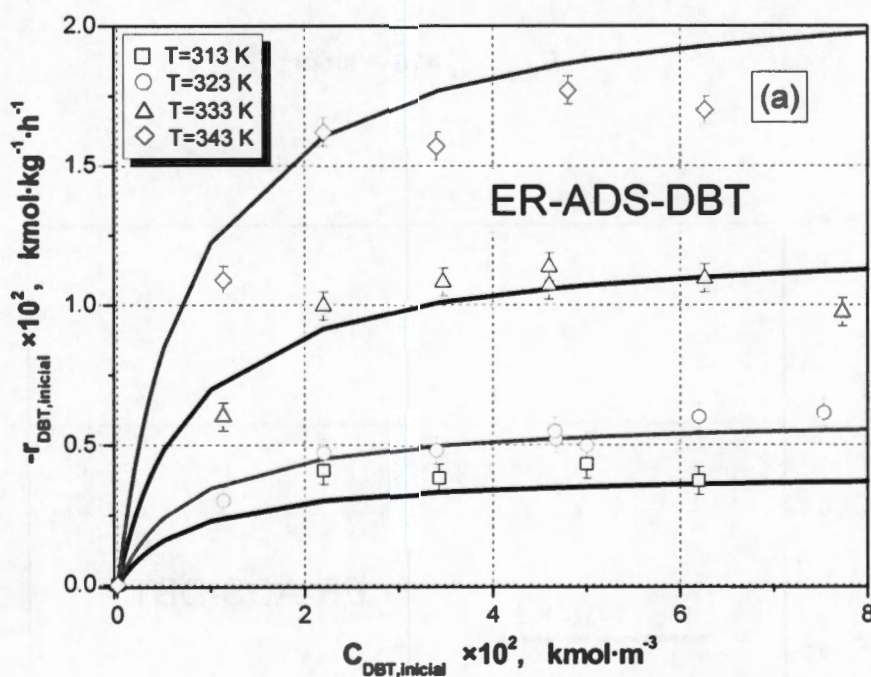


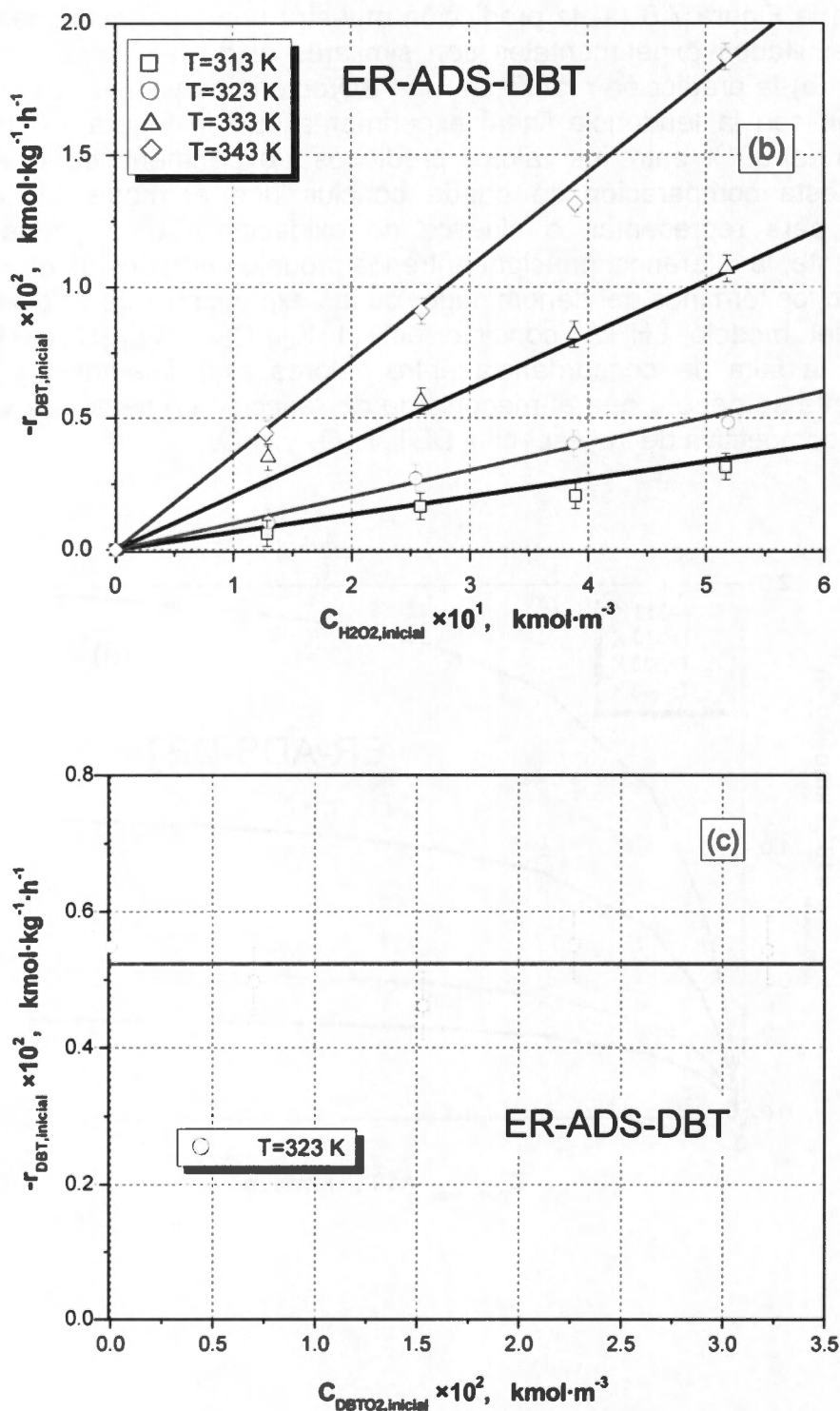


**Figura 7.8** Capacidad de predicción del modelo LHHW. Velocidad de reacción inicial como función de la concentración inicial de reactivos y productos. (a) Variación de la concentración inicial de DBT; (b) Variación de la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (c) Variación de la concentración inicial de DBTO<sub>2</sub>



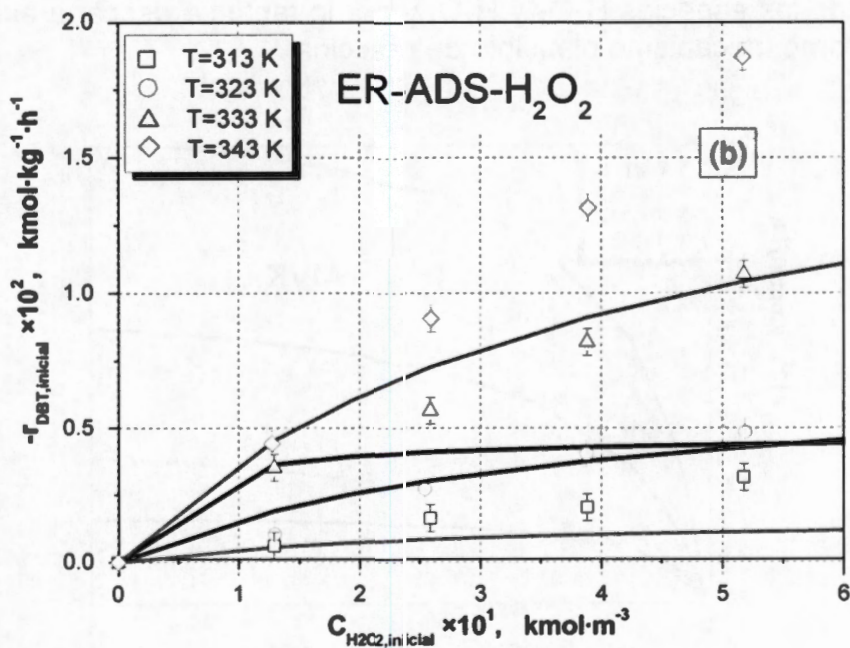
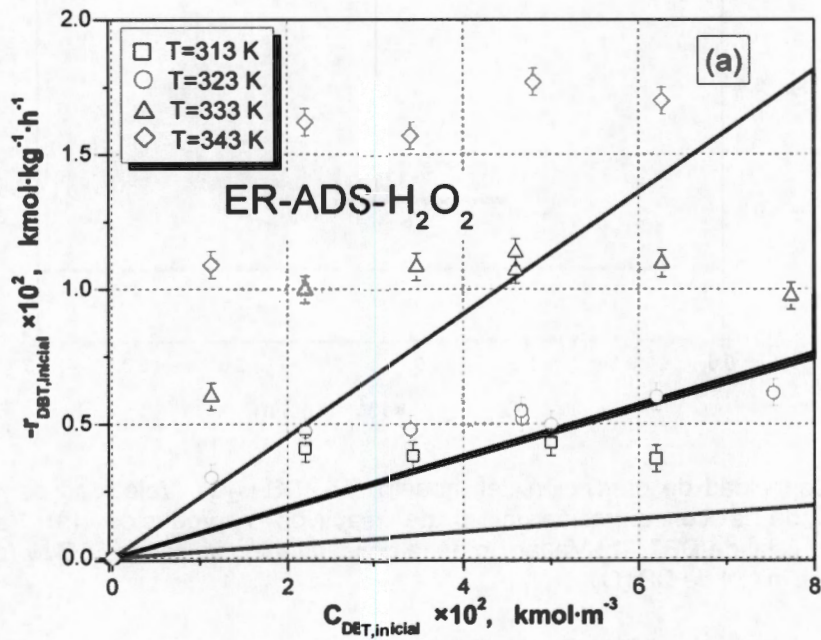
En este caso no se observó una buena concordancia entre los valores experimentales de velocidad de reacción inicial y los calculados con el modelo LHHW. En la Figura 7.8 (a) la predicción muestra una tendencia lineal, mientras que los resultados experimentales son similares al de la Figura 7.4 (c). En la Figura 7.8 (b) la predicción manifiesta una trayectoria curvilínea, sin embargo, no concuerdan con la tendencia lineal experimental. En la Figura 7.8 (c) hay una desviación del 90 % entre los valores predichos y experimentales. Por lo tanto, a partir de esta comparación se puede concluir que el modelo LHHW no es adecuado para representar la cinética de oxidación. Como ya se mencionó anteriormente, la diferencia principal entre los modelos propuestos en este trabajo consiste en los términos del denominador de las expresiones de velocidad, que en el caso del modelo LHHW consiste en:  $(1+K_{DBT}C_{DBT}+K_{H_2O_2}C_{H_2O_2}+K_{H_2O}C_{H_2O})^2$ . Entonces, la falta de concordancia entre valores experimentales y calculados posiblemente se debe a que el mecanismo de reacción no tiene que ver con una adsorción competitiva de las especies DBT,  $H_2O_2$  y  $H_2O$ .

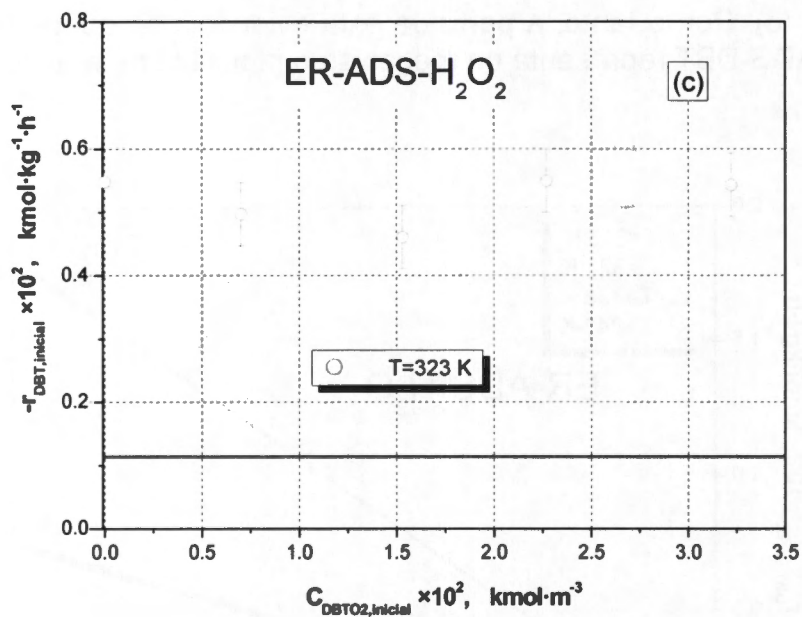




**Figura 7.9** Capacidad de predicción del modelo ER-ADS-DBT. Velocidad de reacción inicial como función de la concentración inicial de reactivos y productos. (a) Variación de la concentración inicial de DBT; (b) Variación de la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y (c) Variación de la concentración inicial de  $\text{DBTO}_2$

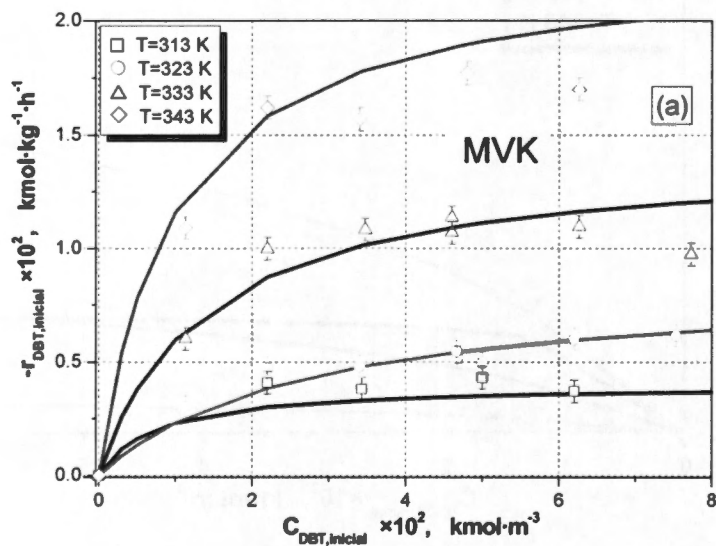
En este caso se puede hacer una validación satisfactoria ya que los valores calculados y experimentales tienen una muy buena concordancia en las Figuras 7.9 (a), (b) y (c). Por lo tanto, a partir de esta evidencia se puede postular que el modelo ER-ADS-DBT representa un mecanismo plausible de reacción.

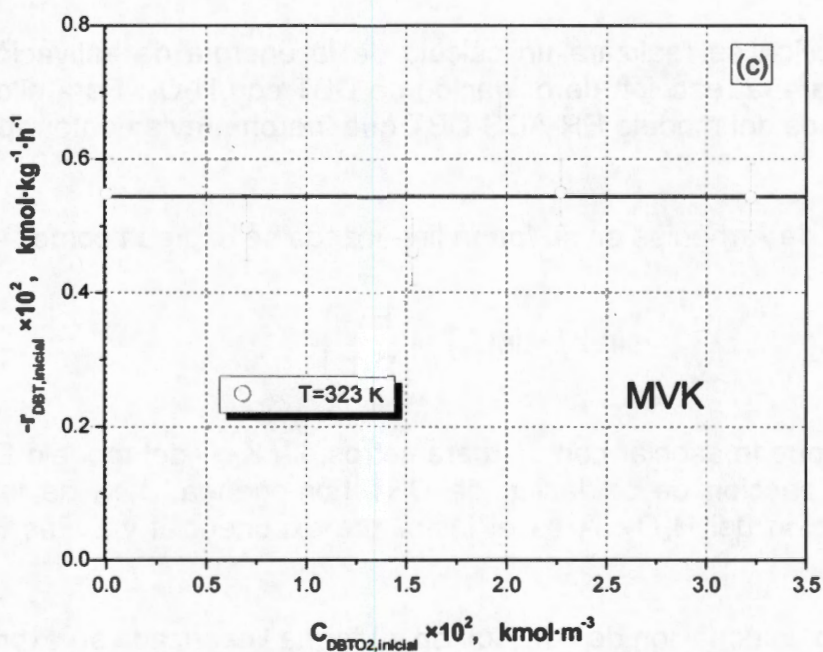
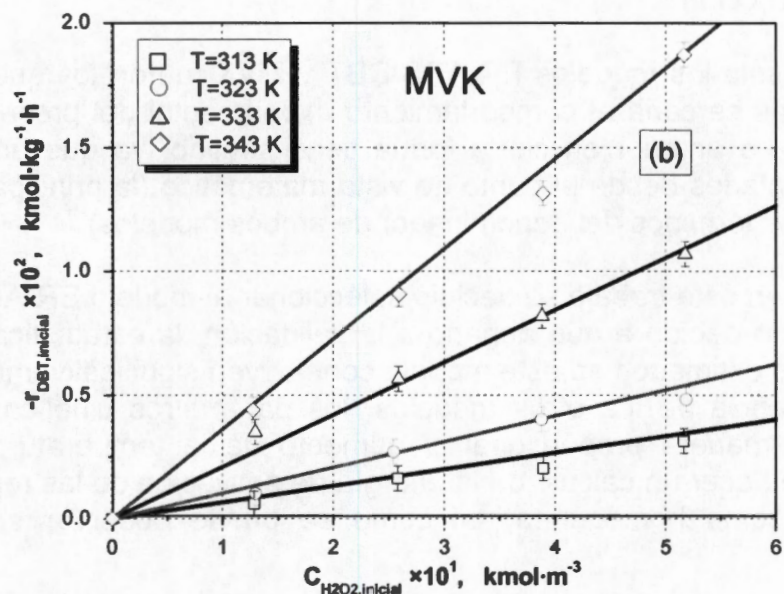




**Figura 7.10** Capacidad de predicción del modelo ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Velocidad de reacción inicial como función de la concentración inicial de reactivos y productos. (a) Variación de la concentración inicial de DBT; (b) Variación de la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (c) Variación de la concentración inicial de DBTO<sub>2</sub>

En el caso del modelo ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no se observa ninguna concordancia entre los valores experimentales y calculados. Este hecho permite que se pueda postular que el mecanismo de reacción no tiene que ver con la adsorción competitiva de las especies H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y por lo tanto se descarta al modelo ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como mecanismo plausible de reacción.





**Figura 7.11** Capacidad de predicción del modelo MVK. Velocidad de reacción inicial como función de la concentración inicial de reactivos y productos. (a) Variación de la concentración inicial de DBT; (b) Variación de la concentración inicial de  $H_2O_2$  y (c) Variación de la concentración inicial de  $DBTO_2$

En el caso del modelo MVK también se puede establecer una validación satisfactoria, ya que los valores calculados y experimentales tienen una muy buena concordancia en las Figuras 7.11 (a), (b) y (c). A partir de esta evidencia

también se puede postular que el modelo MVK representa un mecanismo plausible de reacción.

Resumiendo, solo los modelos ER-ADS-DBT y MVK fueron los que reprodujeron de manera más cercana el comportamiento experimental del presente trabajo de investigación. Lo anterior en cierta forma tiene sentido, ya que ambos modelos están emparentados desde el punto de vista matemático (la principal diferencia la representan los términos del denominador de ambos modelos).

Sin embargo, en este trabajo se decidió seleccionar al modelo ER-ADS-DBT como el más plausible debido a que aunado a la validación, la estadística muestra que los parámetros estimados en este modelo contribuyen significativamente al mismo, y que a diferencia de los otros modelos, los parámetros cinéticos  $k'_1 K_{DBT}$  y  $k_3$  aumentan de manera proporcional al aumento de la temperatura. Este último hecho permite hacer un cálculo de la energía de activación de las reacciones tanto heterogénea como homogénea, tal como se puede observar en la siguiente sección.

## 7.9 Energía de activación y factor pre-exponencial del modelo ER-ADS-DBT

En esta sección se realizará un cálculo de la energía de activación y calor de adsorción para la reacción de oxidación de DBT con  $H_2O_2$ . Para ello se utilizarán los parámetros del modelo ER-ADS-DBT que fueron previamente reportados en la Tabla 7.11

La ecuación de Arrhenius en su forma linearizada se expresa como:

$$\ln(k) = \ln(A) - \left( \frac{E_A}{R \cdot T} \right) \quad (7.55)$$

donde  $k$  se puede asociar con los parámetros:  $k'_1 \cdot K_{DBT}$  del modelo ER-ADS-DBT, ó  $k_3$  de la reacción de oxidación de DBT homogénea, ó  $k_5$  de la reacción de descomposición del  $H_2O_2$ ;  $A$  es el factor pre-exponencial y  $E_A$  es la energía de activación.

Por otro lado, la ecuación de van Hoff en su forma linearizada se expresa como:

$$\ln(K) = \ln(A') - \left( \frac{\Delta H}{R \cdot T} \right) \quad (7.56)$$

donde  $K$  se puede asociar con el parámetro  $K_{DBT}$  del modelo ER-ADS-DBT,  $\Delta H$  es la entalpía o calor de adsorción y  $A'$  es el factor pre-exponencial.

Se puede observar que matemáticamente la ecuación de Arrhenius y van Hoff son de la forma:

$$y = \ln(a) - \left( \frac{x}{R \cdot T} \right) \tag{7.57}$$

donde a y x son las constantes a determinar, mientras que "y" representa a:  $K_{DBT}$ ,  $k'_1 \cdot K_{DBT}$  del modelo ER-ADS-DBT,  $k_3$  de la reacción de oxidación de DBT homogénea y  $k_5$  de la reacción de descomposición de  $H_2O_2$ .

La ecuación (7.57) obedece a una relación lineal entre  $\ln(y)$  y  $1/T$  (con pendiente  $-x/R \cdot T$ ). Si  $(T_i, y_i)$  representan al i-ésimo punto experimental de n datos, los valores de a y  $x/R \cdot T$  se pueden determinar a partir del método de mínimos cuadrados mediante las ecuaciones (7.58) y (7.59).

$$-\frac{x}{R} = \frac{n \sum_{i=1}^n (\ln y_i)(1/T_i) - \left( \sum_{i=1}^n 1/T_i \right) \left( \sum_{i=1}^n \ln y_i \right)}{n \sum_{i=1}^n (1/T_i)^2 - \left( \sum_{i=1}^n 1/T_i \right)^2} \tag{7.58}$$

$$\ln a = \frac{\sum_{i=1}^n \ln y_i \sum_{i=1}^n (1/T_i)^2 - \left( \sum_{i=1}^n 1/T_i \right) \left( \sum_{i=1}^n (1/T_i)(\ln y_i) \right)}{\left( n \sum_{i=1}^n (1/T_i)^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^n 1/T_i \right)^2} \tag{7.59}$$

Los resultados del cálculo por mínimos cuadrados se muestran en la Tabla 7.13, donde se reporta el valor de la energía de activación ( $E_A$ ), calor de adsorción ( $\Delta H$ ) y factores pre-exponenciales A y A' para cada parámetro cinético.

**Tabla 7.13**  
Energía de activación ( $E_A$ ), calor de adsorción ( $\Delta H$ ) y factor pre-exponencial (A) para la constante cinética y constantes de adsorción

Constante	$-E_A/R$	$E_A,$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A)$
$k'_1 \cdot K_{DBT}$	-6066	50.4	19.3
$k_3$	-8220	68.3	21.6
$k_5$	-7134	59.3	16.5
	$-\Delta H/R$	$\Delta H,$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A')$
$K_{DBT}$	99	-0.8	4.6

Con  $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Se observa que el valor de la energía de activación de la constante cinética  $k_1 \cdot K_{DBT}$  esta dentro del orden esperado para una reacción catalítica en fase líquida.

Por otro lado, si bien es cierto que la velocidad de reacción aumenta con el incremento en la temperatura, se pone en evidencia que a medida que la temperatura aumenta disminuye ligeramente la fuerza de adsorción del DBT.

## 7.10 Comparación con resultados publicados recientemente en la literatura

En este punto conviene hacer una discusión acerca de los resultados que acaban de publicar Purkait y col. [19] recientemente. En ese trabajo se desarrolla un modelo cinético para la reacción de oxidación de fenil-metil-sulfuro con  $H_2O_2$ , utilizando un catalizador de tungsteno soportado en hidrotalcita. A este trabajo se le pueden realizar las siguientes críticas:

1. Tiene una carencia total de resultados experimentales originales. Purkait y col. [19] utilizan la información publicada previamente por Hulea y col. [20] para la construcción de su modelo cinético.
2. Parten de un número muy grande de modelos iniciales (121 en total), que posteriormente discriminan para quedarse solo con 11. Desde nuestro punto de vista, el número de modelos iniciales parece excesivo, y se cuestiona la justificación químico-mecanística que se utilizó para la construcción de cada uno de ellos.
3. El número de puntos experimentales es menor que el número de parámetros estimados.
4. La selección del mejor modelo se baso en considerar solamente aquel que tuviera valores positivos en todas las constantes cinéticas estimadas. Se cree que este criterio es muy pobre, ya que desde nuestro punto de vista es mejor considerar aspectos mecanísticos y estadísticos.

La diferencia principal entre el trabajo de Purkait y col. [19] y el que aquí se presenta, consiste en que estos autores no analizaron la contribución por parte de la reacción homogénea. Además, tanto el compuesto azufrado, catalizador y disolvente empleados fueron diferentes a los empleados en el presente trabajo de investigación.

## 7.11 Conclusiones

El modelo Eley-Rideal con reacción superficial entre el dibenzotiofeno adsorbido y el peróxido de hidrógeno presente en el medio fue el que reprodujo satisfactoriamente el perfil de concentración experimental. Lo anterior se verificó a



través de: i) los diagramas de velocidad inicial como función de la concentración inicial de los reactivos, ii) el valor del intervalo de confianza, iii) el valor de la  $t$  de student, iv) los valores de la matriz de covarianza y v) los diagramas de paridad.

## 7.12 Referencias

- [1] Aris, R., *Mathematical Modelling Techniques*, 1ª ed., Dover, New York, p. ¿?, **1994**.
- [2] Chorkendorff, I. y Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 1ª ed., John Wiley, Wiley-VCH, Alemania, p. 56, **2003**.
- [3] Vannice, M.A., *Catal. Today*, **123**, 18-22, **2007**.
- [4] González Velasco, J. R.; González Marcos, J.A.; González Marcos, M.P.; Gutiérrez Ortiz, J. I. y Gutiérrez Ortiz, M. A., *Cinética Química Aplicada*, 1ª ed., Editorial Síntesis, Madrid, p. 281-300, **1999**.
- [5] Bonde, S.E.; Chapados, D.; Gore, W.L.; Dolbear, G. y Skov, E., *NPRA*, AM-00-25, **2000**.
- [6] Cedeño-Caero, L.; Hernández, E.; Pedraza, F. y Murrieta, F., *Catal. Today*, **107-108**, 564-569, **2005**.
- [7] Cedeño-Caero, L.; Navarro, A. y Gutiérrez-Alejandre, A., *Catal. Today*, **116**, 562-568, **2006**.
- [8] Te, M.; Fairbridge, C. y Ring, Z., *Appl. Catal. A*, **219**, 267-280, **2001**.
- [9] Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W.; Ishihara, A.; Imai, T. y Kabe, T., *Energy Fuels*, **14**, 1232-1239, **2000**.
- [10] Komintarachat, C. y Trakarnpruk, W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1853-1856, **2006**.
- [11] Collins, F.M.; Lucy, A.R. y Sharp, C., *J. Mol. Catal.*, **117**, 397-403, **1997**.
- [12] Mondal, S.; Hangun-Balkir, Y.; Alexandrova, L.; Link, D.; Howard, B.; Zandhuis, P.; Cugini, A.; Horwitz, C.P. y Collins, T.J., *Catal. Today*, **116**, 554-561, **2006**.
- [13] Smith, J.M., *Chemical Engineering Kinetics*, 3ª ed., Mc Graw Hill, New York, p. 380, **1981**.
- [14] Froment, G. F. y Bischoff, K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2ª ed., John Wiley & Sons, New York, p. 88, 100, **1990**.
- [15] Boggs, P.T.; Byrd, R.H.; Rogers, J. E. y Schnabel, R. B. *User's Reference Guide for ODRPACK Version 2.01. Software for Weighted Orthogonal Distance Regression. Applied and Computational Mathematics Division*, **1992**.
- [16] Marquardt, D. W., *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431-441, **1963**.
- [17] Murray, S.; Schiller, J. y Srinivasan, R.A., *Probabilidad y Estadística (Serie Schaum)*, 2ª ed., Mc Graw Hill, Bogotá-Colombia, p. 402, **2004**.
- [18] Muñoz-Arroyo, J.A., *Hydroisomerization and Hydrocracking on Zeolites: Shape Selectivity and Kinetics in Liquid Phase*, tesis de doctorado, Universiteit Gent, Bélgica, p. 97, **2000**.
- [19] Dhir, S.; Uppaluri, R. y Purkait, M.K., *J. Hazard. Mater.*, **161**, 1360-1368, **2009**.
- [20] Hulea, V.; Maciucă, A.L.; Fajula, F. y Dumitriu E., *Appl. Catal. A*, **313(2)** 200-207, **2006**.

### Mecanismo de Reacción Propuesto

#### 8.1 Introducción

En esta última parte de la tesis se postulará un posible mecanismo de reacción con base en la evidencia experimental y trabajo publicado en la literatura especializada, lo que a su vez permitirá realizar una discusión de los aspectos químicos relevantes que ocurren durante la oxidación de DBT con  $H_2O_2$  en un sistema heterogéneo.

#### 8.2 Propuesta de mecanismo de reacción para la oxidación de DBT con $H_2O_2$ en presencia de un catalizador $WO_x$ -Soporte

Desde hace 50 años se ha estudiado la utilización de tungsteno (VI) y molibdeno (VI) para activar  $H_2O_2$ . Sin embargo, en la actualidad todavía se siguen realizando avances importantes para tratar de entender esta forma de activación. De hecho, en la literatura se ha considerado que el tungsteno o el molibdeno junto con el  $H_2O_2$  tienen comportamientos cercanos a las aplicaciones con perácidos orgánicos. La clave del éxito de este tipo de catalizadores es la formación de un intermediario peroxometálico (donde no es extraño que grupos peroxo suelen estar unidos entre si), estos intermediarios pueden actuar directamente en el sustrato ó por vía de la protonación para obtener especies M-O-O-H, donde M representa un centro metálico [1].

Tanto el molibdeno (Mo) como el tungsteno (W) trabajan de manera efectiva en sistemas acuosos, a diferencia de otros metales de transición que tienen poca afinidad por el  $H_2O$  o por el  $H_2O_2$ . En las reacciones de oxidación el sustrato puede coordinarse con el metal (v.g. en la oxidación de alcoholes por eliminación del hidruro) o puede no coordinarse (v.g. en reacciones epoxidación) [1]. Si el sustrato es hidrofóbico y además está disuelto en un medio no-polar (como es el caso del DBT disuelto en  $n-C_{16}$ ), entonces se pueden obtener sistemas multifásicos sólido-líquido-líquido, en donde la utilización de disolventes polares es de suma utilidad para facilitar el transporte de las especies que se desean oxidar.

Por medio de los análisis por espectroscopía Raman de los catalizadores  $WO_x$ - $ZrO_2$  y  $WO_x$ - $Al_2O_3$ , en este trabajo se pudo demostrar la presencia de peroxotungstatos superficiales de coordinación tetraédrica (W-O-O-H), así como

enlaces W=O con modo de vibración de estiramiento simétrico en la superficie de los catalizadores (ver capítulo V para mayor detalle).

Con la evidencia anterior es posible realizar una primera aproximación al posible mecanismo de reacción, que se puede representar por las siguientes reacciones:



donde HO-W-OOH representa una hidroperoxo especie, W(O<sub>2</sub>) una oxo especie y DBTO al dibenzotiofeno sulfóxido.

El ciclo representado por las ecuaciones (8.1) a (8.2) se repite y entonces se obtiene dibenzotiofeno sulfona (DBTO<sub>2</sub>) a partir de la oxidación del DBTO, que es representado químicamente por la ecuación (8.4).



La propuesta anterior del mecanismo de reacción se realizó con base en una analogía con el mecanismo propuesto por Wong y col., en 2006 [2] quienes estudiaron la reacción de bromidación del rojo de fenol en la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y un catalizador de tungsteno-circonia.

En este trabajo se dio mayor detalle a los pasos del mecanismo de reacción representado por las ecuaciones (8.1) a (8.4). Para ello, se recurrió a establecer una analogía con el mecanismo publicado por Bonde y col., [3] quienes utilizaron perácidos para llevar a cabo la oxidación de DBT (para mayores detalles ver capítulo III).

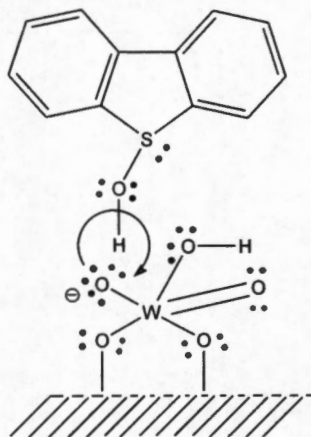
En el caso del presente trabajo de investigación se propone que existe la formación de hidroperoxo especies y peroxo especies (peroxotungstos, cuando el metal es tungsteno), que se caracterizan por ser compuestos intermediarios altamente oxidantes.

En la Tabla 8.1 se detalla cada paso de reacción propuesto.

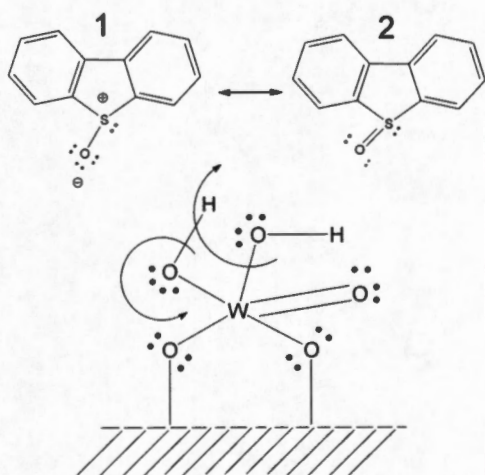
**Tabla 8.1**  
**Etapas del mecanismo de oxidación propuesto para la oxidación de DBT a DBTO<sub>2</sub> (caso de reacción que ocurre entre el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adsorbido y el DBT presente en el medio)**

Estructuras químicas	Descripción de los pasos de reacción
	<p>Paso 1. Ataque nucleofílico de los electrones libres del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre el tungsteno del catalizador con carga parcial positiva (<math>\delta^+</math>). La carga parcial positiva en el tungsteno se presenta por el desplazamiento de la densidad electrónica hacia los átomos de oxígeno cercanos al tungsteno, debido a su elevada electronegatividad. En este sentido el tungsteno actúa como un ácido de Lewis, mientras que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como una base de Lewis. En este paso sólo interviene un mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar la hidroperoxo especie.</p>
	<p>Paso 2. Rompimiento del enlace O-H de la hidroperoxo especie para liberar un protón. Formación de un nuevo enlace O-H entre el protón libre y el oxígeno con carga negativa (que se encuentra unido al metal del catalizador). La carga negativa del oxígeno se debe al par de electrones adicional obtenido durante la formación de la peroxo especie. Esta carga negativa provoca que en este caso el oxígeno se comporte como base de Lewis, mientras que el protón libre actúe como ácido de Lewis.</p>
	<p>Paso 3. Ataque nucleofílico de los electrones libres del átomo de azufre sobre el átomo de oxígeno (con carga parcial positiva) de la peroxo especie, lo que a su vez provoca la formación un nuevo enlace S-O-H. Para ello también se produce el rompimiento del enlace O-O de la peroxo especie, así como el desplazamiento del par de electrones en uno de los átomos de oxígeno que están unidos al tungsteno.</p>

(Tabla 8.1, continuación)



Paso 4. Rompimiento del enlace O-H que previamente se formó en la molécula de DBT para promover la formación de las estructuras resonantes del sulfóxido, y al mismo tiempo provocar la formación de un nuevo enlace O-H en el catalizador.



Paso 5. Desplazamiento de electrones en el enlace S-O de las estructuras resonantes del sulfóxido. Cabe mencionar que desde el punto de vista químico la estructura resonante número 2 es la más estable. En este paso también ocurre el rompimiento de los enlaces W-O y O-H en el catalizador para obtener un mol de agua y regresar al catalizador a la estructura que tenía originalmente antes de que comenzara la reacción química.

Los cinco pasos descritos anteriormente se vuelven a repetir para describir la formación de la sulfona. En la Figura 8.1 se muestran todos los pasos de manera detallada incluyendo los pasos necesarios para llegar a la correspondiente sulfona. Esto representará la postulación de una primera propuesta de mecanismo de reacción.

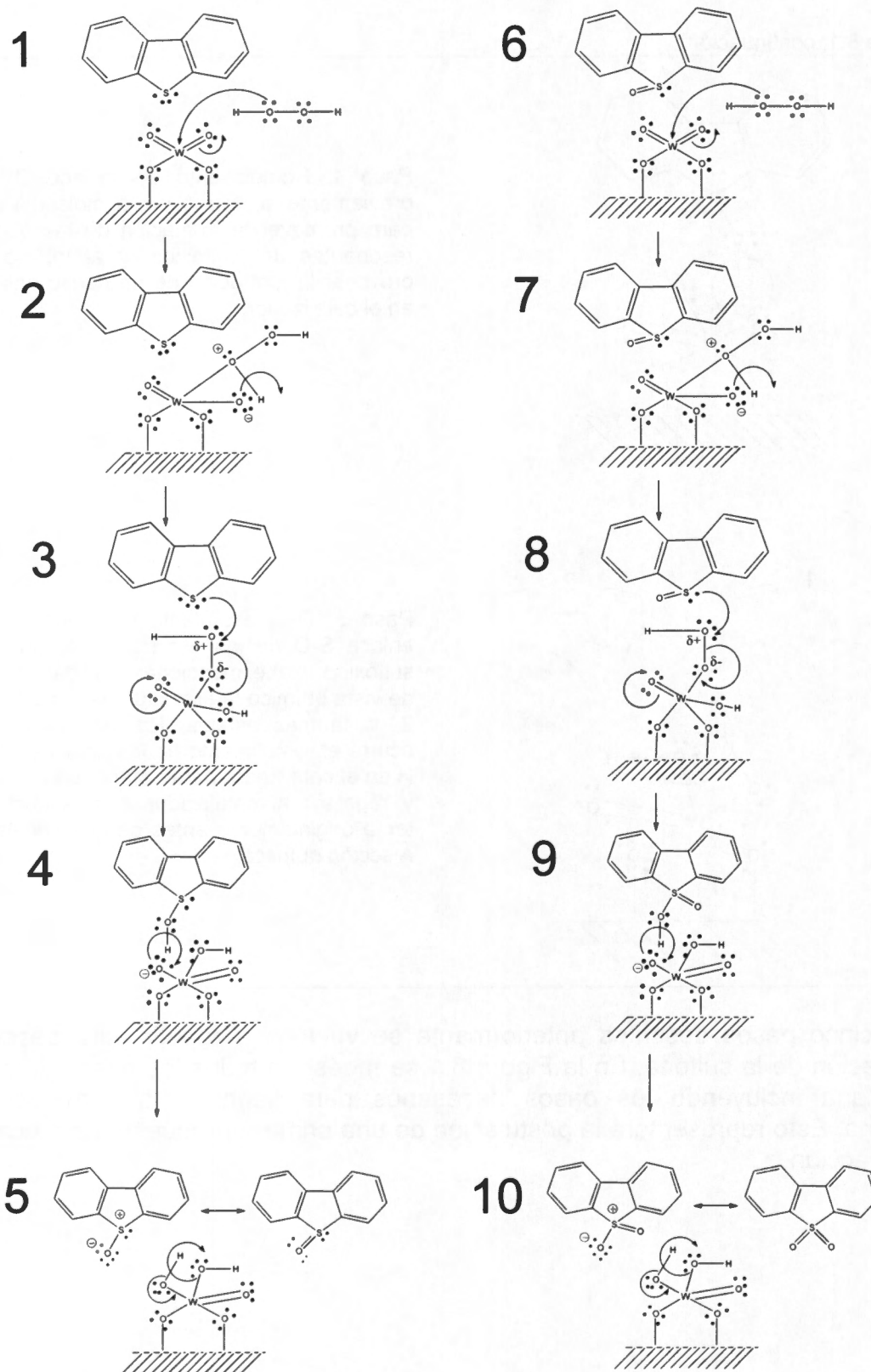


Figura 8.1 Mecanismo de reacción para la oxidación de DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la presencia de un catalizador heterogéneo. Propuesta No.1

En el mecanismo anterior intrínsecamente se está postulando que el ataque nucleofílico de los electrones libres de los átomos de oxígeno del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es más probable que el ataque nucleofílico de los electrones libres del átomo de azufre del DBT, la justificación de esta propuesta tiene que ver con aspectos geométricos, ya que los electrones libres en el  $\text{H}_2\text{O}_2$  tienen un menor impedimento estérico que los electrones libres del DBT.

Asimismo, también se está tomando en cuenta que es más fácil el transporte de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (desde el seno del fluido hasta la superficie del catalizador) que el transporte de la molécula de DBT. Este hecho se justifica observando el valor de sus respectivos coeficientes de difusión (ver apéndice K para mayores detalles). Además, el volumen del  $\text{H}_2\text{O}_2$  permite que su difusión intrapartícula sea más significativa que la difusión intrapartícula del DBT.

Aunque se sabe que un par de electrones libres de un átomo menos electronegativo está más disponible para ser donado que un par de electrones libres de un átomo más electronegativo, y que el átomo de oxígeno tiene una electronegatividad más alta que el átomo de azufre (3.44 y 2.58, respectivamente), como ya se explicó anteriormente, es el par de electrones del oxígeno el que ataca nucleofílicamente al tungsteno, debido a que posiblemente los aspectos geométricos y difusivos son los que en este caso tendrían mayor importancia.

Por otro lado, para la estructura que tiene el catalizador en los pasos 3 o 8, se está postulando que el ataque nucleofílico de los electrones libres del azufre sea sobre el oxígeno de la peroxoespecie que está más alejado del tungsteno. La justificación de este hecho tiene que ver con la carga parcial positiva que tiene este oxígeno. La formación de la carga parcial positiva se debe a efectos inductivos. Estos efectos inductivos se explican de la siguiente manera: en primer lugar el tungsteno tiene una deficiencia de electrones, esta deficiencia provoca que el tungsteno trate de atraer la densidad electrónica disponible a su centro, la densidad electrónica que trata de obtener preferencialmente es la del átomo de oxígeno más próximo de la peroxoespecie. A su vez, este átomo de oxígeno trata de restablecer su descompensación atrayendo la densidad electrónica del otro átomo de oxígeno vecino, provocando así la formación de las cargas parciales negativa y positiva en los átomos de oxígeno.

Aunque el mecanismo anterior es plausible desde el punto de vista químico, se puede relacionar íntimamente con el modelo cinético Eley-Rideal con reacción superficial entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorbido y el DBT presente en el medio, y que quedó descartado de acuerdo con los resultados cinéticos mostrados en el capítulo anterior. Por ello, a continuación se plantea un mecanismo más apegado con el modelo cinético que se consideró más adecuado en función de las conclusiones a las que se llegaron en este trabajo de investigación, y que fue el modelo Eley-Rideal con reacción superficial entre el DBT adsorbido y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente en la fase polar (ER-ADS-DBT). Esto representará una segunda propuesta de mecanismo de reacción y que se puede ver en detalle en la Figura 8.2.

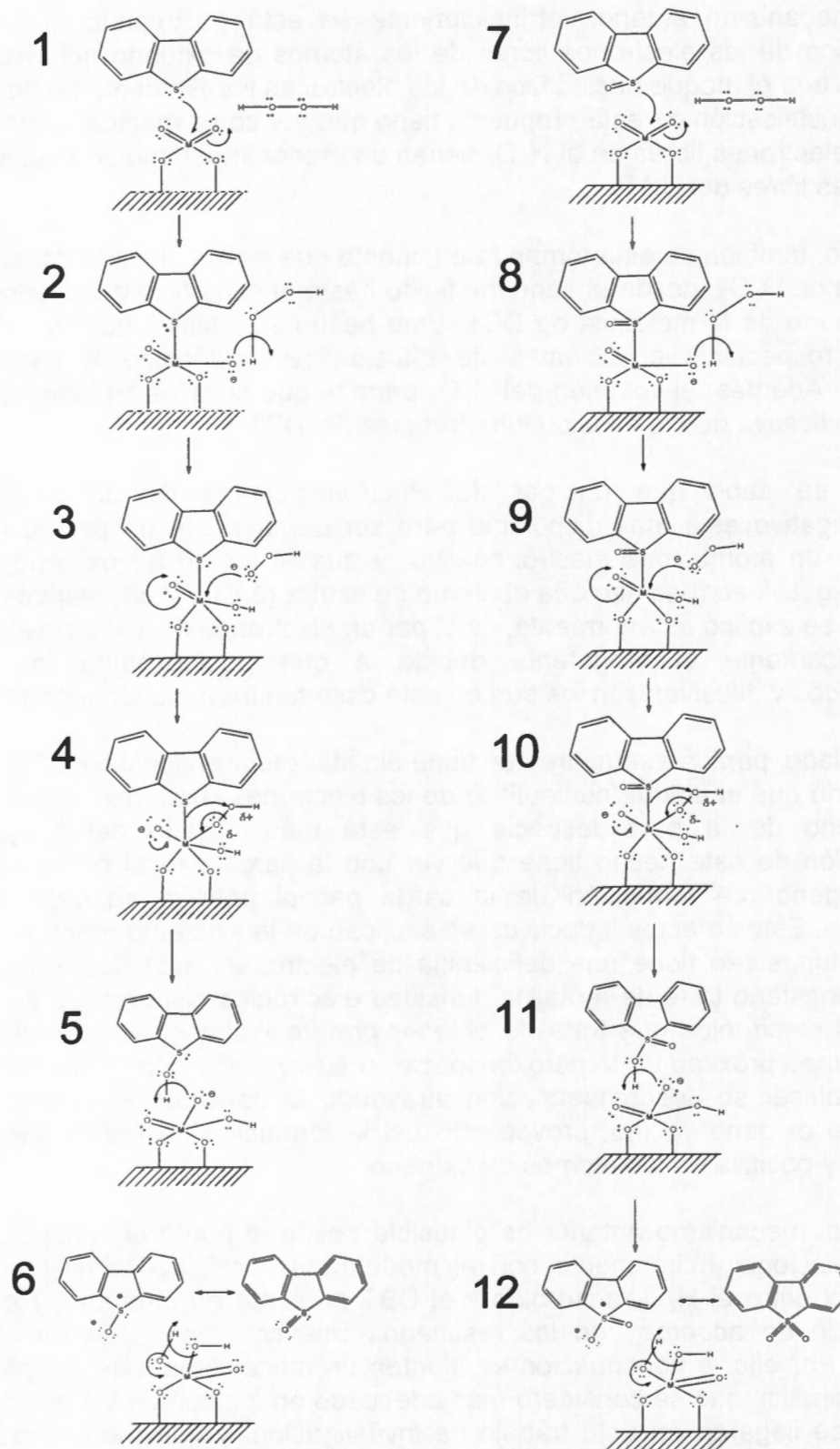


Figura 8.2 Mecanismo de reacción para la oxidación de DBT con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la presencia de un catalizador heterogéneo. Propuesta No.2



En esta segunda propuesta lo primero que ocurre es un ataque nucleofílico de los electrones libres del azufre presente en el DBT hacia el tungsteno del catalizador. El siguiente paso consiste en un rompimiento del enlace O-H del  $H_2O_2$  y la formación de un nuevo enlace O-H entre el protón libre y el oxígeno con carga negativa (que se encuentra unido al átomo de tungsteno del catalizador). A continuación se presenta un ataque nucleofílico por parte de los electrones libres del ión perhidroxilo hacia el tungsteno para formar momentáneamente una peroxoespecie. Lo siguiente que ocurre es una serie de fenómenos químicos que consisten en el rompimiento del enlace S-W, la formación del enlace S-O-H y el rompimiento del enlace O-O de la peroxoespecie. En seguida ocurre el rompimiento del enlace O-H que previamente se formó en la molécula de DBT, al mismo tiempo se presenta la formación de un nuevo enlace O-H en el catalizador. Finalmente, existe un desplazamiento de electrones en el enlace S-O de las estructuras resonantes del sulfóxido, también ocurre el rompimiento de los enlaces W-O y O-H en el catalizador. La descripción anterior explica la formación del sulfóxido y que esta representado por las estructuras químicas 1 a 6 de la Figura 8.2. La correspondiente sulfona se obtiene con pasos análogos a los descritos anteriormente y que están representados por las estructuras químicas 7 a 12 de la Figura 8.2.

En este punto se considera importante incluir una nota de precaución sobre los mecanismos de reacción. Los mecanismos de reacción propuestos son meramente una hipótesis lógica acerca de lo que se sospecha es la secuencia de eventos moleculares ocurridos durante el curso de la reacción química. Cada propuesta no debe considerarse como un hecho experimental. Solo representa una explicación plausible del comportamiento experimental, pero está sujeta continuamente a revisión en la medida que nuevos datos experimentales se obtienen. Aun y cuando el mecanismo propuesto este de acuerdo con todos los hechos experimentales disponibles, no es señal de que sea el único, es decir, no significa que otros mecanismos no puedan ser también admisibles [4].

### 8.3 Referencias

- [1] Sanderson, W.R. Pure Appl. Chem., 72(7), 1289-1304, 2000.
- [2] S. T. Wong, C. C. Hwang, C. Y. Mou, Appl. Catal. B, 63(1-2), 1-8, 2006.
- [3] Bonde, S.E.; Chapados, D.; Gore, W.L.; Dolbear, G. y Skov, E. NPRA, AM-00-25, 2000.
- [4] Hill, C.G. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. John Wiley & Sons, New York, 1977.

### Conclusiones Generales

En el proceso de oxidación-extracción (O-E) de compuestos azufrados utilizando al DBT como compuesto modelo fue posible establecer que es mejor utilizar disolventes apróticos (GBL y MeCN) que disolventes próticos (MeOH y EtOH) cuando intervienen catalizadores con carácter ácido (por ejemplo, óxido de tungsteno soportado en circonia o alúmina) y  $H_2O_2$  como agente oxidante.

Lo anterior probablemente se debe a los siguientes cuatro factores:

- 1) Los disolventes apróticos extraen una mayor cantidad de DBT desde la fase no-polar (n-hexadecano) hacia la fase polar (GBL o MeCN). Lo que a su vez está íntimamente relacionado con las características fisicoquímicas de estos disolventes apróticos, tales como: polaridad y capacidad para solubilizar al DBT.
- 2) Los disolventes apróticos son excelentes medios cuando existen compuestos con naturaleza fuertemente hidrofílica, que en este caso están representados por el  $H_2O_2$  y por cualquiera de los catalizadores WZr-1, WZr-2 y WAl.
- 3) Posiblemente las moléculas de los disolventes apróticos no se adsorben fuertemente en los sitios activos de los catalizadores WZr-1, WZr-2 y WAl. En contraste, los disolventes próticos pueden inhibir la actividad catalítica debido a que se pueden adsorber fuertemente en la superficie de los catalizadores a través de las interacciones entre los grupos hidroxilo de los disolventes con los grupos W-O-O-H expuestos de los catalizadores.

El establecimiento de las condiciones de operación, así como el estudio cinético del proceso de O-E se realizó utilizando el catalizador WAl debido a las siguientes observaciones:

- 1) Descompone menos drásticamente al peróxido de hidrógeno, en contraste a la mayor descomposición observada con los catalizadores WZr-1 y WZr-2.
- 2) Tiene mejores características texturales, es decir, mayor área específica, así como mayor volumen y tamaño promedio de poro en comparación con las propiedades texturales de los catalizadores WZr-1 y WZr-2.

- 3) En este catalizador existe una mayor concentración de especies de óxido de tungsteno en coordinación tetraédrica que se sabe favorecen la oxidación.
- 4) Este catalizador es adecuado para su posterior escalamiento industrial, ya que actualmente existen en el mercado procesos para producir catalizadores en donde la matriz es alúmina. En contraste, la circonia es un material que no permite la formación de pastillas catalíticas tan fácilmente como la alúmina.

La determinación de los parámetros del modelo cinético se realizó en un régimen donde domino la reacción intrínseca y no los fenómenos de transferencia de masa interna y externa. Desde el punto de vista cinético, es el modelo Eley-Rideal con la reacción superficial como etapa controlante entre el dibenzotiofeno adsorbido y el peróxido de hidrógeno presente en el medio (ER-ADS-DBT) el que predice mejor el comportamiento experimental observado en el presente trabajo de investigación. Consecuentemente los parámetros cinéticos determinados cumplen con los criterios estadísticos de significancia de la regresión global y el valor de la t-student supera al valor tabulado al 95 %.

De acuerdo a los resultados encontrados en la experimentación y en la estimación de parámetros sugieren que el mecanismo de reacción No.2 propuesto (descrita por la Figura 8.2 del capítulo VIII) es el que mejor describe el comportamiento de la reacción de oxidación-extracción del DBT.

Los resultados obtenidos en este trabajo son importantes debido a que pueden ser utilizados como base de diseño de un proceso industrial O-E para la eliminación de compuestos azufrados presentes en diesel. Así como también muestra resultados potenciales para continuar con futuras investigaciones, entre las que se pueden mencionar:

- Proponer modelos cinéticos en donde participen compuestos azufrados altamente refractarios, tales como el 4-6, dimetildibenzotiofeno
- Estudiar las diferencias en actividad que se conseguirían al utilizar otro tipo de catalizadores (variando tanto al soporte como a la especie activa)
- Realizar estudios de quimisorción que permitan dar mayor certeza a los modelos cinéticos que se propongan para predecir el comportamiento de las reacciones de oxidación de compuestos azufrados
- Estudiar las diferencias que existen entre el uso de adsorbentes o disolventes como agentes que se encarguen de remover a las sulfonas formadas durante reacciones de oxidación
- Estudiar reacciones de oxidación de compuestos azufrados con agentes oxidantes diferentes al peróxido de hidrógeno, en especial se visualiza que el aire o el oxígeno serían prometedores desde el punto de vista industrial
- Investigar más a fondo el efecto de la concentración y tipo de coordinación de la especie activa sobre la actividad catalítica de la reacción de oxidación de compuestos azufrados con  $H_2O_2$ .

## Apéndice A

### Propiedades Geométricas y Electrónicas del DBT y DBTO<sub>2</sub>

#### A.1 Determinaciones cuánticas

Con el software Spartan 02 (Wavefunction Inc. 18401) se realizó el cálculo de la densidad electrónica, momento dipolar, energía molecular del orbital más alto ocupado (HOMO), energía del orbital molecular más bajo ocupado (LUMO) y volumen para las moléculas de DBT y DBTO<sub>2</sub>.

Para realizar el cálculo se utilizó el método semiempírico PM3 (Parametric Method Number 3), que es un método simplificado de la teoría Hartree-Fock. Así mismo se empleó la base RHF/3-21G\* con un punto singular. Para el cálculo del volumen se considero el radio de van der Waals.

**Tabla A.1**  
Propiedades de los compuestos azufrados calculados con Spartan 02

Nombre	Densidad electrónica sobre el átomo de azufre	Momento Dipolar, Debye	E <sub>HOMO</sub> , eV	E <sub>LUMO</sub> , eV	Volumen, Å <sup>3</sup>
DBT	5.758	1.36	-8.60	-0.63	189.21
DBTO <sub>2</sub>	3.694	5.45	-9.57	-1.13	204.31

Se observó que el valor de la densidad electrónica para el DBT fue igual al valor publicado en el trabajo de Kabe y col. [1].

En la Tabla A.1 se observa que el momento dipolar del DBTO<sub>2</sub> es 4 veces más grande que el del DBT. Este incremento considerable es una de las principales razones por las que se puede lograr una eficiente extracción de las sulfonas con disolventes polares.

#### A.2 Referencia

- [1] Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W.; Ishihara, A.; Imai, T. y Kabe, T. *Energy & Fuels*, 14, 1232-1239, 2000.

---

## Apéndice B

---

### Preparación de Catalizadores

En el capítulo V se realizó la descripción de la síntesis de los catalizadores empleados en este trabajo de investigación. A continuación se muestran los detalles de las cantidades necesarias que se tomaron en cuenta para la síntesis.

#### B.1 Catalizadores WZr-1 y WZr-2

Para obtener un 20 % en peso de tungsteno en 1 g de circonia ( $ZrO_2$ ), primero se calculó la masa de tungsteno que se requirió de la siguiente manera:

$$m_w = \frac{m_{ZrO_2}}{\begin{pmatrix} 100 \\ 20 \end{pmatrix} - 1} = \frac{1 \text{ g de } ZrO_2}{4} = 0.25 \text{ g de tungsteno} \quad (B.1)$$

donde:  $m_w$  y  $m_{ZrO_2}$  son la masa de tungsteno y circonia, respectivamente, en g.

Ahora bien, la cantidad de metatungstato de amonio (MTA) que se requirió se obtuvo a partir del cálculo que se muestra a continuación.

$$m_{MTA} = 0.25 \text{ g de W} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{183.85 \text{ g de W}} \times \frac{1 \text{ mol de MTA}}{12 \text{ mol de W}} \quad (B.2)$$
$$\times \frac{2938.41 \text{ g de MTA}}{1 \text{ mol de MTA}} = 0.333 \text{ g de MTA}$$

Como se explicó en el capítulo V, los catalizadores WZr-1 y WZr-2 tuvieron un área específica de 100 y 47  $m^2 \cdot g$ , respectivamente. Los átomos de tungsteno por  $nm^2$  que corresponden a cada catalizador se calcularon como se muestra a continuación.

- WZr-1:

$$0.25 \text{ g de W} \times \frac{1 \text{ g de } ZrO_2}{\text{g de } ZrO_2} \times \frac{100 \text{ m}^2 \text{ de } ZrO_2}{100 \text{ m}^2 \text{ de } ZrO_2} \times \frac{1 \text{ m}^2 \text{ de } ZrO_2}{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \text{ de } ZrO_2} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{183.85 \text{ g de W}} \quad (B.3)$$
$$\times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de W}}{1 \text{ mol de W}} = 8.2 \frac{\text{átomos de W}}{\text{nm}^2}$$

- WZr-2:

$$\begin{aligned} & \frac{0.25 \text{ g de W}}{\text{g de ZrO}_2} \times \frac{1 \text{ g de ZrO}_2}{47 \text{ m}^2 \text{ de ZrO}_2} \times \frac{1 \text{ m}^2 \text{ de ZrO}_2}{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \text{ de ZrO}_2} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{183.85 \text{ g de W}} \quad (\text{B.4}) \\ & \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de W}}{1 \text{ mol de W}} = 17.4 \frac{\text{átomos de W}}{\text{nm}^2} \end{aligned}$$

## B.2 Catalizador WAl

En este trabajo se impregnaron 2.1 y 2.8 átomos de tungsteno por  $\text{nm}^2$  en alúmina, para ello se tomo en cuenta el área específica por g de soporte, que en nuestro caso fue de  $253 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (ver sección 5.2 donde se caracterizó texturalmente al soporte). Por lo que la cantidad de tungsteno que se debió considerar en cada caso se calculo con las expresiones (B.5) y (B.6).

- WAl con 2.1 átomos de  $\text{W} \cdot \text{nm}^{-2}$ :

$$\begin{aligned} \frac{m_W}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} &= \frac{2.1 \text{ átomos de W}}{\text{nm}^2 \text{ de Al}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de W}} \times \frac{183.85 \text{ g de W}}{1 \text{ mol de W}} \quad (\text{B.5}) \\ & \times \frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \text{ de Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ m}^2 \text{ de Al}_2\text{O}_3} \times \frac{253 \text{ m}^2 \text{ de Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ g de Al}_2\text{O}_3} = \frac{0.1622 \text{ g de W}}{\text{g de Al}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

- WAl con 2.8 átomos de  $\text{W} \cdot \text{nm}^{-2}$ :

$$\begin{aligned} \frac{m_W}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} &= \frac{2.8 \text{ átomos de W}}{\text{nm}^2 \text{ de Al}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de W}} \times \frac{183.85 \text{ g de W}}{1 \text{ mol de W}} \quad (\text{B.6}) \\ & \times \frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \text{ de Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ m}^2 \text{ de Al}_2\text{O}_3} \times \frac{253 \text{ m}^2 \text{ de Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ g de Al}_2\text{O}_3} = \frac{0.2163 \text{ g de W}}{\text{g de Al}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

Por otro lado, el porcentaje en peso de tungsteno se calculo con las expresiones (B.7) y (B.8).

- WAl con 2.1 átomos de  $\text{W} \cdot \text{nm}^{-2}$ :

$$\%W_W = \frac{m_W}{m_W + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{0.1622 \text{ g de tungsteno}}{0.1622 \text{ g de tungsteno} + 1 \text{ g de Al}_2\text{O}_3} \times 100 = 14.0 \% \quad (\text{B.7})$$

- WAl con 2.8 átomos de  $\text{W} \cdot \text{nm}^{-2}$ :

$$\%W_W = \frac{m_W}{m_W + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{0.2163 \text{ g de tungsteno}}{0.2163 \text{ g de tungsteno} + 1 \text{ g de Al}_2\text{O}_3} \times 100 = 17.8 \% \quad (\text{B.8})$$

La cantidad de MTA que se tuvo que adicionar en cada caso se determinó con las expresiones (B.9) y (B.10).

- WAI con 2.1 átomos de  $W \cdot \text{nm}^{-2}$ :

$$m_{\text{MTA}} = 0.1622 \text{ g de W} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{183.85 \text{ g de W}} \times \frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol de W}} \quad (\text{B.9})$$

$$\times \frac{2938.41 \text{ g de MTA}}{1 \text{ mol de MTA}} = 0.2160 \text{ g de MTA}$$

- WAI con 2.8 átomos de  $W \cdot \text{nm}^{-2}$ :

$$m_{\text{MTA}} = 0.2163 \text{ g de W} \times \frac{1 \text{ mol de W}}{183.85 \text{ g de W}} \times \frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol de W}} \quad (\text{B.10})$$

$$\times \frac{2938.41 \text{ g de MTA}}{1 \text{ mol de MTA}} = 0.2881 \text{ g de MTA}$$

La cantidad de agua que se debe emplear para disolver al MTA esta estrechamente relacionada con el volumen de poro del soporte que en este caso es de  $0.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (ver Tabla 5.1 del capítulo V), por lo que se agregaron  $0.57 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  para llenar totalmente los poros.

### Cromatografía: Curvas de Calibración

En este trabajo se utilizó el método del estándar interno durante las determinaciones cromatográficas, el cual consiste en introducir pequeñas cantidades conocidas de un compuesto estándar a la mezcla problema a analizar, de tal forma que las áreas de DBT y DBTO<sub>2</sub> sean comparables en magnitud con el área del estándar interno, y así poder estimar con precisión la concentración presente de DBT y DBTO<sub>2</sub> en los disolventes.

Las curvas de calibración fueron acotadas en el intervalo de concentración empleado en el presente estudio cinético.

Es importante mencionar que la curva de calibración para el sistema n-C<sub>16</sub>+DBTO<sub>2</sub> no se realizó, debido a que la sulfona fue prácticamente insoluble en n-C<sub>16</sub>, como se menciona en la sección L.6 del apéndice L.

En la Tabla C.1 se muestran las ecuaciones de las curvas de calibración y se presentan tanto la desviación estándar ( $\sigma$ ) como el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de cada ajuste. Donde:  $y = \text{Área soluto} / \text{Área disolvente}$  y  $x = \text{kmol de soluto} / \text{kmol de disolvente}$ .

**Tabla C.1**  
Ajuste lineal de las curvas de calibración cromatográficas

Sistema	Curva de Calibración	$\sigma$	$R^2$
DBT + n-C <sub>16</sub>	$y = 0.93x - 0.0002$	0.0002	0.9979
DBT + GBL	$y = 4.83x - 0.00006$	0.0002	0.9972
DBTO <sub>2</sub> + GBL	$y = 3.09x + 0.0002$	0.0003	0.9986

Se observa que el carácter lineal de las curvas de calibración está bien definido, por lo que pueden ser usadas con bastante confiabilidad para determinar la concentración de las mezclas desconocidas.

En las Figuras C.1, C.2 y C.3 se muestran las curvas experimentales obtenidas en este trabajo para los sistemas: DBT+n-C<sub>16</sub>, DBT+GBL y DBTO<sub>2</sub>+GBL, respectivamente.



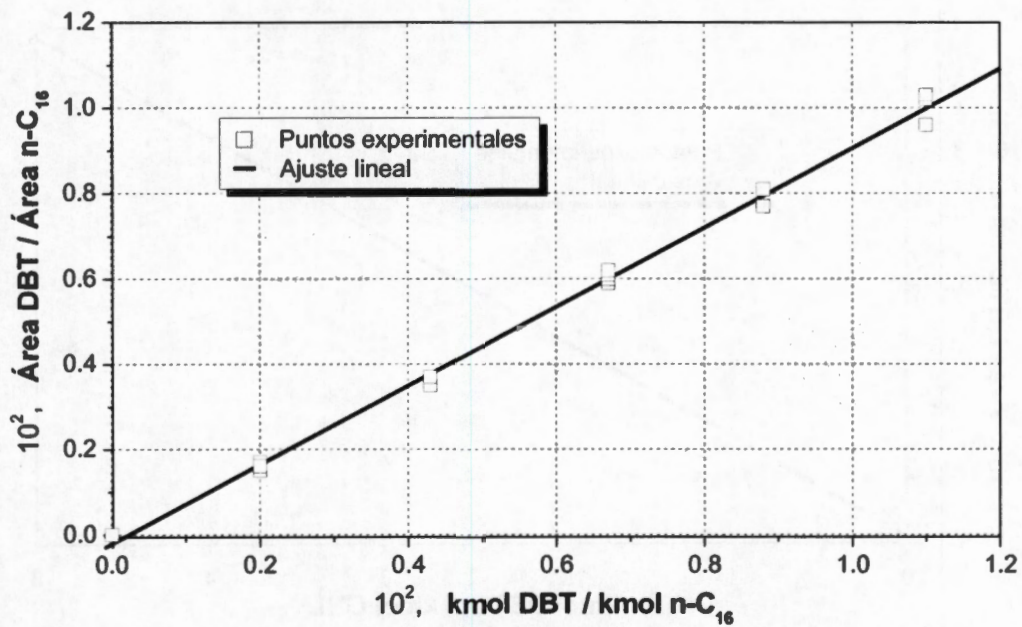


Figura C.1 Curva de calibración cromatográfica para el sistema DBT+n-C<sub>16</sub>

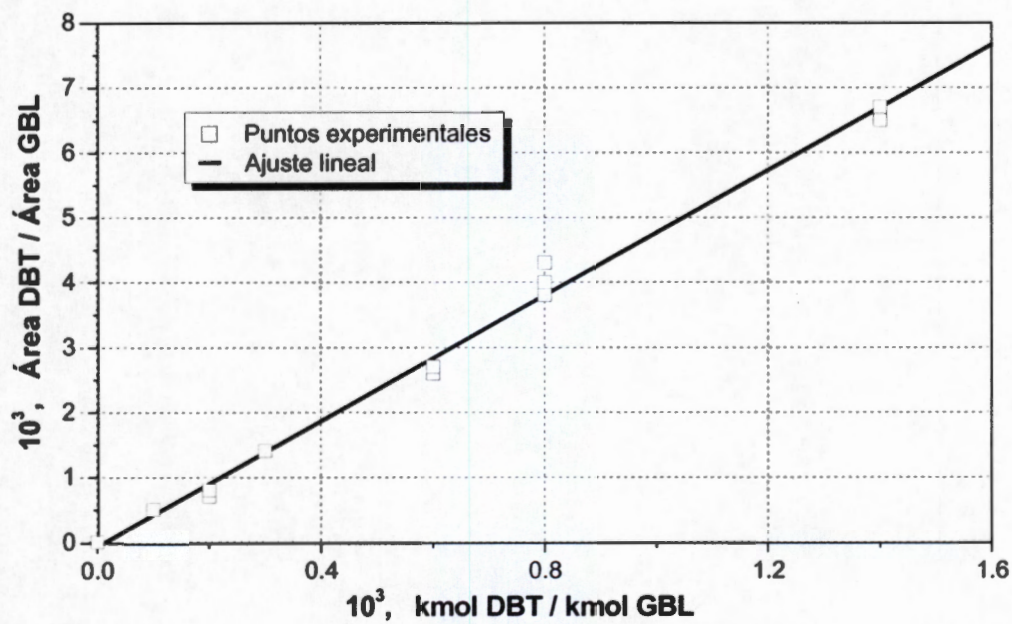


Figura C.2 Curva de calibración cromatográfica para el sistema DBT+GBL

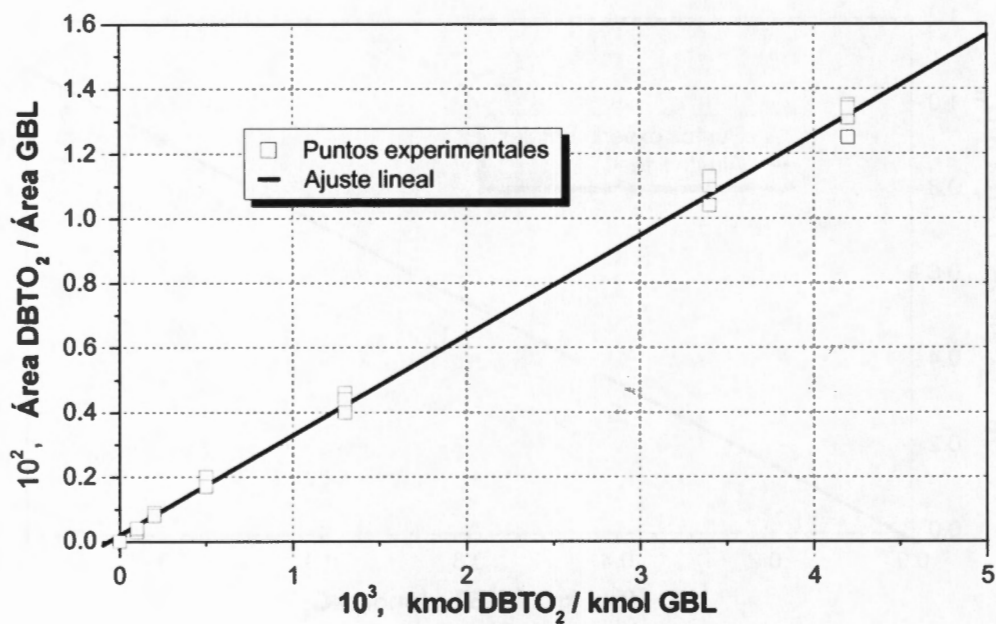


Figura C.3 Curva de calibración cromatográfica para el sistema DBTO<sub>2</sub>+GBL

## Apéndice D

### Incertidumbre y Propagación de Errores

En la Tabla D.1 se presenta el valor de la incertidumbre que se tuvo durante la medición de la masa (tanto de DBT como del catalizador), temperatura y volumen de disolvente. Cabe mencionar que la incertidumbre del volumen se determinó considerando la mitad de la mínima división de la probeta utilizada, debido a que se asume que se puede reproducir.

Tabla D.1  
Incertidumbre de las variables

Variable	Unidad	Instrumento de medición	Escala mínima del instrumento de medición	Incertidumbre
Masa	g	Balanza Analítica	$1 \times 10^{-4}$ g	$\delta m = \pm 5 \times 10^{-5}$ g
Temperatura	°C	Termómetro digital	$1 \times 10^{-1}$ °C	$\delta T = \pm 5 \times 10^{-2}$ °C
Volumen	ml	Probeta	1 ml	$\delta V = \pm 5 \times 10^{-1}$ ml

Para la obtención de la incertidumbre de la concentración se consideró como muestra representativa una masa de DBT de 0.6481 g con masa molecular de  $184.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y un volumen de 75 ml de  $n\text{-C}_{16}$ . Primero se calculó la incertidumbre en el número de moles de DBT con la ecuación (D.1).

$$\delta n = \frac{m_o \delta MM + MM_o \delta m}{MM_o^2} = \frac{0.6481(0.01) + 184.26(5 \times 10^{-5})}{184.26^2} = \pm 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \quad (\text{D.1})$$

donde:  $m_o$  = masa de DBT en g;  $MM_o$  = Masa molecular de DBT en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La incertidumbre de la concentración inicial de DBT se estimó con la ecuación (D.2).

$$\begin{aligned} \delta C &= \frac{n_o \delta V + V_o \delta n}{V_o^2} = \frac{0.6481}{184.26} \frac{(0.5) + 75(5 \times 10^{-7})}{75^2} \quad (\text{D.2}) \\ &= \pm 3 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{ml}^{-1} = \pm 3 \times 10^{-4} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \end{aligned}$$

donde:  $n_o = m_o / MM_o$

Con el cromatógrafo de gases también se midió la concentración de DBT en cada fase (polar y no-polar), y a la concentración de DBT se le asignó la incertidumbre del valor de la desviación absoluta máxima (d.a.m.), que es simplemente la mayor de las diferencias absolutas entre el valor promedio y las lecturas obtenidas. A continuación se muestra el procedimiento de cálculo.

La Tabla D.2 muestra los valores de 10 determinaciones experimentales de la misma muestra y su valor promedio.

**Tabla D.2**  
Repetibilidad del valor de concentración  
obtenido por cromatografía

Variable	Concentración, $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$
$C_{\text{DBT}(1)}$	0.0467
$C_{\text{DBT}(2)}$	0.0465
$C_{\text{DBT}(3)}$	0.0468
$C_{\text{DBT}(4)}$	0.0462
$C_{\text{DBT}(5)}$	0.0470
$C_{\text{DBT}(6)}$	0.0467
$C_{\text{DBT}(7)}$	0.0461
$C_{\text{DBT}(8)}$	0.0471
$C_{\text{DBT}(9)}$	0.0465
$C_{\text{DBT}(10)}$	0.0469
$C_{\text{DBT(Promedio)}}$	0.0467

Como se observa, los valores extremos fueron  $0.0471 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $0.0461 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ . La mayor de las diferencias fue:

$$0.0467 - 0.0461 = 0.0006 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \quad (\text{D.3})$$

Entonces la incertidumbre asociada (d.a.m.) fue  $\pm 6 \times 10^{-4} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ . Hay que notar que esto representa el doble de la incertidumbre obtenida durante la preparación de la concentración inicial de DBT previamente descrita. El valor de  $\pm 6 \times 10^{-4} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  obtenida con el cromatógrafo corresponde a una incertidumbre de  $\pm 110$  ppm de DBT ó  $\pm 20$  ppm de azufre total, respectivamente.

---

# Apéndice E

---

## Transferencia de Masa

### E.1 Expresiones de velocidad de transferencia de masa

Con base en el esquema de transferencia de masa planteado en la Figura 4.6 del capítulo IV se pueden derivar las expresiones matemáticas que gobiernan este fenómeno tanto para DBT como para  $H_2O_2$ .

La expresión para la velocidad de transferencia de masa del DBT desde el seno de la fase 1 (no-polar) a la interfase líquido-líquido es [1]:

$$\bar{N}_{DBT} = k_{L1}(C_{DBT,1} - C_{DBT,1}^{1-2}) \quad (E.1)$$

donde:  $\bar{N}_{DBT}$  = flujo molar de DBT por unidad de superficie de la interfase líquido-líquido (en  $kmol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ) desde la fase no-polar hasta la interfase,  $k_{L1}$  = coeficiente individual de transferencia de materia por convección en la fase no-polar, expresado en  $m \cdot h^{-1}$ ,  $C_{DBT,1}$  y  $C_{DBT,1}^{1-2}$  son las concentraciones de DBT en la fase 1 (no-polar) y en la interfase líquido-líquido del lado no-polar, respectivamente, expresadas en  $kmol \cdot m^{-3}$ .

Mientras que la expresión para la velocidad de transferencia de masa del DBT desde la interfase líquido-líquido al seno de la fase 2 (polar) es:

$$\bar{N}_{DBT} = k_{L2}(C_{DBT,2}^{1-2} - C_{DBT,2}) \quad (E.2)$$

donde:  $C_{DBT,2}$  y  $C_{DBT,2}^{1-2}$  son las concentraciones de DBT en la fase polar y en la interfase líquido-líquido del lado del disolvente polar, respectivamente, en unidades de  $kmol \cdot m^{-3}$ .

En el capítulo VI se demostró que con las condiciones de agitación utilizadas en este trabajo, la interfase  $L_1-L_2$  tiene una resistencia mínima a la transferencia de masa, por lo que las concentraciones de DBT  $C_{DBT,1}^{1-2}$  y  $C_{DBT,2}^{1-2}$  están en equilibrio. Si se asume que la relación de equilibrio es lineal debido a que la concentración de DBT no es muy elevada, entonces se cumple que:

$$C_{DBT,1}^{1-2} = HC_{DBT,2}^{1-2} \quad (E.3)$$

donde:  $H$  = coeficiente de distribución para DBT (análogo a la constante de Henry).

Las ecuaciones (E.1) y (E.2) resultan poco útiles, ya que incluyen la concentración del DBT en la interfase líquido-líquido, que resultan difíciles de determinar. Por ello, suelen sustituirse por una ecuación que englobe ambas, y que en este caso se va a referir a la fase 2 (polar) exclusivamente:

$$\bar{N}_{\text{DBT}} = K_L (C_{\text{DBT}}^* - C_{\text{DBT},2}) \quad (\text{E.4})$$

donde:  $C_{\text{DBT}}^*$  = concentración de DBT ficticia, que corresponde a la que estaría en equilibrio con su concentración en la fase no-polar y  $K_L$  = coeficiente global de transferencia de materia por convección en la interfase líquido-líquido referido a la fase polar (en las mismas unidades que  $k_{L1}$  o  $k_{L2}$ ). El valor de  $C_{\text{DBT}}^*$  se puede conocer a partir de la siguiente relación [1]:

$$C_{\text{DBT}}^* = \frac{C_{\text{DBT},1}}{H} \quad (\text{E.5})$$

Por su parte el valor de  $K_L$  puede expresarse en función de los coeficientes individuales de transferencia de masa  $k_{L1}$  y  $k_{L2}$  [1].

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{Hk_{L1}} + \frac{1}{k_{L2}} \quad (\text{E.6})$$

Asimismo, la expresión para la velocidad de transferencia de masa del DBT desde el seno de la fase 2 (polar) hasta la superficie de la partícula catalítica es [1]:

$$\bar{N}_{\text{DBT}} = k_{\text{LS},1} (C_{\text{DBT},2} - C_{\text{DBT},s}) \quad (\text{E.7})$$

donde:  $k_{\text{LS},1}$  = coeficiente de transferencia de DBT por convección líquido-sólido expresado en  $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  y  $C_{\text{DBT},s}$  = concentración de DBT cercana a la superficie de la partícula catalítica en  $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Asumiendo que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  nunca se encuentra en la fase 1 (no-polar) entonces solo se necesita una ecuación para calcular la transferencia de materia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  desde el seno de la fase 2 (polar) hasta la superficie de la superficie catalítica y que esta dada por [1]:

$$\bar{N}_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_{\text{LS},2} (C_{\text{H}_2\text{O}_2,2} - C_{\text{H}_2\text{O}_2,s}) \quad (\text{E.8})$$

donde:  $k_{LS,2}$  = coeficiente de transferencia de  $H_2O_2$  por convección líquido-sólido expresado en  $m \cdot h^{-1}$  y  $C_{H_2O_2,s}$  = concentración de  $H_2O_2$  cercana a la superficie de la partícula catalítica en  $kmol \cdot m^{-3}$ .

## E.2 Correlaciones empíricas para los coeficientes de transporte

En este trabajo se utilizaron cuatro correlaciones empíricas para determinar el valor del número de Sherwood (Sh) y a partir de éste, el coeficiente de transferencia de masa para los reactivos desde el seno del líquido polar hasta la superficie de la superficie catalítica ( $k_{LS}$ ) [2].

$$k_{LS} = \frac{ShD_{12}^0}{d_p} \quad (E.9)$$

donde:  $D_{12}^0$  = coeficiente de difusión molecular en  $m^2 \cdot h^{-1}$ . En el apéndice K se encuentra reportado el valor para los sistemas DBT(1)+GBL(2) y  $H_2O_2(1)+GBL(2)$ ; mientras que  $d_p$  = diámetro de la partícula catalítica en m.

A continuación se describen las correlaciones utilizadas para determinar el número de Sherwood.

### 1. Correlación de Kolmogoroff de turbulencia isotrópica [3]

En primer lugar se determina el número de Reynolds, que en este caso se define como [3]:

$$Re_K = \frac{N_p d_i^5 N_i^3 d_p^4 \rho_L^3}{\eta_L^3 V_L} \quad (E.10)$$

donde:  $N_p$  = número de potencia del agitador, que de acuerdo con Bates [4] tiene un valor de 5;  $d_i$  = diámetro de la propela en m;  $N_i$  = número de revoluciones por tiempo del agitador y esta dada en  $h^{-1}$  (Dado que se utilizó una agitación de 2200 rpm, es equivalente a un valor de  $N_i$  de  $1.32 \times 10^5 h^{-1}$ );  $d_p$  = diámetro de la partícula catalítica en m;  $\rho_L$  = densidad del líquido que rodea a la partícula catalítica en  $kg \cdot m^{-3}$  (en la sección A.4 del apéndice L se muestran las correlaciones para determinar el volumen molar de la GBL como función de la temperatura, a partir del cual se puede estimar la densidad como función de la temperatura);  $\eta_L$  = viscosidad del líquido que rodea a la partícula catalítica en  $kg \cdot m^{-1} \cdot h^{-1}$  (En la sección L.1 del apéndice L se dan las correlaciones pertinentes para determinar la viscosidad de la GBL como función de la temperatura) y  $V_L$  = volumen total de reacción en  $m^3$ .

Por otra parte el número de Schmidt esta definido como [2]:

$$Sc = \frac{\eta_L}{\rho_L D_{12}^o} \quad (E.11)$$

A partir del número de Reynolds y del número de Schmidt se puede determinar el número de Sherwood de la siguiente manera [3]:

$$Sh = \varphi_C [2 + 0.4 Re^{0.25} Sc^{0.333}] \quad (E.12)$$

donde  $\varphi_C$  = factor de corrección propuesto por Carman [3], y que depende de la forma geométrica de la partícula ( $\varphi_C = 1$  para una partícula esférica).

2. Correlación de Boon-Long. En esta correlación se considera que la disipación de la energía tiene una funcionalidad directa tanto con la velocidad de agitación como con la geometría del agitador. En este caso el número de Sherwood se puede determinar de la siguiente manera [5]:

$$Sh = 0.046 \left( \frac{2\pi^2 d_p \rho_L d_t N_i}{\eta_L} \right)^{0.283} \left( \frac{\rho_L^2 g d_p^3}{\eta_L^2} \right)^{0.173} \left( \frac{Q V_L}{\rho_L d_p^3} \right)^{-0.011} \left( \frac{d_t}{d_p} \right)^{0.019} Sc^{0.461} \quad (E.13)$$

donde:  $d_t$  = diámetro del reactor en m;  $g$  = aceleración de la gravedad en  $m \cdot h^{-2}$  ( $9.81 m \cdot s^{-2} = 1.27 \times 10^8 m \cdot h^{-2}$ ) y  $Q$  = masa de catalizador por volumen de reacción en  $kg \cdot m^{-3}$ . La identificación de las variables restantes de la ecuación E.13 ya se estableció anteriormente.

3. Correlación para una partícula esférica en un volumen infinito.

En esta correlación simplemente se considera el número de Sherwood tiene un valor constante de 2.

4. Segunda versión de la correlación de Kolmogoroff para la turbulencia isotrópica [6].

En este caso primero se calcula la potencia de disipación de la siguiente forma:

$$P_{d,L} = \phi \frac{P_{OL} N_i^3 d_i^5}{V_L} \quad (E.14)$$

donde:  $P_{d,L}$  = potencia de disipación en  $m^2 \cdot h^{-3}$  del líquido;  $\phi$  = factor de corrección (adimensional) que toma en cuenta la disminución de la energía por efectos disipativos durante la formación de burbujas, generalmente tiene valores cercanos a 1.0 cuando la disipación no es significativa.  $P_{OL}$  = número de potencia (frecuentemente toma valores cercanos a 10.0).



A partir del valor de la potencia de disipación se determina el tamaño del eddy (cabe recordar que un "eddy" es una unidad de transferencia de masa) de la siguiente forma:

$$\zeta = \left( \frac{\eta_L^3}{P_{d,L} \rho_L^3} \right)^{0.25} \quad (E.15)$$

donde:  $\zeta$  = tamaño del eddy. Recordar que  $\eta_L$  esta en unidades de  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Dependiendo del valor del número de eddy con respecto al diámetro de la partícula catalítica se puede calcular el valor del número de Reynolds de acuerdo a las siguientes correlaciones:

$$\text{Re} = \left( \frac{P_{d,L} \rho_L^3 d_p^4}{\eta_L^3} \right)^{0.5} \quad \text{Si } \zeta > d_p \quad (E.16)$$

y

$$\text{Re} = \left( \frac{P_{d,L} \rho_L^3 d_p^4}{\eta_L^3} \right)^{0.333} \quad \text{Si } \zeta < d_p \quad (E.17)$$

Entonces el número de Sherwood se puede determinar a partir de la correlación dada por Harriot y col. [7].

$$\text{Sh} = \left( \frac{\eta_L}{\rho_L D_{12}^0} \right)^{0.333} \exp \left[ -0.131 + 0.347 \ln(\text{Re}) + 0.012 \{ \ln(\text{Re}) \}^2 + 0.00347 \{ \ln(\text{Re}) \}^3 \right] \quad (E.18)$$

En la Tabla E.1 se muestran los valores de los parámetros experimentales que se emplearon en este trabajo durante las reacciones químicas.

**Tabla E.1**  
Parámetros utilizados durante las evaluaciones catalíticas

Parámetro	Valor	Unidad
$d_i$	0.03	m
$N_i$	$1.32 \times 10^5$	$\text{h}^{-1}$
$d_p$	$1.09 \times 10^{-5}$	m
$V_L$	$1.5 \times 10^{-4}$	$\text{m}^3$
$Q$	0.5	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$d_t$	0.08	m

En la Tabla E.2 se muestra el valor del número de Sherwood y del coeficiente de transferencia de masa del transporte de los reactivos desde la fase polar a la superficie de la partícula catalítica, calculados a partir de las correlaciones descritas anteriormente. Dado que la densidad y viscosidad del líquido polar

depende de la temperatura, también  $k_{LS}$  y Sh dependen de la temperatura, por ello en la Tabla E.2 se toma en cuenta esta consideración.

La Tabla E.2 muestra como era de esperarse que el coeficiente de transferencia de masa se incremento con el incremento de la temperatura.

**Tabla E.2**  
Número Sherwood (Sh) y coeficiente de transferencia de masa ( $k_{LS}$ )

T=323 K		T=333K		T=343 K	
Sh	$k_{LS}, m \cdot h^{-1}$	Sh	$k_{LS}, m \cdot h^{-1}$	Sh	$k_{LS}, m \cdot h^{-1}$
		Correlación 1: sistema DBT+GBL			
2.02	0.5177	2.02	0.5917	2.02	0.6841
		Correlación 2: sistema DBT+GBL			
5.11	1.3122	4.90	1.4378	4.66	1.5821
		Correlación 3: sistema DBT+GBL			
2.00	0.5138	2.00	0.5872	2.00	0.6789
		Correlación 4: sistema DBT+GBL			
2.82	0.7240	2.78	0.8160	2.72	0.9229
		Correlación 1: sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +GBL			
4.42	3.7697	4.41	4.3734	4.39	5.0794
		Correlación 2: sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +GBL			
2.94	2.5060	2.80	2.7697	2.65	3.0626
		Correlación 3: sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +GBL			
2.00	1.7064	2.00	1.9817	2.00	2.3119
		Correlación 4: sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +GBL			
1.89	1.6123	1.85	1.8367	1.81	2.0899

Mears y col. [8] propuso que no hay limitación en la transferencia de masa externa cuando se cumple la siguiente relación.

$$C_M = \frac{-r_{DBT,obs} Q \cdot n \cdot R}{k_{LS} C_{DBT}} < 0.15 \quad (E.19)$$

donde:  $C_M$  = parámetro de Mears;  $n$  = orden de reacción;  $R$  = radio de la partícula de catalizador en m;  $Q$  es la densidad del lecho catalítico en  $kg \cdot m^{-3}$ ;  $C_{DBT}$  es la concentración de DBT en el seno de la fase 2 (polar) en  $kmol \cdot m^{-3}$  y  $k_{LS}$  es el coeficiente de transferencia de masa desde el líquido hasta la superficie de la partícula catalítica.

El criterio de Mears se aplicó para una reacción típica realizada en este trabajo (ver Tabla E.3). Las condiciones de operación de esta reacción fueron las siguientes:  $T = 333 K$ ,  $Q = 0.5 kg \cdot m^{-3}$ ,  $B = 1 m^3 n-C_{16} / m^3 GBL$ ,  $V_{total} = 1.5 \times 10^{-4} m^3$ ,  $C_{DBT, inicial} = 4.6 \times 10^{-2} kmol \cdot m^{-3}$ ,  $U = 11 mol H_2O_2 / mol DBT$ . Asimismo, para el cálculo del parámetro  $C_M$  se utilizaron los siguientes parámetros:  $n = 1$ ,  $R = 1.65 \times 10^{-5} m$  y  $k_{LS} = 0.5138 m \cdot h^{-1}$  (que se obtuvo previamente con la correlación 4 de la Tabla E.2, por considerarlo como el valor más pesimista que permite obtener el mayor valor de  $C_M$ ).

Se observa que el criterio de Mears se cumple, de acuerdo con lo establecido por la ecuación (E.19). Estos resultados concuerdan con las conclusiones obtenidas en el capítulo VI, en donde se realizaron experimentos variando la velocidad de agitación y la masa de catalizador. Cabe mencionar que para estas pruebas se utilizó el catalizador WAI con 2.8 átomos de  $W \cdot nm^{-2}$ .

**Tabla E.3**  
Criterio de Mears

$t,$	$C_{DBT} \times 10^2,$	$-r_{DBT,obs} \times 10^2,$	$C_M \times 10^6$
$h$	$kmol \cdot m^{-3}$	$kmol \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$	
0.0	4.60	1.78	6.21
0.5	4.13	1.56	6.07
1.0	3.67	1.37	5.99
2.0	3.13	1.07	5.49
3.0	2.67	0.84	5.05
4.0	2.27	0.68	4.81
5.0	2.00	0.55	4.42
6.0	1.67	0.45	4.33

### E.3 Referencias

- [1] González Velasco, J. R.; González Marcos, J.A.; González Marcos, M.P.; Gutiérrez Ortiz, J. I. y Gutiérrez Ortiz, M. A., *Cinética Química Aplicada*, 1ª ed., Editorial Síntesis, Madrid, p. 227 y 228, **1999**.
- [2] Bird, R.B.; Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, 2a ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 516, 677, **2002**.
- [3] Sano, Y.; Yamaguchi, N. y Adachi, T., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 7, 225-261, **1974**.
- [4] Bates, R.C.; Fondy, P.L. y Corpstein, R.R., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 3, 310-314, **1963**.
- [5] Boon-Long, S.; Laguerie, C. y Coudere, J.P., *Chem. Eng. Sci.*, 33, 813-819, **1978**.
- [6] Levins, D.M. y Glastonbury, J.R., *Chem. Eng. Sci.*, 27, 537-543, **1972**.
- [7] Brian, P.L.T. y Hales, H.B., *AIChE. J.* 15 (3), 419-425, **1969**.
- [8] Mears, D.E., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 10 (4), 541-547, **1971**.

## Métodos de Caracterización

En esta sección se describen brevemente algunos de los principios en los cuales se fundamentan los métodos de caracterización utilizados en este trabajo.

### F.1 Fisorción de nitrógeno

El método estándar para determinar el área específica de un catalizador se basa en la adsorción física de un gas en la superficie de un sólido. Usualmente se mide la cantidad de nitrógeno adsorbido al equilibrio en su punto normal de ebullición (77 K) en un intervalo de presiones de nitrógeno por debajo de 1 atm. Bajo estas condiciones varias capas de moléculas de nitrógeno se pueden absorber (una capa encima de otra) en la superficie.

Este método estándar que determina el área específica fue desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), donde se asume que la parte lineal de la curva de adsorción corresponde a la formación de una monocapa de adsorbato ( $V_m$ ). La curva de absorción se obtiene al graficar el volumen adsorbido ( $V$ ) versus la presión relativa ( $P/P_0$ ). Generalmente, la parte lineal de la curva de adsorción se obtiene en el intervalo de  $P/P_0 = 0.0$  a  $P/P_0 = 0.3$  [1].

Por otro lado, el volumen de poro ( $V_p$ ) se refiere al volumen interno no ocupado en el sólido por unidad de masa del sólido en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . El volumen de poro se puede definir también como el volumen máximo de un líquido que mediante la aplicación de presión penetra dentro de un sólido [1].

Para estimar el valor de  $V_p$  se determina la cantidad de vapor adsorbido cuando  $P/P_0$  es cercano a la unidad, esto se debe a que bajo esta circunstancia se asume que los poros están completamente llenos por el adsorbato en forma líquida (donde ocurre un fenómeno de condensación capilar). En un intervalo próximo a  $P/P_0 = 1.0$  la isoterma de adsorción presenta distintas formas. Si no hay macroporos, la isoterma es horizontal y el valor  $V_p$  esta bien definido. Sin embargo, cuando hay macroporos la isoterma aumenta rápidamente, y en el límite donde los macroporos son demasiado grandes la isoterma es casi vertical.

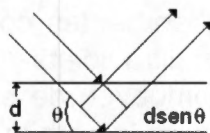
Por otro lado, la distribución del diámetro de poro (DDP), se refiere al porcentaje de los poros de distintos diámetros respecto al volumen total. En general se acepta que la isoterma de desorción es más apropiada para evaluar DDP. La

isoterma de desorción exhibe valores pequeños de  $P/P_0$  para el mismo volumen de nitrógeno, lo que se asocia con una verdadera estabilidad térmica que se traduce en un estado de baja energía libre.

## F.2 Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X (DRX) es una de las más antiguas pero al mismo tiempo más frecuentes técnicas utilizadas para la caracterización de catalizadores [2]. Generalmente se usa para identificar fases cristalinas en el interior del catalizador a través de parámetros estructurales de la red cristalina, así como para estimar tamaños de partícula [3]. La difracción de rayos-X ocurre cuando los fotones se dispersan por los átomos que se encuentran en la red cristalina. Cuando la dispersión monocromática de los rayos-X está en fase, ocurre una interferencia constructiva.

La Figura F.1 ilustra como los planos cristalinos difractan al haz de los rayos-X, este fenómeno permite derivar el espaciamiento de la red por medio de la ley de Bragg, expresada por la ecuación (F.1).



**Figura F.1** Rayos-X reflejados por una serie de átomos que se encuentran en un plano de la red cristalina con interferencia constructiva en la dirección establecida por la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d(\text{seno } \theta) \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{F.1})$$

donde:  $\lambda$  = longitud de onda en nm,  $d$  = distancia entre dos planos paralelos y contiguos de la red en nm,  $\theta$  = ángulo entre el haz incidente y la normal al plano de reflexión de la red cristalina,  $n$  es un número entero denominado orden de reflexión.

Los patrones de DRX de una muestra se miden con una fuente estacionaria de rayos-X (usualmente  $\text{CuK}\alpha$ ) y un detector móvil que recorre la intensidad de la radiación difractada como función del ángulo  $2\theta$  entre los rayos entrantes y difractados [4].

Los patrones de difracción se pueden utilizar para identificar las fases presentes en el catalizador [4].

El ancho de los picos de difracción puede proporcionar información de las dimensiones de los planos de reflexión, en un cristal perfecto el ancho del pico es muy angosto. Sin embargo, para tamaños de cristal por debajo de 100 nm el ancho del pico se ensancha debido a una interferencia destructiva incompleta.

La técnica DRX tiene desventajas, debido a que se basa en la interferencia entre los rayos reflejados de los planos de la red, por lo que esta técnica es adecuada solamente para muestras que poseen orden en su estructura. Fases amorfas y partículas pequeñas tienen picos de difracción anchos y débiles, o no se difractan del todo. En estos casos si el catalizador tiene partículas con una distribución de tamaño de cristal, la DRX solo puede detectar a los cristales más grandes. En casos desafortunados, los picos de difracción del metal pueden solaparse con los del soporte. Finalmente, generalmente en la región superficial del catalizador es donde reside la actividad catalítica, pero esta región del catalizador es virtualmente invisible a la DRX [4].

### **F.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) en la región UV-visible (UV-vis)**

La espectroscopía UV-visible proporciona información acerca de la estructura, formulación y estabilidad de los compuestos. Tanto sólidos como líquidos se pueden analizar con esta técnica. Los espectros de absorción se obtienen cuando iones o moléculas absorben la radiación electromagnética en la región del ultravioleta-visible. La intensidad de la absorción es proporcional al número, tipo y localización de las estructuras absorbentes coloridas en la molécula. Cuando un haz de luz –tanto visible como ultravioleta- se absorbe por los electrones de valencia, estos electrones se promueven de su estado normal a estados de alta energía (excitados). Las energías de los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas tienen valores fijos. Debido a que la energía está cuantizada, se puede esperar que los picos de absorción en un espectro UV-vis estén bien definidos. Sin embargo, esto se observa ocasionalmente, de hecho en la mayoría de los casos los espectros tienen picos distorsionados. Esto se debe a que hay también parte de la radiación electromagnética absorbida afecta a los niveles de energía vibracionales y rotacionales disponibles en la molécula.

Por otro lado, la energía de absorción de borde esta definida como la energía mínima en forma de fotón que se requiere para excitar a un electrón desde el orbital molecular más alto ocupado (HOMO, en la parte superior de la banda de valencia, es decir, en los dominios de un semiconductor) al orbital molecular más bajo ocupado (LUMO, en el fondo de la banda de conducción) [5].

Hay dos tipos básicos de transiciones electrónicas, directa e indirecta. En las transiciones directas el fotón incidente solo excita a los electrones, mientras que en las transiciones indirectas el fotón incidente además de excitar a los electrones también produce energía y vibración en las redes cristalinas.

La dependencia energética del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) para semiconductores en la región cercana a la absorción de borde esta dada por:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_0)^\Psi}{h\nu} \quad (\text{F.2})$$

donde:  $h\nu$  = energía del fotón incidente ( $h$  = constante de Plank =  $6.62608 \times 10^{-34}$  J·s;  $\nu = c/\lambda$ ;  $c$  = velocidad de la luz =  $2.99792458 \times 10^8$  m·s<sup>-1</sup> y  $\lambda$  = longitud de onda en metros);  $E_0$  = energía de absorción óptica o energía de borde y  $\Psi$  = exponente de absorción del fotón (su valor depende del tipo de transición óptica).

En semiconductores cristalinos donde se conserva el momento del cristal y donde la transición electrónica obedece reglas de selección bien definidas, el valor del exponente  $\Psi$  es 1/2, 3/2, 2 y 3 para las transiciones directa-permitida, directa-prohibida, indirecta-permitida e indirecta-prohibida, respectivamente.

La energía de absorción de borde se puede obtener a partir de una gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/\Psi}$  versus la energía del fotón ( $h\nu$ ), ya que en la región cercana al borde, el espectro es lineal, para ello se requiere seleccionar apropiadamente al exponente  $\Psi$  y obtener la intercepción cuando  $(\alpha h\nu)^{1/\Psi} = 0$ .

Sin embargo, en los experimentos de reflectancia difusa no es posible medir directamente el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) debido a las contribuciones dispersivas del espectro de absorción. Afortunadamente, el coeficiente de dispersión ( $S$ ) depende débilmente de la energía y entonces se puede asumir que la función de Kubelka-Munk [ $F(R_\infty)$ ] es proporcional al coeficiente de absorción dentro del intervalo de energía donde se encuentran las características de la absorción de borde. Entonces una gráfica de [ $F(R_\infty) \cdot h\nu$ ]<sup>1/ $\Psi$</sup>  versus  $h\nu$  se puede emplear para determinar la energía de absorción de borde.

#### F.4 Espectroscopía Raman

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el hecho de hacer incidir un haz de luz monocromática sobre un material y examinar su dispersión.

En esta técnica una pequeña porción de la luz se dispersa inelásticamente y experimenta ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que no necesita ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

La mayor parte de la luz que se dispersa presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña tiene un cambio frecuencial, que es resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ( $\nu_0$ ) que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra, esta

es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias,  $+v_r$ ,  $-v_r$ , son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente que forman moléculas y redes cristalinas, están sometidos constantes movimientos vibracionales y rotacionales, estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien definidas en función de la masa de las partículas y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponde un valor determinado de la energía molecular [6].

### F.5 Referencias

- [1] Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, 3ª ed., Mc Graw Hill, New York, p. 331, 341, 1981.
- [2] Chorkendorff, I. y Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, 1ª ed., Jonh Wiley, Wiley-VCH, Alemania, p. 131, 2003.
- [3] Cohen, J.B. y Schwartz, L.H., Diffraction from Materials, 1ª ed., Academic Press, New York, 1977.
- [4] Patterson, A.L., Phys. Rev. Lett., 56 (10), 978-982, 1939.
- [5] Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L. e Iglesia, E., J. Phys. Chem. B, 103, 630-640. 1999.
- [6] Banwell, C.N., Fundamentos de Espectroscopia Molecular, 3ª ed., Ediciones del Castillo, Madrid, 1977.



## Disolvente Modelo Representativo del Diesel

### G.1 Metodología para la selección del disolvente no-polar

En 1959 Smith y col. [1] propusieron una metodología para seleccionar al hidrocarburo lineal que mejor representase las características de un tipo de combustible en particular.

La metodología consiste en considerar tres familias de hidrocarburos (Parafinas, Naftenos y Aromáticos). De tal manera que la mezcla de cualquier combustible se pueda representar por un solo compuesto, el cual se caracterizará por tener las propiedades promedio del combustible.

La justificación para la simplificación propuesta por Smith y col. [1], tiene que ver con el comportamiento de estos compuestos en reacciones de isomerización, en donde los productos tienen el mismo número de átomos de carbono que sus precursores. Por ejemplo: 1) n-heptano ↔ metilciclohexano ↔ tolueno y 2) n-octano ↔ dimetilciclohexano ↔ xileno.

La metodología propone en primer lugar el cálculo de la masa molecular promedio.

$$MM_F = \sum_{i=1}^n x_i MM_i \quad (G.1)$$

donde:  $MM_F$  = masa molecular promedio de la mezcla en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $x_i$  = fracción molar de la familia  $i$ ,  $MM_i$  = masa molecular de la familia  $i$  en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

En la Tabla G.1 se muestra como depende la masa molecular de cada familia con el número de átomos de carbono e hidrógeno.

**Tabla G.1**  
Estimación de la masa molecular como función del número de átomos de carbono e hidrógeno

Familia	Simbología	Fórmula Química	Masa Molecular, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Parafinas	P	$C_nH_{2n+2}$	$12n+1(2n+2)$
Nafténicos	N	$C_nH_{2n}$	$12n+1(2n)$
Aromáticos	A	$C_nH_{2n-6}$	$12n+1(2n-6)$

Por lo que el cálculo de la masa molecular promedio de la mezcla se puede expresar como:

$$MM_F = x_p(12n + 2n + 2) + x_N(12n + 2n) + x_A(12n + 2n - 6) \quad (G.2)$$

Si se despeja "n" de la ecuación (G.2) se obtiene:

$$n = \left( \frac{1}{14(x_p + x_N + x_A)} \right) (MM_F - 2x_p + 6x_A) \quad (G.3)$$

Debido a que  $x_p + x_N + x_A = 1$ , finalmente se llega a que:

$$n = \left( \frac{1}{14} \right) (MM_F - 2x_p + 6x_A) \quad (G.4)$$

La metodología propone que el valor de n puede determinar cual es el hidrocarburo lineal más representativo de algún combustible en particular. Con la finalidad de ilustrar el empleo de la metodología, a continuación se muestran dos ejemplos.

Ejemplo 1. Se tiene nafta de bajo punto de ebullición con un peso molecular promedio de  $MM_F = 120 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y las siguientes concentraciones:  $x_p = 0.619$ ;  $x_N = 0.306$ ;  $x_A = 0.076$ , (los datos anteriores se encuentran en el informe IMP-22 de plantas piloto, donde se realizó la caracterización de una nafta en el laboratorio central del Instituto Mexicano del Petróleo).

$$n = \frac{1}{14} \{120 - 2(0.619) + 6(0.076)\} = 8.51 \approx 9 \quad (G.5)$$

Por lo que el compuesto representativo es el n-nonano.

2. Se tiene un combustóleo con un peso molecular promedio de  $MM_F = 227 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y las siguientes concentraciones:  $x_p = 0.298$ ;  $x_N = 0.456$ ;  $x_A = 0.224$  (nuevamente los valores anteriores se encuentran publicados en el informe IMP-22).

$$n = \frac{1}{14} \{227 - 2(0.298) + 6(0.224)\} = 16.3 \approx 16 \quad (G.6)$$

Por lo que en este caso el compuesto representativo es el n-C<sub>16</sub>.

El diesel empleado en este trabajo tuvo características similares al combustóleo presentado en el ejemplo 2 El resultado anterior permitió justificar la utilización del

disolvente  $n\text{-C}_{16}$  (como compuesto modelo representativo del diesel) durante las reacciones de oxidación del presente trabajo de investigación.

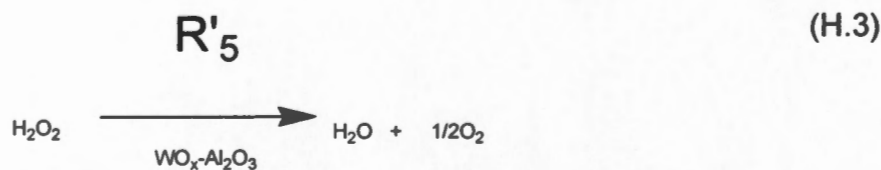
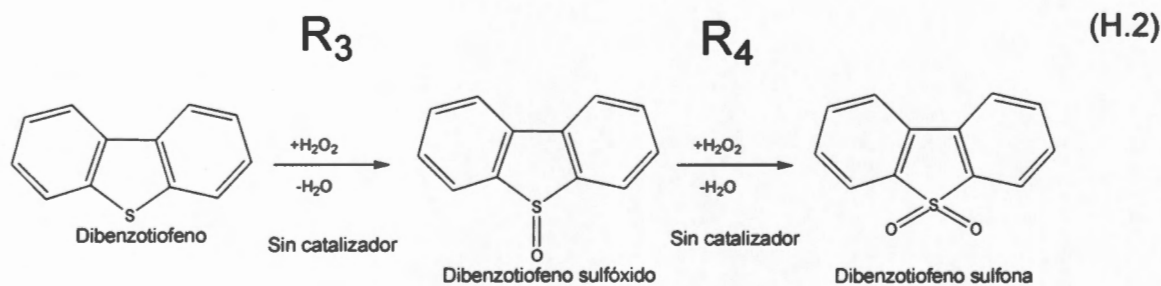
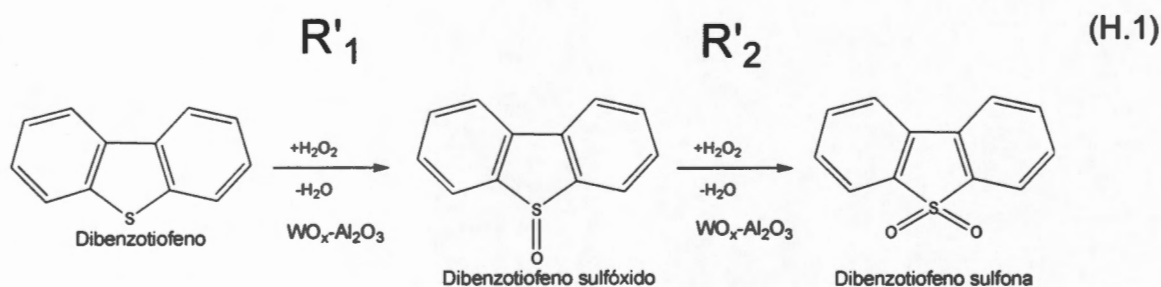
## G.2 Referencia

- [1] Smith, R.B., Chem. Eng. Progr., 55 (6), 76-80, 1959.

## Equilibrio Termodinámico

### H.1 Energía libre de formación

Como ya se ha mencionado previamente, durante las evaluaciones catalíticas ocurren las reacciones (H.1), (H.2) y (H.3).



Como se sabe el valor de la constante de equilibrio es independiente de la utilización o no del catalizador. En este sentido no habrá distinción de la  $K_{eq}$  para las reacciones  $R'_1$  y  $R_3$ ; así como para las reacciones  $R'_2$  y  $R_4$ .

Para poder estimar el valor de la constante de equilibrio se requiere conocer el valor de formación de la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía. Para el cálculo de estas propiedades se emplearon los modelos de contribución de grupos siguientes: Marrero-Gani, Joback-Reid, Benson y Benson RS, donde se utilizaron los softwares comerciales ICAS<sup>TM</sup> y ASPEN<sup>TM</sup>.

La Tabla H.1 muestra los valores que se estimaron para la energía libre de formación para el DBT, DBTO y DBTO<sub>2</sub>.

**Tabla H.1**  
Energía libre de formación para DBT, DBTO y DBTO<sub>2</sub>

Compuesto	$\Delta G^{\circ}_{\text{formación}} \times 10^{-5},$ J·mol <sup>-1</sup>			
DBT (s)	3.427 <sup>a</sup>	3.882 <sup>b,c</sup>	2.485 <sup>d</sup>	2.433 <sup>e</sup>
DBTO (s)	-	-	1.036 <sup>d</sup>	-
DBTO <sub>2</sub> (s)	0.725 <sup>a</sup>	-	-0.692 <sup>d</sup>	-

<sup>a</sup>Marrero-Gani (ICAS); <sup>b</sup>Joback-Reid (ICAS); <sup>c</sup>Joback-Reid (ASPEN); <sup>d</sup>Benson (ASPEN); <sup>e</sup>Chirico y col. [1].

Se observa que hay un error relativo de 2.1 % entre el valor de la energía libre de formación para la molécula de DBT obtenida con el método de Benson con respecto al valor reportado por Chirico [1].

## H.2 Entalpía de formación

En la Tabla H.2 se reporta el valor estimado de la entalpía de formación para el DBT, DBTO y DBTO<sub>2</sub>. El valor de entalpía de formación para el DBT obtenido en este trabajo se comparó con el valor publicado en el trabajo de Chirico [1].

**Tabla H.2**  
Entalpía de formación para DBT, DBTO y DBTO<sub>2</sub>

Compuesto	$\Delta H^{\circ}_{\text{formación}} \times 10^{-5},$ J·mol <sup>-1</sup>					
DBT (s)	2.646 <sup>a</sup>	3.098 <sup>b</sup>	3.098 <sup>c</sup>	1.773 <sup>d</sup>	2.528 <sup>e</sup>	1.490 <sup>f</sup>
DBTO (s)	-	-	-	0.361 <sup>d</sup>	1.283 <sup>e</sup>	-
DBTO <sub>2</sub> (s)	-0.531 <sup>a</sup>	-	-	-1.935 <sup>d</sup>	-1.086 <sup>e</sup>	-

<sup>a</sup>Marrero-Gani (ICAS); <sup>b</sup>Joback-Reid (ICAS); <sup>c</sup>Joback-Reid (ASPEN); <sup>d</sup>Benson (ASPEN); <sup>e</sup>BensonRS(ASPEN); <sup>f</sup>Chirico y col. [1].

En este caso no se observó una buena concordancia entre el valor de entalpía de formación obtenido con el método de Benson con el valor reportado por Chirico y col [1], ya que el error relativo entre ambos fue de 19 %.

## H.3 Entropía de formación

La expresión termodinámica que relaciona la entalpía y la energía libre de Gibbs con la entropía esta dada por:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (\text{H.4})$$

A partir de la ecuación (H.4) y de los resultados de las Tablas H.1 y H.2 se determinan los valores la entropía de formación para el DBT, DBTO y DBTO<sub>2</sub> (ver Tabla H.3).

**Tabla H.3**  
Entropía de formación para DBT, DBTO y DBTO<sub>2</sub>

Compuesto	$\Delta S^\circ_{\text{formación}} \times 10^{-2},$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$				
DBT (s)	-2.619 <sup>a</sup>	-2.629 <sup>b</sup>	-2.629 <sup>c</sup>	-2.388 <sup>d</sup>	-3.161 <sup>e</sup>
DBTO (s)	-	-	-	0.829 <sup>d</sup>	-
DBTO <sub>2</sub> (s)	-4.213 <sup>a</sup>	-	-	-1.321 <sup>d</sup>	-

<sup>a</sup>Marrero-Gani (ICAS); <sup>b</sup>Joback-Reid (ICAS); <sup>c</sup>Joback-Reid (ASPEN); <sup>d</sup>Benson (ASPEN); <sup>e</sup>Chirico y col. [1].

Los resultados anteriores se determinaron escogiendo el estado de referencia a 298 K.

Se observó que en todos los casos el método de Benson estimó de manera más aproximada los valores de  $\Delta G^\circ_{\text{formación}}$  y  $\Delta H^\circ_{\text{formación}}$  para la molécula de DBT, ya que estos valores están más próximos a los valores publicados en el trabajo de Chirico y col. [1].

Por otro lado, las expresiones para la energía libre y entalpía de reacción en el estado estándar están dadas por:

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = \sum v_i \Delta G^\circ_{\text{formación},i} \quad (\text{H.5})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \sum v_i \Delta H^\circ_{\text{formación},i} \quad (\text{H.6})$$

Recordar que por convención se utilizan coeficientes estequiométricos  $v_i > 0$  cuando se trata de productos y  $v_i < 0$  cuando se trata de reactivos.

En la Tabla H.4 se presentan los valores de  $\Delta H^\circ_{\text{formación}}$  y  $\Delta G^\circ_{\text{formación}}$  publicados por Chang [2].

**Tabla H.4**  
Entalpía de formación y energía libre de formación de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>

Compuesto	$\Delta H^\circ_{\text{formación}} \times 10^{-5},$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ_{\text{formación}} \times 10^{-5},$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
H <sub>2</sub> O (l)	-2.418 <sup>a</sup>	-2.286 <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-1.361 <sup>a</sup>	-1.056 <sup>a</sup>
O <sub>2</sub> (g)	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Chang [2]

La constante de equilibrio en la temperatura de referencia se calcula con:

$$\ln K(298 \text{ K}) = \frac{-\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ}}{RT} \quad (\text{H.7})$$

El cálculo de la energía libre de Gibbs de reacción para R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> se realizó por medio de la forma desarrollada de la ecuación (H.5) considerando la estequiometría de la reacción y los valores dados en las Tablas H.1 y H.4.

Para R<sub>1</sub> ó R<sub>3</sub>:

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = [(1)(1.036 \times 10^5) + (1)(-2.286 \times 10^5) + (-1)(2.485 \times 10^5) + (-1)(-1.056 \times 10^5)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.679 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{H.8})$$

Para R<sub>2</sub> ó R<sub>4</sub>:

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = [(1)(-0.692 \times 10^5) + (1)(-2.286 \times 10^5) + (-1)(1.036 \times 10^5) + (-1)(-1.056 \times 10^5)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.958 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{H.9})$$

Para R<sub>5</sub>:

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = [(1)(-2.286 \times 10^5) + (-0.5)(0) + (-1)(-1.056 \times 10^5)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.230 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{H.10})$$

Asimismo la entalpía de cada reacción se calculó desarrollando la ecuación (H.6):

Para R<sub>1</sub> ó R<sub>3</sub>:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = [(1)(0.361 \times 10^5) + (1)(-2.418 \times 10^5) + (-1)(1.773 \times 10^5) + (-1)(-1.361 \times 10^5)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.469 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{H.11})$$

Para R<sub>2</sub> ó R<sub>4</sub>:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = [(1)(-1.935 \times 10^5) + (1)(-2.418 \times 10^5) + (-1)(0.361 \times 10^5) + (-1)(-1.361 \times 10^5)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.353 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{H.12})$$

Para R<sub>5</sub>:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = [(1)(-2.418 \times 10^5) + (-0.5)(0) + (-1)(-1.361 \times 10^5)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.057 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{H.13})$$

La constante de equilibrio para cada reacción (evaluada a la temperatura estándar) se calculó de la siguiente manera:

Para R'<sub>1</sub> ó R<sub>3</sub>:

$$\ln K'_1(298 \text{ K}) = \ln K_3(298 \text{ K}) = \frac{2.679 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(298 \text{ K})} = 108.13 \quad (\text{H.14})$$

Para R'<sub>2</sub> ó R<sub>4</sub>:

$$\ln K'_2(298 \text{ K}) = \ln K_4(298 \text{ K}) = \frac{2.958 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(298 \text{ K})} = 119.39 \quad (\text{H.15})$$

Para R<sub>5</sub>:

$$\ln K_5(298 \text{ K}) = \frac{1.230 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(298 \text{ K})} = 49.65 \quad (\text{H.16})$$

Para calcular la constante de equilibrio a diferentes temperaturas se puede emplear la ecuación (H.13).

$$\ln K(T) = \ln K(298 \text{ K}) - \frac{\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \quad (\text{H.17})$$

donde:  $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> se encuentran reportados en la sección 7.5.2 del capítulo VII.

#### H.4 Referencias

- [1] Chirico, R.D.; Knipmeyer S.E.; Nguyen A. y Steele W.V., J. Chem Thermodyn., 23, 431-450, 1991.
- [2] Chang, R., Química, 6<sup>a</sup> ed., Mc Graw Hill Interamericana, México, p. 994, 1999.



---

# Apéndice I

---

## Estadística

### I.1 Distribución t de student

La Tabla I.1 muestra los valores de la variable t de student ( $t_c$ ) como función de los grados de libertad [1]. En la Tabla I.1 se incluyen los valores de  $t_c$  con diferentes porcentajes de confiabilidad.

**Tabla I.1**  
Valores percentiles para la distribución t de student como función de los grados de libertad

Grados de libertad	$t_{0.75}$	$t_{0.80}$	$t_{0.90}$	$t_{0.95}$
1	1.000	1.376	3.08	6.31
2	0.816	1.061	1.89	2.92
3	0.765	0.978	1.64	2.35
4	0.741	0.941	1.53	2.13
5	0.727	0.920	1.48	2.02
6	0.718	0.906	1.44	1.94
7	0.711	0.896	1.42	1.90
8	0.706	0.889	1.40	1.86
9	0.703	0.883	1.38	1.83
10	0.700	0.879	1.37	1.81
11	0.697	0.876	1.36	1.80
12	0.695	0.873	1.36	1.78
13	0.694	0.870	1.35	1.77
14	0.692	0.868	1.34	1.76
15	0.691	0.866	1.34	1.75
16	0.690	0.865	1.34	1.75
17	0.689	0.863	1.33	1.74
18	0.688	0.862	1.33	1.73
19	0.688	0.861	1.33	1.73
20	0.687	0.860	1.32	1.72
21	0.686	0.859	1.32	1.72
22	0.686	0.858	1.32	1.72
23	0.685	0.858	1.32	1.71
24	0.685	0.857	1.32	1.71
25	0.684	0.856	1.32	1.71
26	0.684	0.856	1.32	1.71
27	0.684	0.855	1.31	1.70
28	0.683	0.855	1.31	1.70
29	0.683	0.854	1.31	1.70
30	0.683	0.854	1.31	1.70
120	0.677	0.845	1.29	1.66
$\infty$	0.674	0.842	1.28	1.64

## I.2 Matriz de covarianza

En esta sección se reportan los valores estimados de la matriz de covarianza de cada uno de los modelos examinados.

**Tabla I.2**  
Matriz de covarianza del modelo LHHW

T, K	Matriz de covarianza
313	$\begin{bmatrix} 1 & 0.52 & -0.99 & -0.99 & -0.99 & -0.99 \\ 0.52 & 1 & -0.63 & -0.64 & -0.53 & -0.60 \\ -0.99 & -0.63 & 1 & 0.99 & 0.99 & 0.99 \\ -0.99 & -0.64 & 0.99 & 1 & 0.99 & 0.99 \\ -0.99 & -0.53 & 0.99 & 0.99 & 1 & 0.99 \\ -0.99 & -0.60 & 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 \end{bmatrix}$
323	$\begin{bmatrix} 1 & 0.90 & -0.97 & 0.92 & -0.35 & -0.90 \\ 0.90 & 1 & -0.91 & 0.80 & -0.59 & -0.71 \\ -0.97 & -0.91 & 1 & -0.97 & 0.27 & -0.52 \\ 0.92 & 0.80 & -0.97 & 1 & -0.06 & -0.50 \\ -0.35 & -0.59 & 0.27 & -0.06 & 1 & -0.32 \\ -0.90 & -0.71 & -0.52 & -0.50 & -0.32 & 1 \end{bmatrix}$
333	$\begin{bmatrix} 1 & 0.74 & -0.92 & 0.57 & 0.88 & 0.65 \\ 0.74 & 1 & -0.87 & 0.42 & 0.64 & 0.52 \\ -0.92 & -0.87 & 1 & -0.74 & -0.87 & -0.72 \\ 0.57 & 0.42 & -0.74 & 1 & 0.62 & 0.53 \\ 0.88 & 0.64 & -0.87 & 0.62 & 1 & 0.45 \\ 0.65 & 0.52 & -0.72 & 0.53 & 0.45 & 1 \end{bmatrix}$
343	$\begin{bmatrix} 1 & 0.83 & 0.57 & -0.75 & 0.58 & 0.65 \\ 0.83 & 1 & 0.92 & -0.99 & 0.92 & 0.73 \\ 0.57 & 0.92 & 1 & -0.97 & 0.99 & 0.82 \\ -0.75 & -0.99 & -0.97 & 1 & -0.97 & 0.75 \\ 0.58 & 0.92 & 0.99 & -0.97 & 1 & 0.69 \\ 0.65 & 0.73 & 0.82 & 0.75 & 0.69 & 1 \end{bmatrix}$

**Tabla I.3**  
Matriz de covarianza del modelo ER-ADS-DBT

T, K	Matriz de covarianza
313	$\begin{bmatrix} 1 & -0.60 & -0.57 & 0.48 \\ -0.60 & 1 & -0.71 & 0.65 \\ -0.57 & -0.71 & 1 & 0.64 \\ 0.48 & 0.65 & 0.64 & 1 \end{bmatrix}$
323	$\begin{bmatrix} 1 & -0.67 & -0.72 & 0.78 \\ -0.67 & 1 & -0.80 & 0.61 \\ -0.72 & -0.80 & 1 & 0.74 \\ 0.78 & 0.61 & 0.74 & 1 \end{bmatrix}$
333	$\begin{bmatrix} 1 & -0.59 & -0.52 & 0.48 \\ -0.59 & 1 & -0.70 & 0.52 \\ -0.52 & -0.70 & 1 & 0.54 \\ 0.48 & 0.52 & 0.54 & 1 \end{bmatrix}$
343	$\begin{bmatrix} 1 & -0.49 & -0.54 & 0.45 \\ -0.49 & 1 & -0.62 & 0.48 \\ -0.54 & -0.62 & 1 & 0.44 \\ 0.45 & 0.48 & 0.44 & 1 \end{bmatrix}$

**Tabla I.4**  
Matriz de covarianza del modelo ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

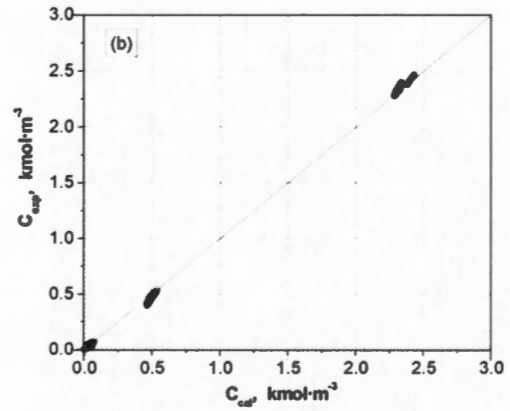
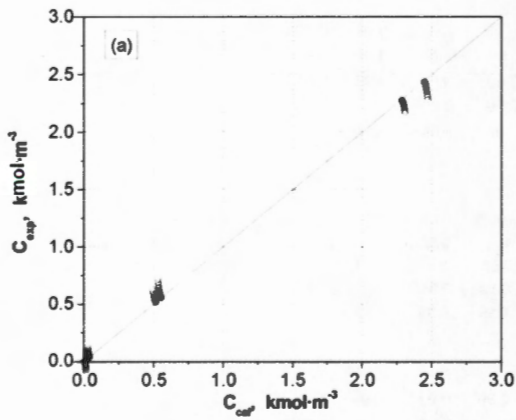
T, K	Matriz de covarianza
313	$\begin{bmatrix} 1 & -0.99 & -0.99 & 0.99 & 0.99 \\ -0.99 & 1 & -0.99 & 0.99 & 0.99 \\ -0.99 & -0.99 & 1 & 0.98 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.98 & 1 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 \end{bmatrix}$
323	$\begin{bmatrix} 1 & -0.99 & 0.99 & 0.99 & 0.99 \\ -0.99 & 1 & -0.99 & 0.99 & 0.99 \\ 0.99 & -0.99 & 1 & 0.99 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 \end{bmatrix}$
333	$\begin{bmatrix} 1 & -0.26 & 0.65 & 0.71 & 0.99 \\ -0.26 & 1 & 0.55 & 0.62 & 0.99 \\ 0.65 & 0.55 & 1 & 0.81 & 0.99 \\ 0.71 & 0.62 & 0.81 & 1 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 \end{bmatrix}$
343	$\begin{bmatrix} 1 & -0.99 & 0.99 & 0.99 & 0.99 \\ -0.99 & 1 & 0.98 & 0.99 & 0.99 \\ 0.99 & 0.98 & 1 & 0.99 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 \end{bmatrix}$

**Tabla I.5**  
Matriz de covarianza del modelo MVK

T, K	Matriz de covarianza
313	$\begin{bmatrix} 1 & 0.99 & 0.98 & 0.99 \\ 0.99 & 1 & 0.98 & 0.99 \\ 0.98 & 0.98 & 1 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 \end{bmatrix}$
323	$\begin{bmatrix} 1 & 0.98 & 0.98 & 0.99 \\ 0.98 & 1 & 0.98 & 0.99 \\ 0.98 & 0.98 & 1 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 \end{bmatrix}$
333	$\begin{bmatrix} 1 & 0.99 & 0.98 & 0.99 \\ 0.99 & 1 & 0.98 & 0.99 \\ 0.98 & 0.98 & 1 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 \end{bmatrix}$
343	$\begin{bmatrix} 1 & 0.98 & 0.97 & 0.99 \\ 0.98 & 1 & 0.98 & 0.99 \\ 0.97 & 0.98 & 1 & 0.99 \\ 0.99 & 0.99 & 0.99 & 1 \end{bmatrix}$

### I.3 Diagramas de paridad

En las Figuras I.1 (a), (b), (c) y (d) se presentan los diagramas de paridad del modelo LHHW a cuatro diferentes temperaturas.



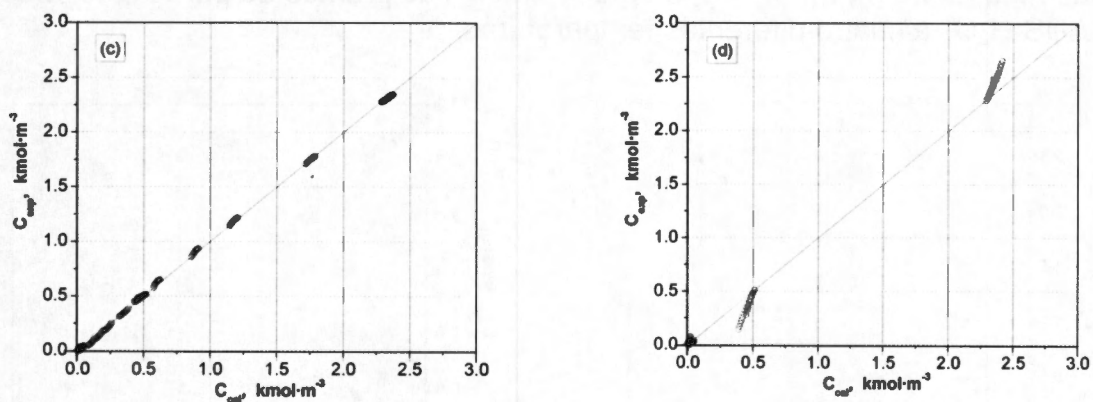


Figura I.1 Diagramas de paridad para el modelo LHHW. (a) 313 K, (b) 323 K, (c) 333 K y (d) 343 K

En las Figuras I.2 (e), (f), (g) y (h) se presentan los diagramas de paridad del modelo ER-ADS-DBT a cuatro diferentes temperaturas.

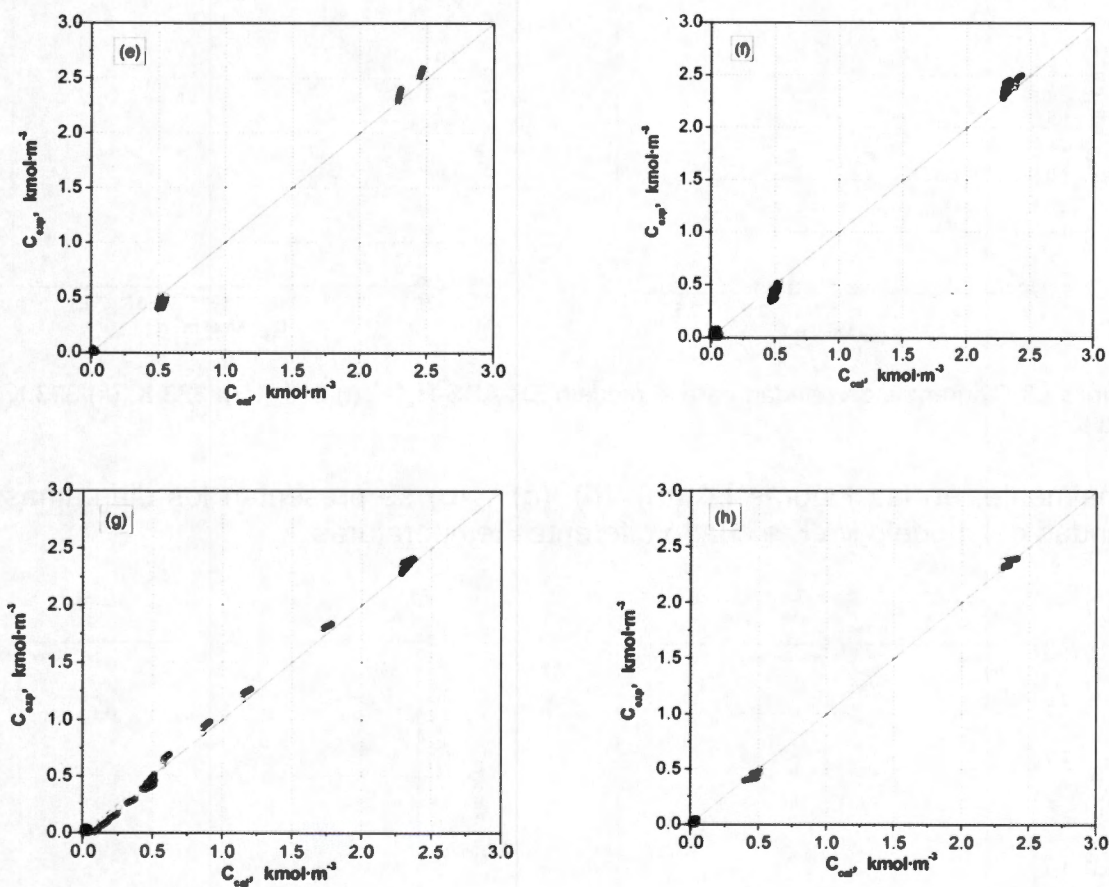


Figura I.2 Diagramas de paridad para el modelo ER-ADS-DBT. (e) 313 K, (f) 323 K, (g) 333 K y (h) 343 K

En las Figuras I.3 (i), (j), (k) y (l) se presentan los diagramas de paridad del modelo ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a cuatro diferentes temperaturas.

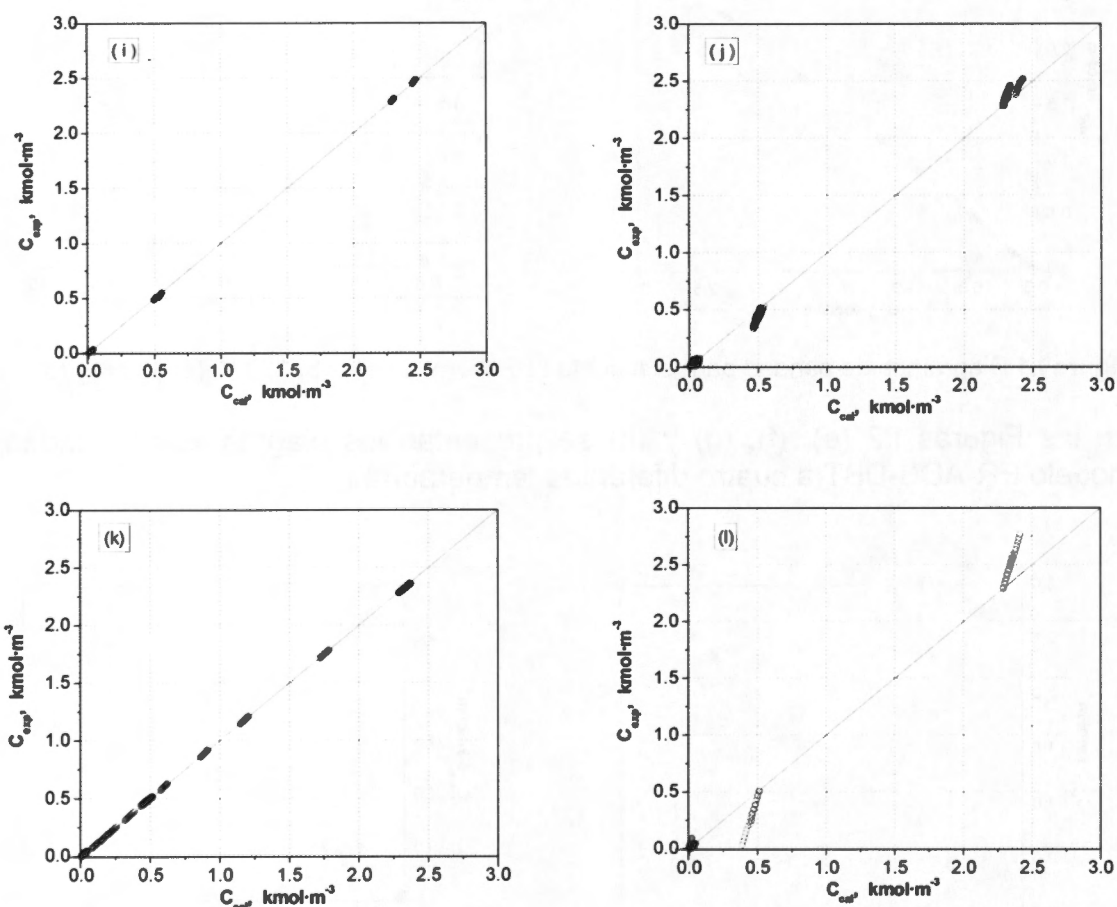
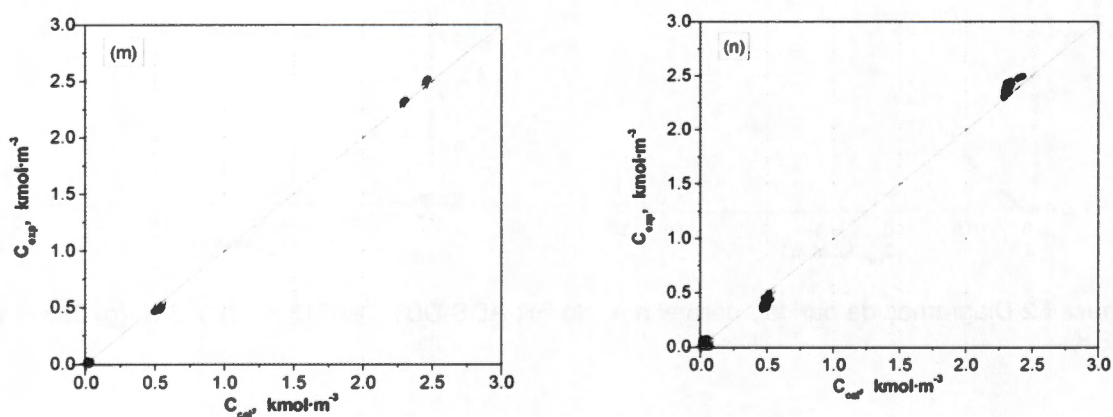


Figura I.3 Diagramas de paridad para el modelo ER-ADS-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (i) 313 K, (j) 323 K, (k) 333 K y (l) 343 K

Finalmente, en las Figuras I.4 (m), (n), (o) y (p) se presentan los diagramas de paridad del modelo MVK a cuatro diferentes temperaturas.



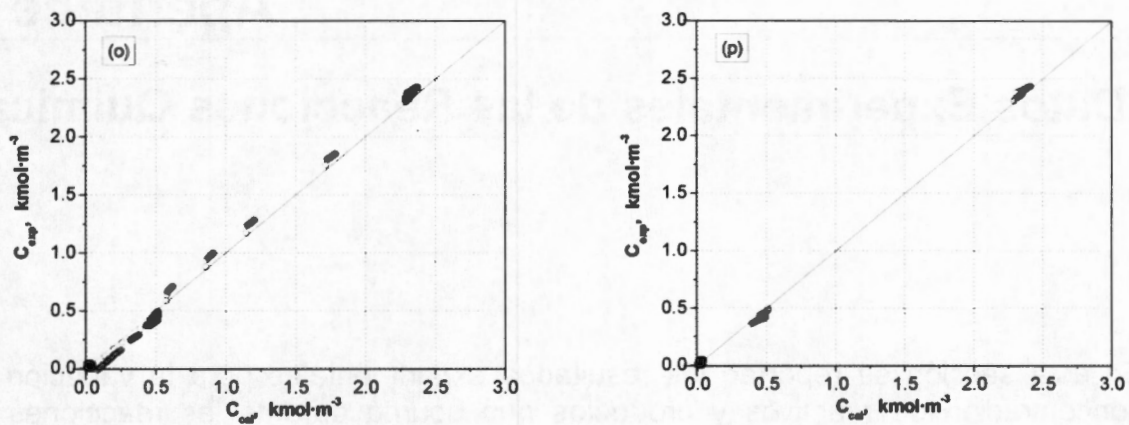


Figura I.4 Diagramas de paridad para el modelo MVK. (m) 313 K, (n) 323 K, (o) 333 K y (p) 343 K

#### I.4 Referencia

- [1] Murray, S.; Schiller, J. y Srinivasan, R.A., Probabilidad y Estadística (Serie Schaum), 2ª ed., Mc Graw Hill, Bogotá-Colombia, p. 402, 2004.

## Datos Experimentales de las Reacciones Químicas

En esta sección se reportan los resultados experimentales para la variación de concentración de reactivos y productos que ocurrió durante las reacciones de oxidación de DBT y descomposición de  $H_2O_2$  estudiadas en este trabajo. Cabe mencionar que la concentración de DBT que se presenta en las Tablas J.1 a J.9 es la suma de las concentraciones de DBT presentes en la fase no-polar y polar, es decir  $C_{DBT} = C_{DBT, no-polar} + C_{DBT, polar}$  y cuya variación ocurre por las reacciones  $R'_1$  y  $R_3$  descritas en el capítulo VII. Por otra parte, las concentraciones de  $H_2O_2$  y  $H_2O$  reportadas en las Tablas J.1 a J.9 se refieren a las concentraciones netas de estos compuestos y cuya variación ocurren por las reacciones  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  previamente descritas en el capítulo VII.

### J.1 Reacciones con variación de la concentración inicial de DBT

**Tabla J.1**  
Resultados experimentales de las reacciones 1 a 4 en donde se varió la concentración inicial de DBT a 313 K

No. rxn	t, h	$C_{DBT}$ , $kmol \cdot m^{-3}$	$C_{DBTO_2}$ , $kmol \cdot m^{-3}$	$C_{H_2O_2}$ , $kmol \cdot m^{-3}$	$C_{H_2O}$ , $kmol \cdot m^{-3}$	$C_{O_2}$ , $kmol \cdot m^{-3}$
1	0.000	0.0220	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0207	0.0004	0.5149	2.2842	0.0000
	0.500	0.0200	0.0020	0.5132	2.2859	0.0002
	1.000	0.0193	0.0027	0.5114	2.2877	0.0005
	2.000	0.0173	0.0047	0.5065	2.2926	0.0009
	3.000	0.0160	0.0060	0.5029	2.2962	0.0014
	4.000	0.0147	0.0073	0.4993	2.2998	0.0018
	5.000	0.0133	0.0080	0.4957	2.3034	0.0023
	6.000	0.0120	0.0093	0.4922	2.3070	0.0027

rxn = reacción química



(Tabla J.1, continuación)

No. rxn	t, h	C <sub>DBT</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>DBTO<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>
2	0.000	0.0343	0.0000	0.5546	2.4444	0.0000
	0.083	0.0343	0.0007	0.5545	2.4445	0.0000
	0.500	0.0329	0.0029	0.5513	2.4478	0.0002
	1.000	0.0322	0.0040	0.5491	2.4500	0.0004
	2.000	0.0303	0.0058	0.5446	2.4545	0.0009
	3.000	0.0286	0.0071	0.5405	2.4586	0.0014
	4.000	0.0271	0.0079	0.5367	2.4624	0.0018
	5.000	0.0257	0.0093	0.5329	2.4662	0.0023
6.000	0.0243	0.0100	0.5291	2.4699	0.0027	
3	0.000	0.0500	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0480	0.0004	0.5136	2.2856	0.0000
	0.500	0.0467	0.0033	0.5105	2.2886	0.0002
	1.000	0.0460	0.0040	0.5087	2.2904	0.0005
	2.000	0.0433	0.0067	0.5025	2.2966	0.0009
	3.000	0.0420	0.0080	0.4989	2.3002	0.0014
	4.000	0.0407	0.0093	0.4953	2.3038	0.0018
	5.000	0.0393	0.0107	0.4917	2.3074	0.0023
6.000	0.0380	0.0120	0.4882	2.3110	0.0027	
4	0.000	0.0620	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0600	0.0004	0.5136	2.2856	0.0000
	0.500	0.0587	0.0032	0.5105	2.2886	0.0002
	1.000	0.0580	0.0039	0.5087	2.2904	0.0005
	2.000	0.0553	0.0068	0.5025	2.2966	0.0009
	3.000	0.0540	0.0079	0.4989	2.3002	0.0014
	4.000	0.0527	0.0096	0.4953	2.3038	0.0018
	5.000	0.0513	0.0115	0.4917	2.3074	0.0023
6.000	0.0500	0.0125	0.4882	2.3110	0.0027	

Tabla J.2

Resultados experimentales de las reacciones 5 a 12 en donde se varió la concentración inicial de DBT a 323 K

No. rxn	t, h	C <sub>DBT</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>DBTO<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>
5	0.000	0.0113	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0107	0.0007	0.5162	2.2830	0.0001
	0.500	0.0100	0.0013	0.5141	2.2851	0.0005
	1.000	0.0087	0.0027	0.5105	2.2887	0.0009
	2.000	0.0060	0.0053	0.5033	2.2959	0.0019
	3.000	0.0047	0.0067	0.4987	2.3004	0.0028
	4.000	0.0033	0.0080	0.4942	2.3049	0.0037
	5.000	0.0020	0.0093	0.4897	2.3094	0.0046

(Tabla J.2 continuación)

No. rxn	t, h	C <sub>DBT</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>DBTO<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>
6	0.000	0.0220	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0200	0.0020	0.5135	2.2856	0.0001
	0.500	0.0187	0.0040	0.5101	2.2891	0.0005
	1.000	0.0180	0.0053	0.5078	2.2913	0.0009
	2.000	0.0140	0.0100	0.4979	2.3012	0.0019
	3.000	0.0113	0.0127	0.4907	2.3084	0.0028
	4.000	0.0087	0.0140	0.4836	2.3156	0.0037
	5.000	0.0073	0.0160	0.4790	2.3201	0.0046
	6.000	0.0053	0.0167	0.4732	2.3259	0.0056
7	0.000	0.0340	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0320	0.0020	0.5135	2.2856	0.0001
	0.500	0.0307	0.0040	0.5101	2.2891	0.0005
	1.000	0.0300	0.0053	0.5078	2.2913	0.0009
	2.000	0.0260	0.0100	0.4979	2.3012	0.0019
	3.000	0.0233	0.0127	0.4907	2.3084	0.0028
	4.000	0.0200	0.0140	0.4822	2.3169	0.0037
	5.000	0.0180	0.0160	0.4764	2.3228	0.0046
	6.000	0.0160	0.0167	0.4705	2.3286	0.0056
8	0.000	0.0467	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0440	0.0027	0.5122	2.2870	0.0001
	0.500	0.0433	0.0033	0.5101	2.2891	0.0005
	1.000	0.0413	0.0053	0.5051	2.2940	0.0009
	2.000	0.0373	0.0093	0.4953	2.3039	0.0019
	3.000	0.0353	0.0113	0.4894	2.3097	0.0028
	4.000	0.0327	0.0140	0.4822	2.3169	0.0037
	5.000	0.0300	0.0167	0.4750	2.3241	0.0046
	6.000	0.0273	0.0193	0.4679	2.3313	0.0056
9	0.000	0.0466	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0426	0.0039	0.5096	2.2895	0.0001
	0.500	0.0414	0.0051	0.5064	2.2927	0.0005
	1.000	0.0398	0.0068	0.5023	2.2969	0.0009
	2.000	0.0378	0.0087	0.4965	2.3027	0.0019
	3.000	0.0337	0.0128	0.4864	2.3127	0.0028
	4.000	0.0318	0.0208	0.4806	2.3185	0.0037
	5.000	0.0294	0.0171	0.4741	2.3250	0.0046
	6.000	0.0273	0.0193	0.4679	2.3312	0.0056
10	0.000	0.0500	0.0000	0.5392	2.3765	0.0000
	0.083	0.0489	0.0011	0.5368	2.3789	0.0001
	0.500	0.0467	0.0033	0.5316	2.3841	0.0005
	1.000	0.0444	0.0056	0.5263	2.3895	0.0009
	2.000	0.0422	0.0089	0.5200	2.3958	0.0018
	3.000	0.0378	0.0110	0.5092	2.4065	0.0028
	4.000	0.0344	0.0133	0.5007	2.4150	0.0037
	5.000	0.0311	0.0156	0.4922	2.4235	0.0046
	6.000	0.0278	0.0189	0.4837	2.4320	0.0055

(Tabla J.2 continuación)

No. rxn	t, h	C <sub>DBT</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>DBTO<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>
11	0.000	0.0620	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0593	0.0027	0.5122	2.2870	0.0001
	0.500	0.0573	0.0047	0.5074	2.2917	0.0005
	1.000	0.0547	0.0073	0.5011	2.2980	0.0009
	2.000	0.0513	0.0107	0.4926	2.3065	0.0019
	3.000	0.0480	0.0140	0.4841	2.3151	0.0028
	4.000	0.0453	0.0167	0.4769	2.3222	0.0037
	5.000	0.0433	0.0187	0.4710	2.3281	0.0046
	6.000	0.0400	0.0220	0.4625	2.3366	0.0056
	12	0.000	0.0753	0.0000	0.5176	2.2815
0.083		0.0720	0.0027	0.5108	2.2883	0.0001
0.500		0.0700	0.0053	0.5061	2.2931	0.0005
1.000		0.0673	0.0080	0.4998	2.2993	0.0009
2.000		0.0640	0.0113	0.4913	2.3079	0.0019
3.000		0.0607	0.0147	0.4827	2.3164	0.0028
4.000		0.0580	0.0173	0.4756	2.3236	0.0037
5.000		0.0560	0.0193	0.4697	2.3294	0.0046
6.000		0.0527	0.0227	0.4612	2.3380	0.0056

**Tabla J.3**  
Resultados experimentales de las reacciones 13 a 19 en donde se varió la concentración inicial de DBT a 333 K

No. rxn	t, h	C <sub>DBT</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>DBTO<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>
13	0.000	0.0113	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0093	0.0013	0.5133	2.2858	0.0002
	0.500	0.0080	0.0033	0.5092	2.2900	0.0009
	1.000	0.0067	0.0047	0.5047	2.2944	0.0018
	2.000	0.0040	0.0080	0.4957	2.3034	0.0036
	3.000	0.0020	0.0093	0.4881	2.3110	0.0055
	4.000	0.0013	0.0100	0.4831	2.3160	0.0073
	14	0.000	0.0220	0.0000	0.5176	2.2815
0.083		0.0200	0.0020	0.5133	2.2858	0.0002
0.500		0.0180	0.0053	0.5078	2.2913	0.0009
1.000		0.0147	0.0087	0.4994	2.2998	0.0018
2.000		0.0107	0.0127	0.4878	2.3114	0.0036
3.000		0.0073	0.0147	0.4775	2.3216	0.0054
4.000		0.0053	0.0173	0.4699	2.3293	0.0072
5.000		0.0033	0.0193	0.4623	2.3369	0.0090
6.000	0.0020	0.0200	0.4560	2.3431	0.0108	

(Tabla J.3 continuación)

No. rxn	t, h	C <sub>DBT</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>DBTO<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>
15	0.000	0.0347	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0338	0.0013	0.5156	2.2835	0.0001
	0.500	0.0316	0.0047	0.5101	2.2890	0.0007
	1.000	0.0282	0.0067	0.5020	2.2971	0.0013
	2.000	0.0243	0.0120	0.4917	2.3074	0.0026
	3.000	0.0200	0.0153	0.4804	2.3187	0.0040
	4.000	0.0153	0.0193	0.4684	2.3307	0.0053
	5.000	0.0116	0.0227	0.4582	2.3409	0.0066
	6.000	0.0080	0.0240	0.4485	2.3506	0.0079
	16	0.000	0.0460	0.0000	0.5176	2.2815
0.083		0.0433	0.0027	0.5120	2.2871	0.0001
0.500		0.0413	0.0053	0.5065	2.2926	0.0009
1.000		0.0367	0.0080	0.4954	2.3037	0.0018
2.000		0.0313	0.0133	0.4811	2.3180	0.0036
3.000		0.0267	0.0187	0.4682	2.3309	0.0054
4.000		0.0227	0.0220	0.4566	2.3425	0.0072
5.000		0.0200	0.0247	0.4477	2.3514	0.0090
6.000		0.0167	0.0293	0.4374	2.3617	0.0108
17		0.000	0.0460	0.0000	0.5176	2.2815
	0.083	0.0440	0.0020	0.5134	2.2857	0.0001
	0.500	0.0407	0.0047	0.5054	2.2937	0.0008
	1.000	0.0380	0.0073	0.4985	2.3006	0.0016
	2.000	0.0327	0.0120	0.4847	2.3144	0.0031
	3.000	0.0280	0.0167	0.4723	2.3268	0.0047
	4.000	0.0247	0.0207	0.4625	2.3366	0.0062
	5.000	0.0207	0.0247	0.4514	2.3477	0.0078
	6.000	0.0173	0.0280	0.4416	2.3575	0.0093
	18	0.000	0.0626	0.0000	0.5176	2.2815
0.083		0.0584	0.0034	0.5091	2.2901	0.0001
0.500		0.0567	0.0060	0.5040	2.2951	0.0009
1.000		0.0527	0.0100	0.4942	2.3049	0.0018
2.000		0.0460	0.0173	0.4773	2.3219	0.0036
3.000		0.0404	0.0220	0.4625	2.3366	0.0054
4.000		0.0347	0.0280	0.4474	2.3517	0.0072
5.000		0.0302	0.0320	0.4349	2.3642	0.0090
6.000		0.0255	0.0364	0.4219	2.3772	0.0108
19		0.000	0.0773	0.0000	0.5176	2.2815
	0.083	0.0760	0.0027	0.5146	2.2845	0.0002
	0.500	0.0720	0.0067	0.5046	2.2945	0.0012
	1.000	0.0667	0.0113	0.4915	2.3076	0.0024
	2.000	0.0587	0.0193	0.4707	2.3284	0.0048
	3.000	0.0520	0.0267	0.4526	2.3465	0.0072
	4.000	0.0460	0.0327	0.4358	2.3633	0.0096
	5.000	0.0413	0.0380	0.4217	2.3774	0.0120
	6.000	0.0373	0.0420	0.4089	2.3902	0.0144

**Tabla J.4**  
Resultados experimentales de las reacciones 20 a 24 en donde se varió la concentración inicial de DBT a 343 K

No. rxn	t, h	C <sub>DBT</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>DBTO<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>
20	0.000	0.0113	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0100	0.0013	0.5144	2.2847	0.0003
	0.500	0.0067	0.0047	0.5050	2.2942	0.0017
	1.000	0.0033	0.0080	0.4949	2.3042	0.0034
	2.000	0.0007	0.0107	0.4829	2.3162	0.0067
21	0.000	0.0220	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0187	0.0020	0.5104	2.2887	0.0003
	0.500	0.0147	0.0080	0.4996	2.2995	0.0017
	1.000	0.0107	0.0107	0.4883	2.3109	0.0034
	2.000	0.0060	0.0160	0.4722	2.3269	0.0067
	3.000	0.0027	0.0193	0.4589	2.3403	0.0101
	4.000	0.0007	0.0213	0.4482	2.3510	0.0134
22	0.000	0.0340	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0313	0.0033	0.5118	2.2874	0.0003
	0.500	0.0267	0.0067	0.4996	2.2995	0.0017
	1.000	0.0220	0.0113	0.4869	2.3122	0.0034
	2.000	0.0147	0.0180	0.4656	2.3336	0.0067
	3.000	0.0093	0.0240	0.4482	2.3509	0.0101
	4.000	0.0053	0.0287	0.4335	2.3656	0.0134
	5.000	0.0027	0.0313	0.4215	2.3777	0.0168
23	0.000	0.0480	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0447	0.0027	0.5104	2.2887	0.0003
	0.500	0.0387	0.0080	0.4956	2.3035	0.0017
	1.000	0.0347	0.0133	0.4843	2.3149	0.0034
	2.000	0.0240	0.0247	0.4562	2.3429	0.0067
	3.000	0.0173	0.0307	0.4362	2.3629	0.0101
	4.000	0.0120	0.0360	0.4188	2.3803	0.0134
	5.000	0.0073	0.0407	0.4028	2.3963	0.0168
24	0.000	0.0626	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0602	0.0018	0.5124	2.2867	0.0002
	0.500	0.0560	0.0062	0.5018	2.2973	0.0013
	1.000	0.0509	0.0118	0.4889	2.3103	0.0027
	2.000	0.0414	0.0215	0.4646	2.3345	0.0054
	3.000	0.0332	0.0297	0.4427	2.3564	0.0081
	4.000	0.0268	0.0360	0.4245	2.3746	0.0107
	5.000	0.0200	0.0429	0.4057	2.3934	0.0134

J.2 Reacciones con variación de la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tabla J.5  
Resultados experimentales de las reacciones 25 a 28 en donde se varió la  
concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 313 K

No. rxn	t, h	C <sub>DBT</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>DBTO<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>
25	0.000	0.0460	0.0000	0.1294	0.5704	0.0000
	0.083	0.0460	0.0004	0.1293	0.5704	0.0000
	0.500	0.0453	0.0007	0.1276	0.5722	0.0002
	1.000	0.0453	0.0007	0.1272	0.5726	0.0005
	2.000	0.0447	0.0013	0.1249	0.5749	0.0009
	3.000	0.0447	0.0013	0.1240	0.5758	0.0014
	4.000	0.0440	0.0020	0.1218	0.5780	0.0018
	5.000	0.0433	0.0027	0.1195	0.5803	0.0023
	6.000	0.0427	0.0033	0.1173	0.5825	0.0027
26	0.000	0.0460	0.0000	0.2588	1.1407	0.0000
	0.083	0.0460	0.0004	0.2587	1.1408	0.0000
	0.500	0.0453	0.0007	0.2570	1.1425	0.0002
	1.000	0.0447	0.0013	0.2552	1.1443	0.0005
	2.000	0.0440	0.0020	0.2530	1.1466	0.0009
	3.000	0.0433	0.0027	0.2507	1.1488	0.0014
	4.000	0.0420	0.0040	0.2472	1.1524	0.0018
	5.000	0.0413	0.0047	0.2449	1.1546	0.0023
	6.000	0.0407	0.0053	0.2427	1.1569	0.0027
27	0.000	0.0460	0.0000	0.3882	1.7111	0.0000
	0.083	0.0453	0.0004	0.3868	1.7125	0.0000
	0.500	0.0447	0.0013	0.3851	1.7142	0.0002
	1.000	0.0440	0.0020	0.3833	1.7160	0.0005
	2.000	0.0427	0.0033	0.3797	1.7196	0.0009
	3.000	0.0413	0.0047	0.3762	1.7232	0.0014
	4.000	0.0400	0.0060	0.3726	1.7268	0.0018
	5.000	0.0387	0.0073	0.3690	1.7303	0.0023
	6.000	0.0380	0.0080	0.3668	1.7326	0.0027
28	0.000	0.0460	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0453	0.0004	0.5162	2.2829	0.0000
	0.500	0.0447	0.0013	0.5145	2.2846	0.0002
	1.000	0.0433	0.0027	0.5114	2.2877	0.0005
	2.000	0.0407	0.0053	0.5052	2.2940	0.0009
	3.000	0.0393	0.0067	0.5016	2.2976	0.0014
	4.000	0.0373	0.0087	0.4967	2.3025	0.0018
	5.000	0.0360	0.0100	0.4931	2.3061	0.0023
	6.000	0.0340	0.0120	0.4882	2.3110	0.0027

**Tabla J.6**  
Resultados experimentales de las reacciones 29 a 32 en donde se varió la concentración inicial de  $H_2O_2$  a 323 K

No. rxn	t, h	$C_{DBT}$ , $kmol \cdot m^{-3}$	$C_{DBTO_2}$ , $kmol \cdot m^{-3}$	$C_{H_2O_2}$ , $kmol \cdot m^{-3}$	$C_{H_2O}$ , $kmol \cdot m^{-3}$	$C_{O_2}$ , $kmol \cdot m^{-3}$
29	0.000	0.0460	0.0000	0.1294	0.5704	0.0000
	0.083	0.0453	0.0007	0.1279	0.5719	0.0001
	0.500	0.0447	0.0013	0.1258	0.5740	0.0005
	1.000	0.0440	0.0020	0.1236	0.5762	0.0009
	2.000	0.0433	0.0027	0.1204	0.5794	0.0019
	3.000	0.0427	0.0033	0.1172	0.5826	0.0028
	4.000	0.0420	0.0040	0.1140	0.5858	0.0037
	5.000	0.0413	0.0047	0.1108	0.5890	0.0046
	6.000	0.0407	0.0053	0.1076	0.5922	0.0056
30	0.000	0.0460	0.0000	0.2588	1.1407	0.0000
	0.083	0.0453	0.0007	0.2573	1.1422	0.0001
	0.500	0.0447	0.0013	0.2552	1.1443	0.0005
	1.000	0.0433	0.0027	0.2516	1.1479	0.0009
	2.000	0.0420	0.0040	0.2471	1.1525	0.0019
	3.000	0.0400	0.0060	0.2413	1.1583	0.0028
	4.000	0.0387	0.0073	0.2367	1.1628	0.0037
	5.000	0.0373	0.0087	0.2322	1.1673	0.0046
	6.000	0.0360	0.0100	0.2277	1.1719	0.0056
31	0.000	0.0460	0.0000	0.3882	1.7111	0.0000
	0.083	0.0447	0.0013	0.3854	1.7139	0.0001
	0.500	0.0433	0.0027	0.3820	1.7174	0.0005
	1.000	0.0420	0.0040	0.3784	1.7210	0.0009
	2.000	0.0393	0.0067	0.3712	1.7282	0.0019
	3.000	0.0373	0.0087	0.3653	1.7340	0.0028
	4.000	0.0353	0.0107	0.3595	1.7399	0.0037
	5.000	0.0327	0.0133	0.3523	1.7471	0.0046
	6.000	0.0307	0.0153	0.3464	1.7529	0.0056
32	0.000	0.0460	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0447	0.0013	0.5148	2.2843	0.0001
	0.500	0.0427	0.0033	0.5101	2.2891	0.0005
	1.000	0.0407	0.0053	0.5051	2.2940	0.0009
	2.000	0.0373	0.0087	0.4966	2.3025	0.0019
	3.000	0.0347	0.0113	0.4894	2.3097	0.0028
	4.000	0.0320	0.0140	0.4822	2.3169	0.0037
	5.000	0.0293	0.0167	0.4750	2.3241	0.0046
	6.000	0.0267	0.0193	0.4679	2.3313	0.0056

**Tabla J.7**  
Resultados experimentales de las reacciones 33 a 36 en donde se varió la  
concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 333 K

No. rxn	t, h	$C_{\text{DBT}}$ , $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$	$C_{\text{DBTO}_2}$ , $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ , $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ , $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$	$C_{\text{O}_2}$ , $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$
33	0.000	0.0447	0.0000	0.1294	0.5704	0.0000
	0.083	0.0433	0.0007	0.1264	0.5733	0.0002
	0.500	0.0427	0.0020	0.1236	0.5762	0.0009
	1.000	0.0420	0.0033	0.1205	0.5793	0.0018
	2.000	0.0393	0.0067	0.1115	0.5882	0.0036
	3.000	0.0360	0.0080	0.1013	0.5985	0.0054
	4.000	0.0333	0.0100	0.0923	0.6075	0.0072
	5.000	0.0327	0.0127	0.0874	0.6124	0.0090
	6.000	0.0300	0.0140	0.0785	0.6213	0.0108
34	0.000	0.0460	0.0000	0.2588	1.1407	0.0000
	0.083	0.0447	0.0007	0.2559	1.1437	0.0002
	0.500	0.0427	0.0020	0.2504	1.1492	0.0009
	1.000	0.0407	0.0040	0.2446	1.1550	0.0018
	2.000	0.0367	0.0080	0.2329	1.1666	0.0036
	3.000	0.0333	0.0113	0.2227	1.1769	0.0054
	4.000	0.0300	0.0147	0.2124	1.1872	0.0072
	5.000	0.0273	0.0180	0.2035	1.1961	0.0090
	6.000	0.0240	0.0213	0.1932	1.2064	0.0108
35	0.000	0.0453	0.0000	0.3882	1.7111	0.0000
	0.083	0.0440	0.0013	0.3853	1.7141	0.0002
	0.500	0.0400	0.0040	0.3758	1.7236	0.0009
	1.000	0.0380	0.0060	0.3699	1.7294	0.0018
	2.000	0.0333	0.0113	0.3570	1.7424	0.0036
	3.000	0.0293	0.0153	0.3454	1.7540	0.0054
	4.000	0.0260	0.0193	0.3351	1.7643	0.0072
	5.000	0.0227	0.0220	0.3248	1.7746	0.0091
	6.000	0.0193	0.0260	0.3145	1.7849	0.0109
36	0.000	0.0460	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0433	0.0027	0.5120	2.2871	0.0001
	0.500	0.0413	0.0053	0.5065	2.2926	0.0009
	1.000	0.0367	0.0080	0.4954	2.3037	0.0018
	2.000	0.0313	0.0133	0.4811	2.3180	0.0036
	3.000	0.0267	0.0187	0.4682	2.3309	0.0054
	4.000	0.0227	0.0220	0.4566	2.3425	0.0072
	5.000	0.0200	0.0247	0.4477	2.3514	0.0090
	6.000	0.0167	0.0293	0.4374	2.3617	0.0108



**Tabla J.8**  
Resultados experimentales de las reacciones 37 a 40 en donde se varió la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 343 K

No. rxn	t, h	C <sub>DBT</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>DBTO<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>O<sub>2</sub></sub> , kmol·m <sup>-3</sup>
37	0.000	0.0480	0.0000	0.1294	0.5704	0.0000
	0.083	0.0467	0.0013	0.1262	0.5736	0.0003
	0.500	0.0453	0.0027	0.1207	0.5791	0.0017
	1.000	0.0440	0.0040	0.1147	0.5851	0.0034
	2.000	0.0413	0.0067	0.1027	0.5971	0.0067
	3.000	0.0387	0.0093	0.0906	0.6092	0.0101
	4.000	0.0360	0.0120	0.0786	0.6212	0.0134
	5.000	0.0340	0.0140	0.0679	0.6319	0.0168
	6.000	0.0320	0.0160	0.0572	0.6426	0.0201
38	0.000	0.0460	0.0000	0.2588	1.1407	0.0000
	0.083	0.0453	0.0007	0.2569	1.1426	0.0003
	0.500	0.0433	0.0027	0.2501	1.1494	0.0017
	1.000	0.0393	0.0067	0.2388	1.1608	0.0034
	2.000	0.0333	0.0127	0.2201	1.1795	0.0067
	3.000	0.0287	0.0173	0.2040	1.1955	0.0101
	4.000	0.0240	0.0220	0.1880	1.2116	0.0134
	5.000	0.0207	0.0253	0.1746	1.2249	0.0168
	6.000	0.0180	0.0280	0.1626	1.2370	0.0201
39	0.000	0.0460	0.0000	0.3882	1.7111	0.0000
	0.083	0.0447	0.0013	0.3850	1.7143	0.0003
	0.500	0.0400	0.0060	0.3729	1.7265	0.0017
	1.000	0.0360	0.0100	0.3615	1.7378	0.0034
	2.000	0.0273	0.0187	0.3375	1.7619	0.0067
	3.000	0.0213	0.0247	0.3188	1.7806	0.0101
	4.000	0.0153	0.0307	0.3001	1.7993	0.0134
	5.000	0.0113	0.0347	0.2854	1.8140	0.0168
	6.000	0.0080	0.0380	0.2720	1.8273	0.0201
40	0.000	0.0460	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0453	0.0007	0.5158	2.2834	0.0003
	0.500	0.0367	0.0093	0.4956	2.3035	0.0017
	1.000	0.0327	0.0133	0.4843	2.3149	0.0034
	2.000	0.0213	0.0247	0.4549	2.3442	0.0067
	3.000	0.0127	0.0333	0.4309	2.3683	0.0101
	4.000	0.0087	0.0373	0.4162	2.3830	0.0134
	5.000	0.0053	0.0407	0.4028	2.3963	0.0168
	6.000	0.0007	0.0453	0.3867	2.4124	0.0201

**J.3 Reacciones con variación de la concentración inicial de DBTO<sub>2</sub>**

**Tabla J.9**  
Resultados experimentales de las reacciones 41 a 45 en donde se varió la concentración inicial de DBTO<sub>2</sub> a 323 K

No. rxn	t, h	C <sub>DBT,</sub> kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>DBTO<sub>2</sub>,</sub> kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,</sub> kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O,</sub> kmol·m <sup>-3</sup>	C <sub>O<sub>2</sub>,</sub> kmol·m <sup>-3</sup>
41	0.000	0.0466	0.0000	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0426	0.0039	0.5096	2.2895	0.0001
	0.500	0.0414	0.0051	0.5064	2.2927	0.0005
	1.000	0.0398	0.0068	0.5023	2.2969	0.0009
	2.000	0.0378	0.0087	0.4965	2.3027	0.0019
	3.000	0.0337	0.0128	0.4864	2.3127	0.0028
	4.000	0.0318	0.0208	0.4806	2.3185	0.0037
	5.000	0.0294	0.0171	0.4741	2.3250	0.0046
	6.000	0.0273	0.0193	0.4679	2.3312	0.0056
42	0.000	0.0467	0.0073	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0440	0.0087	0.5122	2.2870	0.0001
	0.500	0.0433	0.0100	0.5101	2.2891	0.0005
	1.000	0.0413	0.0120	0.5051	2.2940	0.0009
	2.000	0.0373	0.0140	0.4953	2.3039	0.0019
	3.000	0.0353	0.0160	0.4894	2.3097	0.0028
	4.000	0.0327	0.0200	0.4822	2.3169	0.0037
	5.000	0.0300	0.0233	0.4750	2.3241	0.0046
	6.000	0.0273	0.0253	0.4679	2.3313	0.0056
43	0.000	0.0461	0.0153	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0442	0.0173	0.5137	2.2854	0.0001
	0.500	0.0427	0.0187	0.5098	2.2893	0.0005
	1.000	0.0411	0.0200	0.5057	2.2934	0.0009
	2.000	0.0378	0.0233	0.4973	2.3018	0.0019
	3.000	0.0352	0.0260	0.4903	2.3088	0.0028
	4.000	0.0335	0.0280	0.4850	2.3141	0.0037
	5.000	0.0307	0.0307	0.4777	2.3215	0.0046
	6.000	0.0280	0.0333	0.4704	2.3288	0.0056
44	0.000	0.0460	0.0227	0.5176	2.2815	0.0000
	0.083	0.0453	0.0233	0.5162	2.2830	0.0001
	0.500	0.0440	0.0240	0.5127	2.2864	0.0005
	1.000	0.0433	0.0267	0.5105	2.2887	0.0009
	2.000	0.0407	0.0307	0.5033	2.2958	0.0019
	3.000	0.0387	0.0333	0.4974	2.3017	0.0028
	4.000	0.0360	0.0360	0.4902	2.3089	0.0037
	5.000	0.0347	0.0393	0.4857	2.3134	0.0046
	45	0.000	0.0461	0.0322	0.5176	2.2815
0.083		0.0453	0.0330	0.5160	2.2832	0.0001
0.500		0.0440	0.0343	0.5125	2.2866	0.0005
1.000		0.0433	0.0350	0.5103	2.2889	0.0009
2.000		0.0400	0.0383	0.5017	2.2974	0.0019
3.000		0.0380	0.0403	0.4959	2.3032	0.0028
4.000	0.0353	0.0430	0.4887	2.3104	0.0037	

### J.4 Cantidad de catalizador utilizada en las reacciones

En la Tabla J.10 se reporta la cantidad de catalizador por volumen de reacción que se utilizó en cada una de las reacciones del presente trabajo de investigación.

**Tabla J.10**  
Cantidad de catalizador por volumen de reacción utilizada en las reacciones de oxidación

No. rxn	Q, kg·m <sup>-3</sup>	No. rxn	Q, kg·m <sup>-3</sup>	No. rxn	Q, kg·m <sup>-3</sup>	No. rxn	Q, kg·m <sup>-3</sup>
1	0.4993	12	0.5018	23	0.4992	34	0.5005
2	0.4992	13	0.5053	24	0.4000	35	0.5040
3	0.4994	14	0.5020	25	0.4993	36	0.4992
4	0.4993	15	0.3667	26	0.4989	37	0.4998
5	0.5013	16	0.4993	27	0.4991	38	0.5003
6	0.5012	17	0.4333	28	0.5001	39	0.4995
7	0.5013	18	0.5007	29	0.5013	40	0.4993
8	0.5010	19	0.6667	30	0.5010	41	0.5027
9	0.5027	20	0.4990	31	0.4998	42	0.5013
10	0.4978	21	0.4999	32	0.5013	43	0.5007
11	0.5020	22	0.4995	33	0.5015	44	0.5000
						45	0.4999

rxn = reacción química

## Propiedades de Transporte

### K.1 Coeficiente de difusión binario

La difusividad efectiva ( $D_{12,ef}$ ) se puede determinar a partir del conocimiento del coeficiente de difusión binario ( $D_{12}^0$ ), la fracción vacía en los poros catalíticos y de la tortuosidad ( $\tau$ ). Por esta razón en esta sección primeramente se muestran los detalles de la estimación del coeficiente de difusión binario para los sistemas empleados en este trabajo.

Con una adaptación de la correlación empírica Wilke-Chang, dada por Poling y col. [1] se estimó el coeficiente de difusión binaria para sistemas líquidos a varias temperaturas, para los compuestos utilizados en este estudio.

$$D_{12}^0 = \frac{1.1728 \times 10^{-16} (\phi M_2)^{0.5} T}{\eta_2 V_1^{0.6}} \quad (K.1)$$

donde:  $D_{12}^0$  = coeficiente de difusión binario del soluto (1) y disolvente (2) a muy bajas concentraciones del soluto 2 en  $m^2 \cdot h^{-1}$ ;  $M_2$  = masa molecular del disolvente 2 en  $kg \cdot kmol^{-1}$ ;  $T$  = temperatura en K;  $\eta_2$  = viscosidad del disolvente 2 en  $Pa \cdot h^{-1}$ ;  $V_1$  = volumen molar del soluto 1 en su punto normal de ebullición en  $m^3 \cdot kmol^{-1}$ ;  $\phi$  = Factor de asociación del disolvente 2 (adimensional) y  $A = 1.1728 \times 10^{-16}$  en  $Pa \cdot h \cdot m^{1.8} \cdot kg^{-0.5} \cdot kmol^{-0.1} \cdot K^{-1}$ .

La adaptación consistió en realizar cambios en el valor del parámetro "A" definido por Poling y col., de tal manera que  $D_{12}^0$  tuviese unidades de  $m^2 \cdot h^{-1}$ .

De acuerdo a Satterfield y Sherwood, el valor de  $\phi$  para el agua es de 2.6; para el metanol es de 1.9; para etanol es de 1.5; para benceno, eter, n-heptano, y otros disolventes no asociados es de 1.0 [2].

Hay dos criterios que se deben cumplir para que tenga validez la utilización de la ecuación de Wilke-Chang, estos son: 1) las soluciones deben ser diluidas y 2) la difusión debe ocurrir con un volumen de las moléculas de soluto apropiado, de tal manera que  $V_m < f$ , donde  $f = 0.27 \times 10^{-3} (\phi \cdot M_2)^{1.87}$ .

En este trabajo se realizó el cálculo del coeficiente de difusión binario de los sistemas DBT+n-C<sub>16</sub>, DBT+GBL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+n-C<sub>16</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+GBL con el método de Wilke-Chang. Previamente al cálculo de los coeficientes de difusión se verificó que los dos criterios que impone el método de Wilke-Chang se cumplieran.

Previamente se determinó la viscosidad para el n-C<sub>16</sub> y GBL a diferentes temperaturas en la sección A.1.

Como se sabe, el valor de M<sub>2</sub> para el n-C<sub>16</sub> y GBL es 226.44 y 86.09 kg·kmol<sup>-1</sup>, respectivamente.

El valor de V<sub>m</sub> en el punto normal de ebullición para el DBT y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue calculado previamente en la sección A.4.

El primer criterio mencionado anteriormente se cumple, ya que las concentraciones empleadas en este estudio son del orden de las partes por millón.

La Tabla K.1 muestra una comparación entre el valor de V<sub>m</sub> y f, con DBT y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como solutos y n-C<sub>16</sub> y GBL como disolventes. Se consideró un valor de 1.0 para el parámetro de asociación (ϕ), debido a que se considera que estos disolventes son no asociados.

**Tabla K.1**  
Criterio de Wilke-Chang

V <sub>m</sub> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en el punto normal de ebullición, m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup>	V <sub>m</sub> de DBT en el punto normal de ebullición, m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup>	f para n-C <sub>16</sub>	f para GBL
0.0259	0.1918	6.8411	1.1213

A partir de los valores dados en la Tabla K.1 se observa que el segundo criterio para la correlación Wilke-Chang también se cumplió en todos los sistemas utilizados en este trabajo.

En la Tabla K.2 se muestran los resultados del coeficiente de difusión binario (calculados con el método de Wilke-Chang) de los sistemas binarios empleados en este trabajo.

**Tabla K.2**  
Coeficiente de difusión binario

T, K	D <sup>o</sup> <sub>12</sub> × 10 <sup>6</sup> , m <sup>2</sup> ·h <sup>-1</sup>			
	DBT+n-C <sub>16</sub>	DBT+GBL	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +n-C <sub>16</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +GBL
293.15	1.4	1.6	4.8	5.5
303.15	1.8	1.9	6.2	6.6
313.15	2.3	2.3	7.9	7.9
323.15	2.9	2.8	9.8	9.3
333.15	3.5	3.2	11.9	10.8
343.15	4.2	3.7	14.4	12.6

Se observa que el coeficiente de difusión binario fue prácticamente el mismo en los sistemas DBT+n-C<sub>16</sub> y DBT+GBL, así como en los sistemas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+n-C<sub>16</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+GBL. Esto se debe principalmente a que la relación  $(M_2)^{0.5}/\eta_2$  fue muy similar para n-C<sub>16</sub> y GBL a cualquier temperatura. Esto indica que las moléculas de DBT se transfieren de manera similar en cualquiera de los dos disolventes (y lo mismo sucede con las moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Sin embargo, los coeficientes de difusión binarios H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+n-C<sub>16</sub> o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+GBL son 3.3 veces más grandes que los coeficientes binarios DBT+n-C<sub>16</sub> o DBT+GBL. Esto indica que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se transfiere 3.3 veces más rápido que el DBT en cualquiera de los dos disolventes.

## K.2 Difusividad efectiva

La difusividad efectiva ( $D_{ef}$ ) se puede determinar mediante la siguiente relación:

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon}{q} D_{12}^o \quad (K.2)$$

donde:  $\varepsilon$  = porosidad,  $q$  = factor de tortuosidad,  $D_{12}^o$  = coeficiente de difusión binario en  $m^2 \cdot h^{-1}$ . El factor de tortuosidad es igual a la raíz cuadrada de la tortuosidad ( $\tau$ ).

En este trabajo se utilizaron las correlaciones de Maxwell, Weisseberg y Bruggeman para determinar el factor de tortuosidad, y que están expresadas por las ecuaciones (K.3), (K.4) y (K.5), respectivamente.

$$q = 1 + \frac{1}{2}(1 - \varepsilon) \quad (K.3)$$

$$q = 1 - \frac{1}{2} \ln \varepsilon \quad (K.4)$$

$$q = \frac{1}{\varepsilon} \quad (K.5)$$

Por otro lado, se determinó un valor para la porosidad del catalizador WAI de 0.72, a partir de la relación entre el volumen de poro ( $V_p = 0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) y la densidad del catalizador ( $\rho_{cat} = 1.44 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). En este trabajo el valor de  $\rho_{cat}$  se estimó por el método de adsorción de helio y mercurio.

En la Tabla K.3 se reportan los valores estimados del factor de tortuosidad calculados con las correlaciones de Maxwell, Weisseberg y Bruggeman. En esta tabla se incluyen los respectivos valores de tortuosidad y de la relación  $\varepsilon/q$ .

**Tabla K.3**  
Factor de tortuosidad y tortuosidad del catalizador WAI

Correlación	$\eta$	$\tau$	$\epsilon/\eta$
Maxwell	1.14	1.07	0.63
Weisseberg	1.16	1.08	0.62
Bruggeman	1.18	1.09	0.61

En la Tabla K.4 se reportan los valores de difusividad efectiva para el DBT y  $H_2O_2$ , para ello se empleó exclusivamente el coeficiente de difusión binario de estas moléculas en la fase GBL (ver Tabla K.2), debido a que en este trabajo de investigación se asumió que la partícula catalítica esta rodeada por el disolvente GBL y no por el  $n-C_{16}$ .

**Tabla K.4**  
Difusividad efectiva para las moléculas  
DBT y  $H_2O_2$

T, K	$D_{ef} \times 10^6,$ $m^2 \cdot h^{-1}$	
	DBT	$H_2O_2$
293.15	1.0	3.4
303.15	1.2	4.1
313.15	1.4	4.9
323.15	1.7	5.8
333.15	2.0	6.7
343.15	2.3	7.2

### K.3 Referencias

- [1] Poling, B.E.; Prausnitz, J.M. y O'Connell, J.P., The Properties of Gases and Liquids, 5<sup>a</sup> ed., McGraw Hill, New York, p. 11.22, 2001.
- [2] Satterfield, C.N. y Sherwood, T.K. The Role of Diffusion in Catalysis, 1<sup>a</sup> ed. Addison-Wesley, Massachusetts-Palo Alto-London, p. 11, 1963.

## Propiedades Termodinámicas

La correcta descripción del fenómeno de transferencia de masa del sistema de reacción que se investigó requirió del conocimiento de varias propiedades termodinámicas. Por ello, en este apéndice se presentan las propiedades termodinámicas que se consideraron más relevantes para los propósitos del presente estudio.

### L.1 Viscosidad de n-C<sub>16</sub> y GBL

La viscosidad de n-C<sub>16</sub> y GBL es importante ya que influye de manera directa en la capacidad de transporte de los reactivos DBT y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por ejemplo, la viscosidad se utiliza frecuentemente en la estimación del coeficiente de difusión binario (ver apéndice K).

La correlación empírica que se empleó para determinar la viscosidad del n-C<sub>16</sub> y GBL en función de la temperatura fue la siguiente:

$$\eta^* = \exp\left(a + \frac{b}{T} + c \ln T\right) \quad (\text{L.1})$$

donde:  $\eta^*$  = viscosidad dinámica en Pa·h; T = temperatura en K; a, b y c son los parámetros ajustados.

Los parámetros a, b y c de la ecuación (L.1) se obtuvieron a partir del ajuste de los datos experimentales de viscosidad publicados por diversos autores [1-5].

En la Tabla L.1 se muestra el valor de los parámetros ajustados a, b y c, así como el coeficiente de correlación (R).

**Tabla L.1**  
Parámetros de ajuste y coeficiente de correlación (R) para la correlación empírica que permite calcular la viscosidad como función de la temperatura

Compuesto	a	b	c	R <sup>2</sup>
n-C <sub>16</sub>	-73.797	4407.5	7.9065	0.9997
GBL	-54.479	3037.3	5.2219	0.9998

El intervalo de validez de las correlaciones es 293-343 y 278-343 K para el n-C<sub>16</sub> y GBL, respectivamente.



En la Figura L.1 se muestra la comparación entre las correlaciones derivadas y los valores experimentales dados en la literatura [1-5].

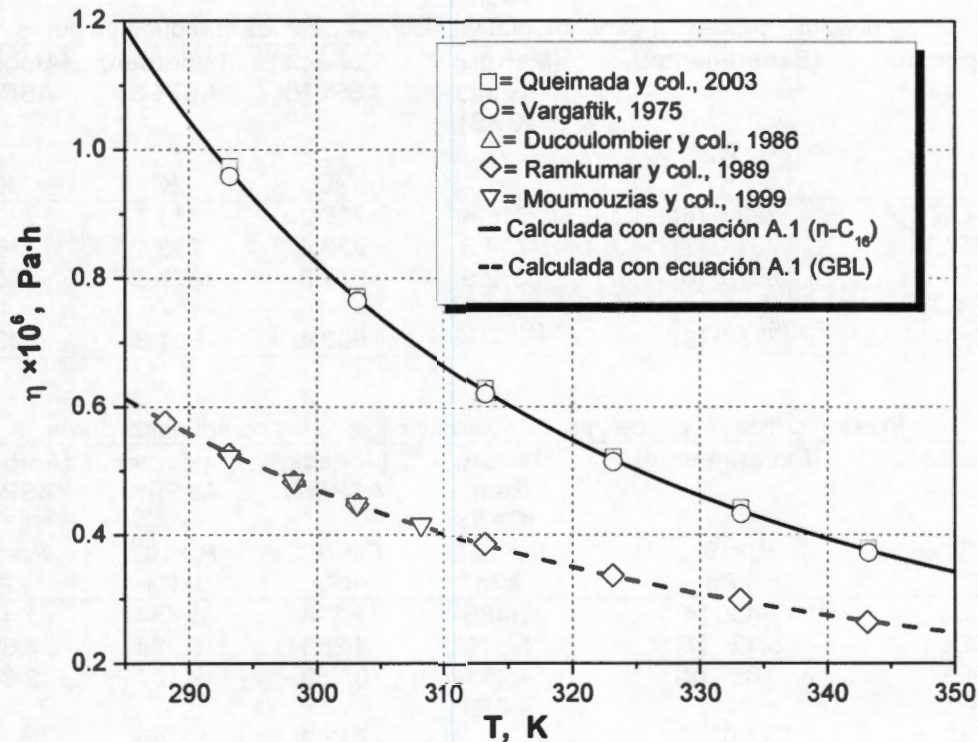


Figura L.1 Viscosidad como función de la temperatura

Se observa en la Figura L.1 que existe una buena concordancia entre los valores experimentales de la literatura y los obtenidos a partir de las correlaciones empíricas derivadas en este trabajo.

## L.2 Propiedades críticas de n-C<sub>16</sub>, GBL, DBT y DBTO<sub>2</sub>

En este trabajo, la estimación de propiedades críticas fue necesaria, debido a que a su vez estas variables termodinámicas permiten la estimación de otras, como el factor acéntrico y el volumen molar, estas últimas se emplean comúnmente en modelos de solución.

Después de realizar una búsqueda en la literatura se observó que los valores experimentales de  $T_c$ ,  $P_c$  y  $V_c$  para el DBTO<sub>2</sub> no estaban publicados. Por ello se decidió estimar sus valores por medio de modelos de contribución de grupos.

Sin embargo, para validar la predicción, se realizó en primer lugar la predicción de los valores críticos para n-C<sub>16</sub>, GBL y DBT, quienes se compararon con los publicados en la literatura [6-10].

En las Tablas L.2, L.3 y L.4 se presentan los resultados obtenidos. La predicción se realizó con la ayuda de modelos de contribución de grupos incorporados a los paquetes comerciales Computer Aided System (ICAS) y ASPEN.

**Tabla L.2**  
Temperatura crítica ( $T_c$ ) experimental y calculada para los compuestos puros

Compuesto	(Experimental)	(Marrero y Gani, ICAS)	(Joback, ASPEN)	(Lydersen, ASPEN)	(Ambrose, ASPEN)
	$T_c$ , K	$T_c$ , K	$T_c$ , K	$T_c$ , K	$T_c$ , K
n-C <sub>16</sub>	723.0 [6]	716.4	717.2	713.7	722.3
GBL	731.0 [7]	704.3	730.4	739.1	736.2
DBT	897.0 [8]	882.9	877.8	879.5	866.6
DBTO <sub>2</sub>	-	936.0	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	728.0 [9]	-	600.4	601.3	690.7

**Tabla L.3**  
Presión crítica ( $P_c$ ) experimental y calculada para los compuestos puros

Compuesto	(Experimental)	(Marrero y Gani, ICAS)	(Joback, ASPEN)	(Lydersen, ASPEN)	(Ambrose, ASPEN)
	$P_c \times 10^{-3}$ , kPa	$P_c \times 10^{-3}$ , kPa	$P_c \times 10^{-3}$ , kPa	$P_c \times 10^{-3}$ , kPa	$P_c \times 10^{-3}$ , kPa
n-C <sub>16</sub>	1.400 [6]	1.485	1.318	1.454	1.448
GBL	5.131 [7]	5.845	4.863	5.938	4.689
DBT	3.857 [8]	4.451	3.759	3.167	2.955
DBTO <sub>2</sub>	-	4.879	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	22.000 [9]	-	9.353	16.288	25.528

**Tabla L.4**  
Volumen crítico ( $V_c$ ) experimental y calculado para los compuestos puros

Compuesto	(Experimental)	(Marrero y Gani, ICAS)	(Joback, ASPEN)	(Lydersen, ASPEN)	(Fedors, ASPEN)
	$V_c$ , m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup>	$V_c$ , m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup>	$V_c$ , m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup>	$V_c$ , m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup>	$V_c$ , m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup>
n-C <sub>16</sub>	1.0340 [6]	0.9326	0.9315	0.9200	0.8893
GBL	0.2435 [10]	0.2307	0.2435	0.2315	0.2258
DBT	0.5118 [8]	0.5163	0.5115	0.5250	0.5471
DBTO <sub>2</sub>	-	0.5423	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0.0735	0.0760	0.0809

De los resultados anteriores se observa que para los compuestos empleados en este trabajo, el método de Joback fue el que permitió obtener las mejores aproximaciones de  $T_c$ ,  $P_c$  y  $V_c$ . Cabe mencionar que las propiedades críticas para DBTO<sub>2</sub> no se pudieron determinar con algunos métodos de contribución de grupos, esto se debió a que la base de datos del ASPEN no contó con el valor de los parámetros para el grupo sulfona AC-Sulfona-AC (aquí el símbolo "AC" representa un subgrupo donde el carbono está unido a un anillo aromático).

### L.3 Factor acéntrico

El factor acéntrico ( $\omega$ ) es un parámetro termodinámico que se utiliza en la teoría de estados correspondientes, y que es característico de la estructura molecular de los compuestos, este parámetro fue introducido inicialmente por Pitzer y col. [11]. El factor acéntrico es un parámetro útil, ya que se emplea por ejemplo en la ecuación de Rackett para calcular el volumen molar de los compuestos puros (ver sección L.4 de este mismo apéndice). En este trabajo el factor acéntrico se estimó con los métodos de Pitzer y Lee-Kesler por medio del software ASPEN.

El factor acéntrico se calculó (con el método de Pitzer) a partir de la siguiente ecuación:

$$\omega = -\log_{10} \left| \frac{p_{\text{sat}}^*}{P_c} \right| - 1 \quad (\text{L.2})$$

donde  $p_{\text{sat}}^*$  = presión de vapor calculada a la temperatura reducida de 0.7. El software ASPEN permitió estimar la presión de vapor a partir de correlaciones que utilizan a los parámetros  $T_c$  y  $P_c$ , disponibles en su base de datos.

Por su parte, el método de Lee-Kesler depende de los valores de temperatura de ebullición ( $T_{\text{eb}}$ ),  $T_c$  y  $P_c$ . Este método se recomienda para hidrocarburos. Se ha comprobado que con el método de Lee-Kesler se obtienen valores de  $\omega$  muy cercanos a los encontrados por Passiut y Danner [12]. En la Tabla L.5 se realiza una comparación del valor  $\omega$  obtenido en este trabajo (para n-C<sub>16</sub>, GBL, DBT y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) con respecto al publicado en la literatura [7, 8, 13, 14]. Al comparar los resultados se observa que ambos tienen una buena concordancia.

**Tabla L.5**  
Factor acéntrico ( $\omega$ ) de los compuestos empleados en este trabajo

Compuesto	(Experimental)	(Pitzer, ASPEN)	(Lee- Kesler, ASPEN)
	$\omega$	$\omega$	$\omega$
n-C <sub>16</sub>	0.718 [13]	0.717	0.715
GBL	0.316 [7, 14]	0.282	0.299
DBT	0.397 [8]	0.398	0.392
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	0.358	0.335

### L.4 Volumen molar de n-C<sub>16</sub>, GBL, DBT, DBTO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El cálculo del volumen molar ( $V_m$ ) es de gran utilidad, ya que se usa para derivar otras propiedades termodinámicas. El valor de  $V_m$  se emplea en la ecuación de Wilke-Chang para estimar el coeficiente de difusión binario, ver apéndice K [13]. Asimismo, los modelos de solución VWilson y UNIQUAC emplean el valor de  $V_m$  para estimar el valor del coeficiente de actividad, ver sección L.6 [15].

El volumen molar se puede conocer directamente a partir de la densidad y de la masa molecular del compuesto puro, tal y como se muestra en la ecuación (L.3).

$$V_m = \frac{MM}{\rho} \quad (L.3)$$

donde: MM = masa molecular en  $\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$  y  $\rho$  = densidad en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

El volumen molar al igual que la densidad depende de la temperatura. En muchas ocasiones es deseable conocer el valor de  $V_m$  a una temperatura específica.

Hay varios métodos para determinar el  $V_m$  como función de la temperatura, entre los que podemos mencionar al método de Rackett, el método de Koop y el método de Yamada-Gunn [13, 16].

#### a) Método de Rackett

La ecuación de Rackett [13] se expresa como:

$$V_m = V_c Z_c^{(1-T/T_c)^{2/7}} = \frac{RT_c}{P_c} Z_c^{(1+(1-T/T_c))^{2/7}} \quad (L.4)$$

donde:  $V_c$  = volumen crítico en  $\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$ ;  $Z_c$  = factor de compresibilidad crítico (adimensional);  $T_c$  = temperatura crítica en K;  $P_c$  = presión crítica en kPa;  $R$  = constante universal de los gases ( $8.314 \text{ m}^3\cdot\text{kPa}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Los valores críticos para n-C<sub>16</sub>, GBL, DBT y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determinaron previamente en la sección L.2

#### b) Método de Koop

Es un método que se basa en la adición de los volúmenes (en forma paramétrica) de los átomos que están presentes en la molécula de un determinado compuesto [16], de forma matemática se expresa como:

$$V_m = \sum_{i=1}^n V_{mi} \quad (L.5)$$

Se ha observado que este método estima  $V_m$  de manera adecuada, pero acotado solamente al punto normal de ebullición del compuesto.

Por ejemplo, para el caso específico de DBT, la fórmula (L.5) queda expresada en forma desarrollada como:

$$V_{m,DBT} = \sum_{i=1}^n V_{mi} = V_S + 12V_C + 8V_H + 2V_{\text{anillo de 6 miembros}} + V_{\text{anillo de 5 miembros}} \quad (L.6)$$

En la Tabla L.6 se muestran los valores de los parámetros de la ecuación (L.6) dados por Satterfield y Sherwood [16].

**Tabla L.6**  
Parámetros de la correlación empírica de Koop publicados por Satterfield y Sherwood en 1963

$V_s \times 10^2$	$V_c \times 10^2$	$V_H \times 10^3$	$V_{\text{anillo de 6 miembros}} \times 10^2$	$V_{\text{anillo de 5 miembros}} \times 10^2$
2.56	1.48	3.7	-1.5	-1.15

Utilizando estos parámetros se obtiene el valor de  $V_m$  en  $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ .

### c) Método de Yamada-Gunn

En 1973 Yamada y Gunn [17] propusieron calcular  $V_m$  a través de la siguiente ecuación:

$$V_m = V_c (0.29056 - 0.08775 \omega)^{(1-T/T_c)^{2/7}} \quad (\text{L.7})$$

donde:  $V_c$  = volumen crítico en  $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ ;  $T$  = temperatura en K,  $T_c$  = temperatura crítica en K y  $\omega$  es el factor acéntrico (adimensional).

El valor de  $\omega$  para los compuestos estudiados en este trabajo se puede encontrar en la sección L.3, mientras que los valores críticos se encuentran en la sección L.2.

Para el cálculo del coeficiente de difusión se necesita el valor  $V_m$  en el punto normal de ebullición (ver apéndice K), mientras que para el cálculo del coeficientes de actividad es útil el valor de  $V_m$  en el punto de fusión (ver sección L.6).

El punto de normal de ebullición de  $n\text{-C}_{16}$  [18], GBL [19], DBT [20] y  $\text{H}_2\text{O}_2$  [21, 22] es 559.0, 479.2, 605.7, y 423.1 K, respectivamente. Mientras que el punto de fusión de  $n\text{-C}_{16}$  [23], GBL [24], DBT [25, 26] y  $\text{H}_2\text{O}_2$  [27] es 291.3, 229.0, 372 y 272.3 K, respectivamente [20, 21].

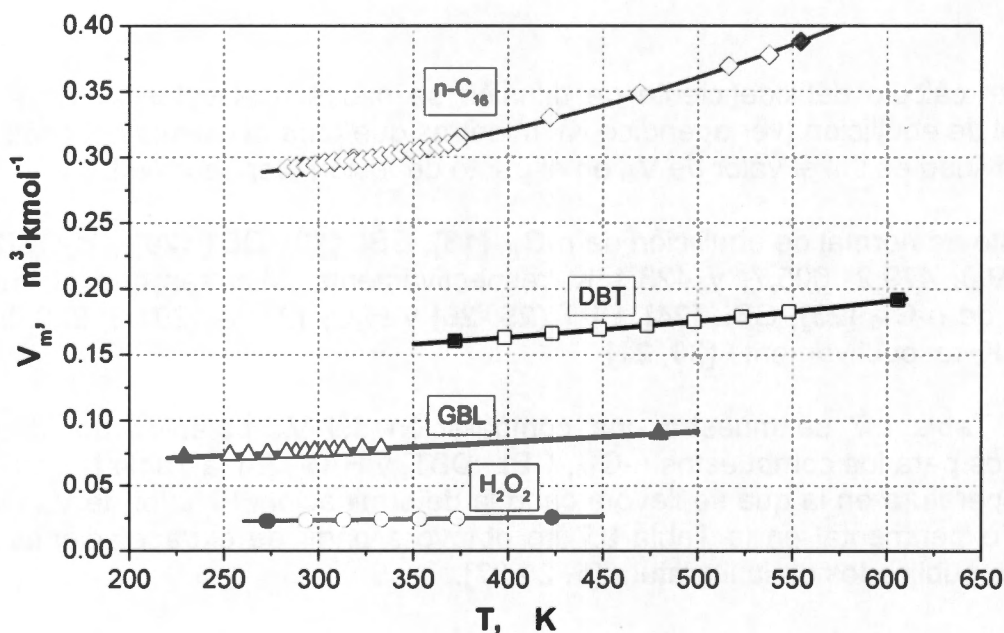
En la Tabla L.7 se muestra una comparación del  $V_m$  obtenido por diferentes métodos para los compuestos  $n\text{-C}_{16}$ , GBL, DBT, y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En la Tabla L.7 se incluye la temperatura en la que se llevó a cabo la determinación. El valor de  $V_m$  indicado como experimental en la Tabla L.7 se obtuvo a partir de extrapolaciones de los valores publicados en la literatura [5, 28-37].

**Tabla L.7**  
Volumen molar ( $V_m$ ) de los compuestos empleados en este trabajo

Compuesto	T, K	$V_m$ , $m^3 \cdot kmol^{-1}$ (Experimental)	$V_m$ , $m^3 \cdot kmol^{-1}$ (Rackett)	$V_m$ , $m^3 \cdot kmol^{-1}$ (Koop)	$V_m$ , $m^3 \cdot kmol^{-1}$ (Yamada-Gunn)
n-C <sub>16</sub>	291.1	29.25	27.99	-	28.81
n-C <sub>16</sub>	559.0	38.82	38.06	36.26	38.92
GBL	229.0	7.22	6.63	-	7.33
GBL	479.2	9.02	8.37	9.21	9.09
DBT	372.0	16.05	16.38	-	15.88
DBT	605.7	19.18	19.54	19.13	19.04
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	272.3	2.31	2.50	-	2.36
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	423.1	2.59	2.98	-	2.83

Se observa que existió una buena concordancia entre los resultados experimentales de  $V_m$  y los valores de  $V_m$  obtenidos con los tres métodos (Rackett, Kopp y Yamada-Gunn). En la Tabla L.7 no se presenta el valor de  $V_m$  para el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estimado con el método de Koop, ya que este método solo funciona adecuadamente para compuestos orgánicos.

En la Figura L.2 se observa gráficamente las extrapolaciones de los valores de  $V_m$  para el n-C<sub>16</sub>, DBT, GBL y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura L.2** Volumen molar ( $V_m$ ) como función de la temperatura. Símbolos abiertos = valores de  $V_m$  publicados en la literatura. Símbolos cerrados = valores de  $V_m$  en el punto normal de fusión (izquierda) y ebullición (derecha)

## L.5 Calorimetría

Con un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC7 de Perkin-Elmer se determinó la entalpía y temperatura de fusión del  $\text{DBTO}_2$ . Los portamuestras empleados en este estudio fueron cápsulas de aluminio para sustancias volátiles modelo 0219-0062 también de Perkin-Elmer. El calorímetro se calibró previamente en energía y temperatura empleando una muestra de alta pureza del metal Indio ( $\Delta H_{\text{fusión}} = 28.45 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $T_{\text{fusión}} = 429.7 \text{ K}$ ). Las muestras de sulfona (preparadas en los experimentos de calibración y medición) se pesaron en una balanza Sartorius modelo 4503 con una sensibilidad de un microgramo.

La sulfona se purificó por sublimación, a una temperatura de 433.1 K y bajo una presión residual de aproximadamente 0.03 kPa. Sobre la sustancia ya purificada, se buscaron las condiciones óptimas para el intervalo de temperatura, velocidad de calentamiento y masa de sustancia necesaria para el experimento de fusión. La masa de la muestra que estuvo dentro de la cápsula de aluminio fue de 6.592 mg. La muestra se calentó de 298 a 523 K con una velocidad de barrido de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . El experimento se efectuó manteniendo la cápsula bajo un flujo constante de nitrógeno de aproximadamente  $20 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . El registro calorimétrico no mostró señal térmica alguna en el intervalo de temperatura ambiente hasta 503 K, temperatura en la que inicia el proceso de fusión. Esto indica que la sustancia no experimenta transición cristalina alguna en ese intervalo. Arriba de 503 K aparece una señal térmica que por su perfil y magnitud se asume corresponde a la fusión.

Puesto que a menor velocidad de calentamiento la exactitud y reproducibilidad de los resultados aumenta, en los siguientes experimentos se restringió el intervalo de temperatura de 493 a 513 K, programando una velocidad de barrido de solo un grado Kelvin por minuto, efectuándose los experimentos también bajo atmósfera de nitrógeno. A partir del análisis de la señal de fusión, se determinó la entalpía y la temperatura de fusión, esta última corresponde a la temperatura media de la pendiente inicial de la señal térmica. La pureza de las muestras se determinó a partir del análisis de la curva utilizando el método de van't Hoff.

En el caso de la capacidad calorífica de la fase sólida y líquida, las mediciones se hicieron también en el calorímetro Diferencial de Barrido DSC7 de Perkin-Elmer, utilizando exactamente la misma metodología de calibración, encapsulado, pesada y barrido de temperatura (en atmósfera inerte) descrita anteriormente. Los experimentos para la fase sólida se realizaron en un intervalo de temperatura desde 298 hasta 498 K, mientras que para la fase líquida desde 513 K a 573 K. El cálculo de capacidad calorífica se efectuó a través del software PYRIS del calorímetro DSC-7, empleando el programa Heat Capacity. La exactitud del aparato de medición se determinó previamente empleando una muestra de Zafiro (lote 720 del National Institute of Standards and Technology, Washington D.C., U.S.A.), los resultados para esta sustancia de referencia a 350, 400, 500 y 600 K,

fueron respectivamente 88.4, 95.4, 106.5 y 112.3  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; que están en excelente acuerdo con aquellos valores recomendados en la literatura especializada [38].

En la Tabla L.8 se presenta la determinación experimental para la temperatura y entalpía de fusión. Asimismo se incluyen los valores de masa y pureza empleados.

Tabla L.8

Parámetros termodinámicos para DBTO<sub>2</sub> en su punto de fusión

Masa×10 <sup>6</sup> , kg	Pureza, % mol	T <sub>fusión</sub> , K	ΔH <sub>fusión</sub> ×10 <sup>4</sup> , J·mol <sup>-1</sup>
5.190	99.40	509.8	2.739
5.264	99.49	509.3	2.720
4.413	99.45	509.1	2.743
5.497	99.48	509.3	2.746
5.089	99.43	509.3	2.751
5.350	99.41	508.8	2.671
5.056	99.38	508.6	2.647
Promedio	99.43 ± 0.04	509.2 ± 0.4	2.717 ± 0.041

La incertidumbre asociada al promedio de cada resultado en la Tabla L.8 representa la desviación estándar.

A partir de estos resultados, la entropía de fusión de la sulfona referida a su temperatura de fusión puede calcularse como:

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{27170 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{509.2 \text{ K}} = 53.36 \pm 0.35 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{L.8})$$

Los experimentos para determinar la capacidad calorífica de la fase sólida se realizaron en un intervalo de temperatura de 298 a 500 K, los puntos obtenidos se ajustaron a una línea de tendencia de segundo orden, generando la siguiente correlación:

$$C_{p, \text{sólido}} / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 5.73 \times 10^{-4} T^2 / \text{K}^2 + 3.2 \times 10^{-2} T / \text{K} + 1.694 \times 10^2 \quad (\text{L.9})$$

El coeficiente de regresión y desviación estándar que se obtuvieron del ajuste de los datos experimentales representado por la ecuación (L.9) fueron 0.9995 y 0.9, respectivamente.



En lo que concierne a la fase líquida, la medición de capacidad calorífica se realizó desde 513 K a 613 K, no obstante, una señal térmica en el intervalo de 555 K a 613 K posiblemente asociada a una ligera descomposición de la muestra, obligó a generar la ecuación de dependencia de capacidad calorífica con la temperatura para esta fase sólo de 513 a 555 K, resultando en la correlación siguiente:

$$C_{p, \text{ líquido}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 1.088 \times 10^{-3} T^2 / \text{K}^2 - 1.2607 T / \text{K} + 4.989 \times 10^2 \quad (\text{L.10})$$

En este caso el coeficiente de regresión para el ajuste y la desviación estándar fue de 0.9953 y 0.1, respectivamente.

Se realizó un análisis de sensibilidad a las ecuaciones (L.9) y (L.10), para determinar el número de cifras significativas que debían tener los coeficientes, y lograr de esta manera que los valores estimados de  $C_p$  estuviesen en concordancia con la desviación estándar.

La Figura L.3 muestra los valores experimentales y línea de tendencia para las capacidades caloríficas de las fases sólida y líquida. Asimismo se presenta el valor extrapolado de la capacidad calorífica de las fases sólida y líquida a la temperatura de 509.2 K. Con estos valores fue posible constatar que  $\Delta C_p$  para el cambio de fase a 509.2 K es de  $195.88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

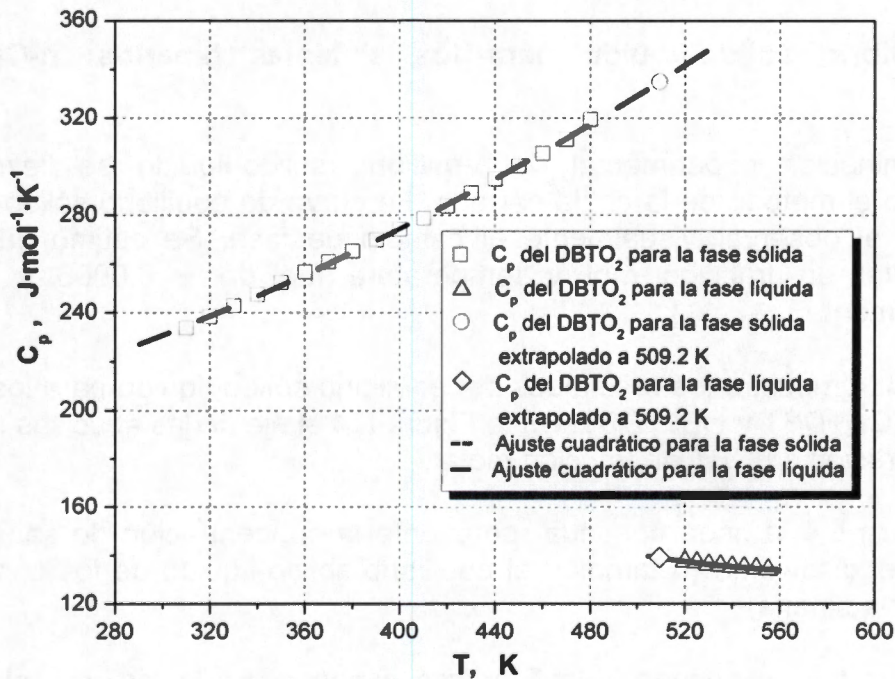


Figura L.3 Capacidad calorífica del DBTO<sub>2</sub> como función de la temperatura

Por otro lado, también se realizó una estimación de la entropía y entalpía de fusión de los compuestos puros: n-C<sub>16</sub>, GBL, DBT y DBTO<sub>2</sub>, empleados en este trabajo (ver Tabla L.9). Para ello se emplearon los métodos de contribución de grupos de Marrero-Gani y Joback-Reid, con ayuda del software comercial ICAS.

**Tabla L.9**  
Entalpía y entropía de fusión de los compuestos empleados en este trabajo

Compuesto	(Experimental)	(Marrero-Gani, ICAS)	(Joback-Reid, ICAS)	(Experimental)	(Marrero-Gani, ICAS)	(Joback-Reid, ICAS)
	$\Delta H_{\text{fusión}} \times 10^{-4}$ , J·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{fusión}} \times 10^{-4}$ , J·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{fusión}} \times 10^{-4}$ , J·mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_{\text{fusión}} \times 10^{-2}$ , J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\Delta S_{\text{fusión}} \times 10^{-2}$ , J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\Delta S_{\text{fusión}} \times 10^{-2}$ , J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
n-C <sub>16</sub>	5.335 (Domalski y Hearing, 1996)	3.746	3.720	1.8313 (Domalski y Hearing, 1996)	1.5962	1.3798
GBL	0.957 (Lebedev y Yevstropov, 1983)	1.034	-	0.4156 (Lebedev y Yevstropov, 1983)	0.3810	-
DBT	2.100 (Coon y col., 1988)	2.176	1.906	0.5642 (Coon y col., 1988)	0.5696	0.4592
DBTO <sub>2</sub>	2.717 (Este trabajo)	2.809	-	0.5336 (Este trabajo)	0.6673	-

En la Tabla L.8 se observa que en la mayoría de los casos fue el método de Marrero-Gani el que tuvo una mejor concordancia con los valores experimentales publicados en la literatura [10, 39, 40]. El paquete ICAS no pudo determinar los valores  $\Delta H_{\text{fusión}}$ ,  $\Delta S_{\text{fusión}}$  para GBL y DBTO<sub>2</sub>, debido probablemente a la ausencia de parámetros para los enlaces C=O y S=O en su base de datos.

### L.6 Equilibrio sólido-líquido para los sistemas binarios: n-C<sub>16</sub>+DBT y GBL+DBT.

La determinación experimental del equilibrio sólido-líquido se llevó a cabo empleando el método de la celda cerrada. La curva de equilibrio sólido-líquido se determinó al observar visualmente el cambio de fase. Se estimó que el error experimental en fracción mol y temperatura fue de  $\pm 0.0005$  y  $\pm 0.1$  K, respectivamente.

La Figura L.4 muestra los resultados del equilibrio sólido-líquido para los sistemas binarios n-C<sub>16</sub>+DBT y GBL+DBT. En la Figura L.4 el eje de las abscisas representa la concentración de DBT en fracción molar.

En la Figura L.4 la línea continua representa la concentración de saturación del soluto en el disolvente (o también el equilibrio sólido-líquido de los componentes de la mezcla binaria).

En la Figura L.4 se pueden identificar tres regiones. En la región I, el DBT está completamente solubilizado tanto en n-C<sub>16</sub> como en GBL (en la región I se observa una sola fase en la celda de equilibrio). En la región II, se tienen dos fases en el

sistema DBT+n-C<sub>16</sub>, es decir, hay un precipitado blanco correspondiente al DBT separado de la fase continua del n-C<sub>16</sub>. Sin embargo, en la región II el DBT continua completamente solubilizado en la GBL. Por último, en la región III el DBT esta separado tanto de n-C<sub>16</sub> como de GBL.

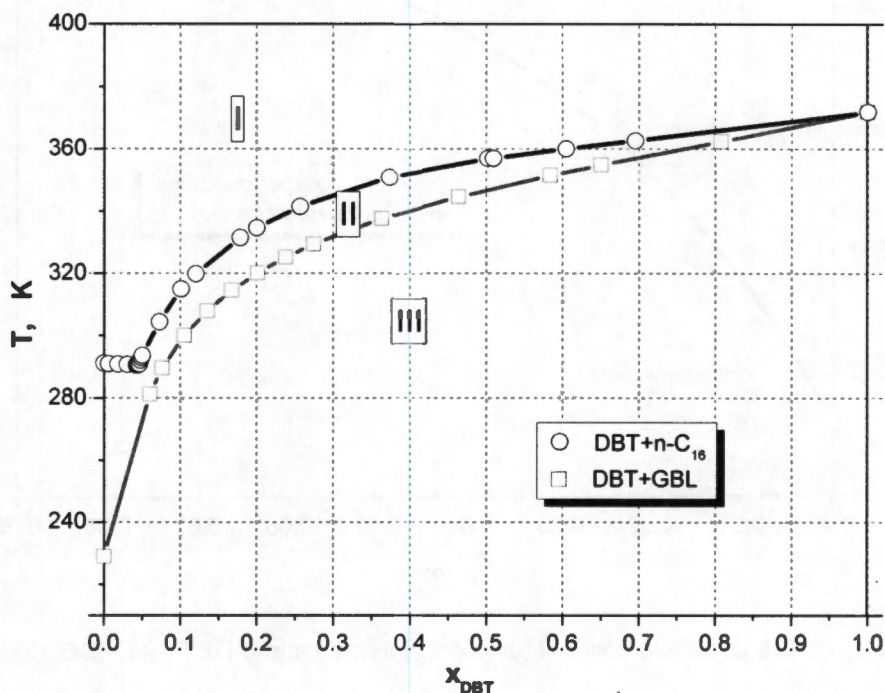


Figura L.4 Equilibrio sólido-líquido de los sistemas binarios estudiados en este trabajo

Esto indica se puede disolver una mayor cantidad de DBT en la GBL que en el n-C<sub>16</sub> a una determinada temperatura, lo que representa un argumento para explicar porque funciona la extracción de DBT por medio disolventes polares.

En la Figura L.4 también se observa un cambio de pendiente en la curva que representa la saturación de DBT en n-C<sub>16</sub>. Esto indica que existió un punto eutéctico en  $x_{DBT}=0.0439$  y  $T=290.6$  K. Un punto eutéctico ocurre cuando la concentración de una fase líquida está en un equilibrio invariante con dos o más fases sólidas. Etimológicamente eutéctico viene del griego eutektos que quiere decir "que funde con facilidad".

En la Figura L.5 se muestran los resultados experimentales obtenidos en este trabajo para el equilibrio sólido-líquido del sistema DBTO<sub>2</sub>+GBL. En la Figura L.5 no se incluye el equilibrio DBTO<sub>2</sub>+n-C<sub>16</sub> debido a que el DBTO<sub>2</sub> fue prácticamente insoluble en n-C<sub>16</sub>.

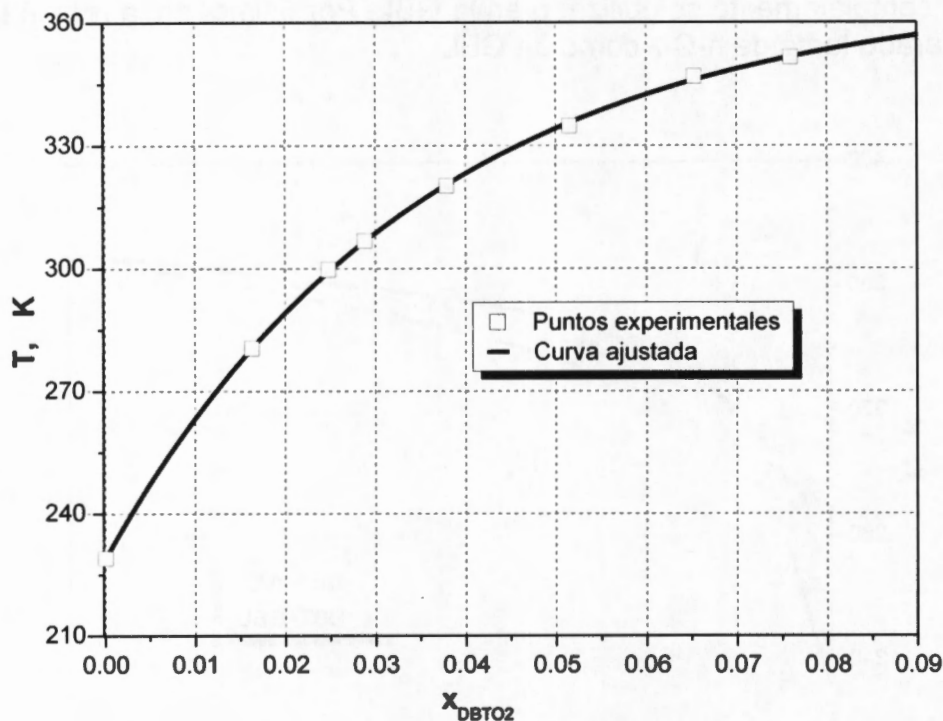


Figura L.5 Equilibrio sólido-líquido del sistema binario DBTO<sub>2</sub>(1)+GBL(2)

Los datos experimentales mostrados en la Figura L.5 solo abarcan un intervalo de concentración de 0.0 a 0.08 en fracción molar, debido a limitaciones en temperatura que presentó el equipo experimental utilizado en este trabajo para la determinación de solubilidades.

Una vez que se obtuvieron los datos del equilibrio sólido-líquido a diferentes temperaturas fue posible derivar el coeficiente de actividad (del sistema binario), para ello se utilizó la ecuación (L.11) publicada en el trabajo de Coon y col. [40].

$$\gamma_1 = \exp \left[ -\frac{\Delta s_1^f}{R} \left( \frac{T_{fus}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{p1}}{R} \left( \frac{T_{fus}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{p1}}{R} \ln \left( \frac{T_{fus}}{T} \right) - \ln x_1 \right] \quad (L.11)$$

donde:  $\Delta s_1^f$ ,  $\Delta C_{p1}$ ,  $x_1$ ,  $T_{fus}$ ,  $T$ ,  $\gamma_1$  y  $R$  son la entropía molar de fusión del soluto, la diferencia entre las capacidades caloríficas del soluto en estado sólido y líquido, la fracción molar del soluto, la temperatura en el punto de fusión del soluto, la temperatura absoluta del sistema, el coeficiente de actividad del soluto y la constante universal de los gases, respectivamente. En este trabajo se denotó al soluto y al disolvente con los subíndices 1 y 2, respectivamente.

Los valores de las propiedades termofísicas (entalpía y entropía de fusión, así como la diferencia de las capacidades caloríficas de las fases sólida y líquida) del

DBT y DBTO<sub>2</sub>, requeridos para la determinación del coeficiente de actividad con la ecuación (L.11), se determinaron previamente en la sección L.5.

A su vez, el coeficiente de actividad "experimental"  $\gamma_1$  -derivado a partir de la ecuación (L.11)- se puede correlacionar con diversos modelos de solución. En este trabajo se utilizaron los siguientes: Margules, van Laar, Wilson, Tsuboka-Katayama-Wilson (TKW) y UNIQUAC. Cabe mencionar que los modelos de van Laar y Margules no tienen una funcionalidad con la temperatura, mientras que los restantes si la tienen. Por otro lado, los modelos de Wilson y TKW requieren del volumen molar de los componentes puros del sistema binario (evaluando a la temperatura de fusión del soluto, ver sección L.4). Por último, el modelo de UNIQUAC además de los volúmenes molares requiere de los parámetros de interacción  $r_i$  y  $q_i$ . Por ello, en este trabajo se determinaron los parámetros  $r_i$  y  $q_i$  a partir de las ecuaciones (L.12) y (L.13). Los parámetros  $R_k$  y  $Q_k$  individuales para cada grupo se encuentran publicados en la literatura [15, 41, 42].

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{L.12})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{L.13})$$

La Tabla L.10, muestra el valor de los parámetros de interacción  $r_i$  y  $q_i$  obtenidos en este trabajo para los compuestos  $n$ -C<sub>16</sub>, GBL, DBT y DBTO<sub>2</sub>.

**Tabla L.10**  
Parámetros  $r_i$  y  $q_i$  de los compuestos  
utilizados en este trabajo

Compuesto	$r_i$	$q_i$
$n$ -C <sub>16</sub>	11.2438	9.256
GBL	3.0384	2.500
DBT	6.4429	4.220
DBTO <sub>2</sub>	7.6678	5.560

Coon y col. [25] proponen un valor de  $r_i = 6.5190$  y  $q_i = 4.972$  para la molécula de DBT, que difieren de los valores  $r_i = 6.4429$  y  $q_i = 4.220$  que se proponen en este trabajo. Se piensa que la razón de esta diferencia se debió a la continua actualización de los parámetros  $R_k$  y  $Q_k$  de los subgrupos implicados en la construcción de las moléculas. Se desconoce el valor de los parámetros  $R_k$  y  $Q_k$  que emplearon Coon y col., sin embargo, en este trabajo se emplearon los valores publicados en el trabajo de Gmehling y col. [42], que fueron:  $R_k = 1.4621$  y  $Q_k = 0.780$ .

Por otra parte, en la literatura no están publicados los valores  $R_k$  y  $Q_k$  para el subgrupo ACSuAC (que se encuentra presente en la molécula de DBTO<sub>2</sub>). Sin embargo, en este trabajo se hace una aproximación de  $r_i$  y  $q_i$  al considerar los

valores de  $R_k$  y  $Q_k$  del subgrupo  $\text{CH}_2\text{SuCH}_2$  publicados en el trabajo de Witting y col., 2003 [43], que son:  $R_k = 2.6870$  y  $Q_k = 2.120$ .

La Tabla L.11 presenta los parámetros de interacción binaria obtenidos con los diferentes modelos de solución, para su obtención se correlacionaron los datos experimentales utilizando el método de Gauss-Newton. En la Tabla L.10 se incluye el error relativo absoluto promedio ( $ERAP$ ) y el número de puntos que se correlacionaron.

**Tabla L.11**  
Parámetros de los modelos de solución

Sistema	Margules	van Laar	Wilson	T-K-W	UNIQUAC
DBT(1) +GBL(2)	$A_{12}=0.9104$ $A_{21}=0.8137$	$A_{12}=0.9125$ $A_{21}=0.8163$	$\lambda_{12}=-788.4$ $\lambda_{21}=3463.8$	$\Lambda_{12}=-1427.3$ $\Lambda_{21}=3369.8$	$A_{12}=2098.8$ $A_{21}=-828.9$
<i>ERAP</i>	0.6 (13 puntos)	0.6 (13 puntos)	0.5 (13 puntos)	0.5 (13 puntos)	0.7 (13 puntos)
DBT(1) +n-C <sub>16</sub> (2)	$A_{12}=1.4006$ $A_{21}=1.4811$	$A_{12}=1.3991$ $A_{21}=1.4904$	$\lambda_{12}=3041.5$ $\lambda_{21}=2814.3$	$\Lambda_{12}=2797.6$ $\Lambda_{21}=1790.8$	$A_{12}=-382.0$ $A_{21}=1123.6$
<i>ERAP</i>	3.4 (15 puntos)	3.3 (15 puntos)	0.4 (15 puntos)	0.5 (15 puntos)	0.8 (15 puntos)
DBTO <sub>2</sub> (1) +GBL(2)	$A_{12}=3.0291$ $A_{21}=-4.5488$	$A_{12}=3.9749$ $A_{21}=0.5482$	$\lambda_{12}=17476.1$ $\lambda_{21}=2719.0$	$\Lambda_{12}=16933.4$ $\Lambda_{21}=1224.0$	$A_{12}=690.0$ $A_{21}=695.4$
<i>ERAP</i>	6.3 (10 puntos)	2.8 (10 puntos)	4.4 (10 puntos)	4.0 (10 puntos)	11.2 (10 puntos)

*ERAP*=Error relativo absoluto promedio

El error promedio (% $\Delta$ ) se define como:  $\% \Delta = \left( \frac{\gamma_{\text{cal}} - \gamma_{\text{exp}}}{\gamma_{\text{exp}}} \right) (100)$

## L.7 Referencias

- [1] Queimada, A.J.; Quiñones-Cisneros, S.E.; Marrucho, I.M.; Coutinho, J.A.P. y Stenby, E.H., *Int. J. Thermophys.* 24 (5), 1221-1239, 2003.
- [2] Vargaftik, N.B., *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*, 2<sup>a</sup> ed., Wiley, New York, 1975.
- [3] Ducoulombier, D.; Zhou, H.; Boned, C.; Peyrelasse, J.; Saint-Guirons, H. y Xans P. *J. Phys. Chem.* 90 (8), 1692-1700, 1986.
- [4] Ramkumar, D.H.S. y Kudchadker, A.P., *J. Chem. Eng. Data*, 34, 463-465, 1989.
- [5] Moumouzias, G.; Ritzoulis, C. y Ritzoulis, G., *J. Chem. Eng. Data*, 44 (6), 1187-1191, 1999.
- [6] Ambrose, D. y Tsonopoulos, C., *J. Chem. Eng. Data*, 40, 531-546, 1995.
- [7] Wilson, L.C.; Wilson, H.L.; Wilding, W.V. y Wilson, G.M., *J. Chem. Eng. Data*, 41, 1252-1254, 1996.
- [8] Chirico, R.D.; Knipmeyer S.E.; Nguyen A. y Steele W.V., *J. Chem Thermodyn.*, 23, 431-450, 1991.

- [9] Nikitin, E.D.; Pavlov, P.A.; Popov, A.P. y Nikitina, H.E., *J. Chem. Thermodyn.*, **27**, 945-952, **1995**.
- [10] Lebedev, B.V. y Yevstropov, A.A., *J. Chem. Thermodyn.*, **15**, 115-128, **1983**.
- [11] Lewis, G.N. y Randall, M. *Thermodynamics*, 2ª ed., Mc Graw Hill, New York, **1961**.
- [12] Passut, C.A. y Danner, R.P., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **12**, 365-368, **1973**.
- [13] Poling, B.E.; Prausnitz, J.M. y O'Connell, J.P., *The Properties of Gases and Liquids*, 5<sup>th</sup> ed., Mc Graw Hill, New York, p. 4.35, **2001**.
- [14] Riddick, J. A. y Bunger, W.B., *Techniques of Chemistry*, Vol. II, Organic Solvents, 3ª ed., Wiley-Interscience. New York, **1970**.
- [15] Walas, S.M. *Phase Equilibrium in Chemical Engineering*, 1ª ed., Butterworth-Heinemann, Boston MA, **1985**.
- [16] Satterfield, C.N. y Sherwood, T.K., *The Role of Diffusion in Catalysis*, 1ª ed., Addison-Wesley, Massachusetts- Palo Alto- London, p. 9, **1963**.
- [17] Yamada, T. y Gunn, R.D., *J. Chem. Eng. Data*, **18** (2), 230-234, **1973**.
- [18] Mumford, S.A. y Phillips, J.W.C., *J. Chem. Soc.*, 75-64, **1950**.
- [19] Vasil'eva, I.I.; Naumova, A.A.; Polyakov, A.A.; Tyvina, T.N. y Kozlova, N.V., *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, **63**, 1879-1881, **1990**.
- [20] Weast, R.C. y Grasselli, J.G., *Handbook of Data on Organic Compounds*. Vol. 1, 2ª ed., CRC Press Inc., Boca Raton Florida, **1989**.
- [21] Scatchard, G.; Kavanagh, G.M. y Ticknor, L.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3715-3720, **1952**.
- [22] Budavari, S.; O'Neill, M.J.; Smith, A. y Heckelman, P.E., *Merck Index*, 11ª ed. Merck & Corp. Inc., New York, p.760., **1989**.
- [23] Snow, R.L.; Ott, J.B.; Goates, J.R.; Marsh, K.N.; O'Shea, S. y Stokes, R.H., *J. Chem. Thermodyn.*, **18** (2), 107-130, **1986**.
- [24] McKinley, C. y Copes, J.P., *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5331-5331, **1950**.
- [25] Coon, J.E.; Auwaerter, J.E. y McLaughlin, E., *Fluid Phase Equilib.*, **44**, 305-345, **1989**.
- [26] Domanska, U.; Groves, F.R. y McLaughlin, E., *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 88-94, **1993**.
- [27] Cuthbertson, A.C.; Matheson, G.L. y Maass, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1120-1121, **1928**.
- [28] Graff, G.H.; Smit, H.J. Stamhuls, E.J. y Beenackers, A.A.C.M., *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 146-158, **1992**.
- [29] Aminabhavi, T.M. y Gopalakrishna, B., *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 632-641, **1995**.
- [30] Hahn, G. y Svejda, P., *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 619-623, **1996**.
- [31] El Banna, M.M. y El-Batouti, M.M., *Can. J. Chem.* **76**, 1860-1866, **1998**.
- [32] Banipal, T.S.; Garg, S.K. y Ahluwalia, J.C., *J. Chem. Thermodyn.*, **23**, 923-931, **1991**.
- [33] Bjola, B.S.; Siddigi, M.A. y Svejda, P., *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 1167-1171, **2001**.
- [34] Matvienko, V.G. y Yarym-Agaev, N.L., *Zh. Prikl. Khim. (S. Peterburg)*, **72**, 1085-1089, **1999**.

- [35] Demakhin, A.G.; Ponomarenko, S.M. y Yudina, O.Y., *Fiz Chemie*, Berlin, **1991**.
- [36] Steele, W.V.; Chirico, R.D.; Cowell, A.B.; Nguyen, A. y Knipmeyer, S.E., *J. Chem Thermodyn.*, **27**, 1407-1428, **1995**.
- [37] Easton, M.F.; Mitchell, A.G. y Wynne-Jones, W.F. *Trans. Faraday Soc.* **796**, **1952**.
- [38] Sabbah, R.; Xu-wu, A.; Chickos, J.S.; Planas Leitão M.L.; Roux M.V. y Torres L.A., *Thermochim. Acta*, **331**, 93-204, **1999**.
- [39] Domalski, E.S. y Hearing, E.D., *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **25**, 1-524, **1996**.
- [40] Coon, J.E.; Sediawan, W.E.; Auwaerter, J.E. y McLaughlin, E.J. *Solution Chem.*, **17**, 519-534, **1988**.
- [41] Smith, J.M. y Van Ness, H.C., *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, 4ª ed., Mc Graw Hill, México, **1989**.
- [42] Gmehling, J.; Lohmann, J.; Jakob, A.; Li, J. y Joh, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4876-4882, **1998**.
- [43] Witting, R.; Lohmann, J. y Gmehling, J. *AIChE J.*, **49**, 530-537, **2003**.