



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

CATALIZADORES DE RUTENIO Y COBRE SOPORTADOS EN  
OXIDO DE TITANIO PARA LA OXIDACION DE  
COMPUESTOS DE AZUFRE PRESENTES EN EL DIESEL.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL**

**P R E S E N T A :**

**EDGAR ENRIQUE MARTINEZ ABARCA**

ASESORES: DR. LUIS CEDENO CAERO  
DR. LUIS FRANCISCO PEDRAZA ARCHILA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

2005

m 344967



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN**  
**UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR**  
**DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE  
EXAMENES PROFESIONALES

**DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO**  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Catalizadores de rutenio y cobre soportados en óxido de titanio para la oxidación de compuestos de azufre presentes en el diesel.

que presenta el pasante: Edgar Enrique Martínez Abarca  
con número de cuenta: 9958898-8 para obtener el título de:  
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**A T E N T A M E N T E**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 03 de Febrero de 2005

PRESIDENTE	<u>MC. Ana María Velázquez Sánchez</u>	
VOCAL	<u>Dr. Luis Cedeño Caero</u>	
SECRETARIO	<u>Q. Antonio García Osornio</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>MC. Graciela Martínez Cruz</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>MC. Carlos Roviroso Madrazo</u>	

## **AGRADECIMIENTOS**

- ◆ Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo económico otorgado y las facilidades prestadas para el desarrollo de la tesis dentro del programa de tratamiento de crudo maya.
  
- ◆ Al Dr. Luis Francisco Pedraza Archila y Dr. Luis Cedeño Caero por su guía y colaboración.
  
- ◆ Al laboratorio de la Unidad de Catalizadores (UNICAT) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo necesario para concluir el trabajo de tesis.

## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>Referencias</b>	<b>4</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>5</b>
<b>Objetivos particulares</b>	<b>5</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>ANTECEDENTES</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Desulfuración oxidativa homogénea</b>	<b>7</b>
1.1.1 Sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ácido Fosfotúngstico (AFT)	9
1.1.2 Sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ácido Fosfórico	10
1.1.3 Sistema con Peróxido Orgánico	12
1.1.4 Sistema NO <sub>2</sub> -CCL <sub>4</sub>	12
1.1.5 Desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido	13
1.1.6 Desulfuración por fotooxidación	14
1.1.7 Fotooxidación catalítica	18
<b>1.2 Biodesulfuración</b>	<b>20</b>
<b>1.3 Tecnologías comerciales de desulfuración oxidativa</b>	<b>25</b>
1.3.1 Tecnología Lyondell Chemical Company's	25
1.3.2 Tecnología Petro Star Inc. Desulfuración vía Conversión y Extracción (DCE)	26
1.3.3 Tecnología <i>UniPure</i> . De reducción de azufre aromático	27
1.3.4 Tecnología <i>SulphCo</i> . Desulfuración con ultrasonido	27
<b>1.4 Desulfuración heterogénea</b>	<b>28</b>
1.4.1 Influencia de los metales de transición (Cu y Ru) en reacciones de oxidación	38
<b>Referencias</b>	<b>44</b>

## **CAPÍTULO 2**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

51

#### **2.1 Síntesis de catalizadores**

51

##### **2.1.1 Preparación del soporte TiO<sub>2</sub> tipo anatasa**

51

##### **2.1.2 Síntesis de los catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>**

51

##### **2.1.3 Síntesis de los catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>**

52

#### **2.2 Caracterización de catalizadores**

52

##### **2.2.1 Propiedades texturales.**

52

##### **2.2.2 Propiedades estructurales**

53

###### **2.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)**

53

##### **2.2.3 Análisis térmico**

53

###### **2.2.3.1 Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)**

53

###### **2.2.3.2 Análisis Térmico Diferencial (ADT)**

54

#### **2.3 Pruebas de extracción Diesel Sintético/Disolvente (DS/DI)**

54

#### **2.4 Evaluación catalítica**

55

##### **2.4.1 Preparación del Diesel Sintético (DS)**

55

##### **2.4.2 Reacción de desulfuración oxidativa**

55

###### **2.4.2.1 Determinación del avance de reacción**

56

##### **2.4.3 Determinación del consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la reacción de oxidación.**

56

## **CAPÍTULO 3**

<b>RESULTADOS</b>	<b>58</b>
<b>3.1 Caracterización de catalizadores</b>	<b>58</b>
3.1.1 Propiedades texturales	58
3.1.1.1 Propiedades texturales de TiO <sub>2</sub> tipo anatasa	58
3.1.1.2 Propiedades texturales de los catalizadores de Cu/TiO <sub>2</sub>	61
3.1.2 Propiedades estructurales	64
3.1.2.1 Difracción de rayos X para la serie de catalizadores Cu/TiO <sub>2</sub>	64
3.1.3 Análisis térmico	65
3.1.3.1 ATG para la serie de catalizadores Cu/TiO <sub>2</sub>	65
3.1.3.2 ATD para la serie de catalizadores Cu/TiO <sub>2</sub>	67
<b>3.2 Pruebas de extracción de compuestos de azufre contenidos en el diesel sintético por disolvente (DS/DI)</b>	<b>70</b>
3.2.1 Efecto de la cantidad de disolvente en la extracción de compuestos de azufre	72
<b>3.3 Evaluación catalítica</b>	<b>76</b>
3.3.1 Evaluación de los catalizadores de Ru/TiO <sub>2</sub>	76
3.3.2 Evaluación de los catalizadores de Cu/TiO <sub>2</sub>	78
3.3.3 Comportamiento catalítico de una concentración de 5% Cu	80
3.3.4 Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la reacción de oxidación	85
3.3.5 Efecto del agente oxidante en la oxidación de compuestos de azufre	88
3.3.6 Efecto de la temperatura de reacción en la oxidación de compuestos de azufre	90
<b>Referencias</b>	<b>94</b>

<b>DISCUSIÓN GENERAL</b>	<b>95</b>
<b>Referencias</b>	<b>98</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>99</b>
<b>APÉNDICES</b>	
<b>APÉNDICE A</b>	
<b>Fisisorción de nitrógeno</b>	<b>102</b>
<b>APÉNDICE B</b>	
<b>Caracterización térmica</b>	<b>111</b>
<b>APÉNDICE C</b>	
<b>Difracción de rayos X</b>	<b>114</b>
<b>Referencias</b>	<b>116</b>
<b>ABREVIATURAS</b>	<b>117</b>



---

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, las regulaciones impuestas a combustibles en Europa y Estados Unidos de América conducen a que los niveles de azufre sean cada vez más bajos, siendo necesarias alternativas más severas para la hidrodesulfuración (HDS) del petróleo. Entre los compuestos de azufre en el crudo, los dibenzotiofenos (DBT) son los menos reactivos y requieren del uso de catalizadores modificados y condiciones de reacción muy severas [1-3]. La eficiencia de los catalizadores para remover  $\text{NO}_x$  es adversamente afectada por la presencia de compuestos de azufre en el combustible, por lo cual debe ser disminuido su contenido por debajo de las 50 ppm (desulfuración profunda). La gran mayoría de las opciones comercialmente disponibles para la desulfuración, implican hidrotratamientos con un elevado consumo de hidrógeno. La producción de combustibles con bajo nivel de azufre (menos de 10 ppm por HDS) requieren de altas temperaturas (mayores a  $250^\circ\text{C}$ ) y elevadas presiones de  $\text{H}_2$  (5 MPa) para lo cual se requiere del uso de equipo especial, representando un mayor gasto de capital que el requerido para producir combustibles convencionales.

El azufre en diesel es el precursor de las emisiones de  $\text{SO}_x$  y sulfatos, los cuales son dañinos para el bienestar y la salud pública. Además los compuestos de azufre, en el escape de gases de diesel del motor pueden dañar significativamente la tecnología de control de emisiones estándar. La EPA (Environmental Protection Agency) ha sugerido una nueva regulación requiriendo el uso de combustible diesel con bajo contenido de azufre. Esta regulación requiere que el contenido en el diesel sea limitado a 15 ppm de azufre, cuando el estándar común es de 500 ppm, haciéndola efectiva para Junio de 2006 [4].

Debido a las reglas establecidas para combustibles diesel con bajos contenidos de azufre, es necesario desarrollar métodos alternativos para la desulfuración de combustibles fósiles usando oxidantes y catalizadores apropiados.

Los procesos de desulfuración que no consumen hidrógeno pueden ser agrupados en tres categorías: biodesulfuración, separación y desulfuración oxidativa (DSO). A pesar del continuo progreso que tiene la biodesulfuración, su tecnología no presenta contribuciones para

las regulaciones que se presentarán antes del fin de la década en Estados Unidos de América y Europa. Los procesos de separación física por adsorción y extracción con disolventes, son una oferta potencial de desulfuración por su factibilidad económica, pero tienen una desventaja debido a que la diferencia de polaridad entre los compuestos de azufre y los del resto del combustible es muy limitada haciendo difícil su separación.

De las alternativas de desulfuración, la DSO ha avanzado al grado de estar cerca de la comercialización. La DSO funciona modificando la polaridad de las moléculas de azufre, a través del incremento de dicha polaridad por oxidación de las especies de azufre. La separación de las especies oxidadas puede realizarse por métodos convencionales.

Existen varias tecnologías de DSO, las cuales usan el  $H_2O_2$  y requieren del apoyo de un ácido orgánico (co-oxidante). Lyondell Chemical Company [5], cuenta con un proceso más económico y de fácil operación para la desulfuración oxidativa utilizando t-butil hidroperóxido como oxidante, eliminando así la necesidad de usar el ácido (co-oxidante).

Asimismo Mei et al. [6] reporta que a través del uso de oxidación catalítica, empleando oxidantes y catalizadores apropiados, con la asistencia de irradiación de ultrasonido seguida por extracción con disolvente, la eficiencia de remoción de compuestos de azufre puede alcanzar o exceder un 99% en un corto tiempo de contacto a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Otra alternativa es presentada por Yazu y colaboradores [7], donde el DBT es oxidado efectivamente con  $H_2O_2$  en presencia de ácido 1,2-fosfotúngstico (AFT) en sistemas bifásicos n-octano/acetonitrilo a su correspondiente sulfona como mayor producto. Las sulfonas pasan a la fase de acetonitrilo y no regresan a la fase de n-octano. El 4,6-dimetil dibenzotiofeno, uno de los compuestos menos reactivos durante HDS, también es oxidado y removido efectivamente de la fase n-octano. El contenido de azufre se reduce de manera efectiva usando este sistema de oxidación bifásico.

Los efectos del proceso de desulfuración oxidativa en el cambio de propiedades importantes del combustible tales como lubricidad, fluido frío y corrosión están en proceso de ser determinadas, se espera que cualquier cambio de estas propiedades no será mayor que las ocurridas durante la HDS.

Los metales soportados adicionados de forma externa aparentemente presentan una profunda influencia catalizando la reacción de desulfuración; la magnitud de la influencia es diferente de acuerdo al metal utilizado, mostrando que el proceso de desulfuración está en función de las propiedades características de estos metales.

Dado lo anterior en este trabajo se utilizó una reacción de DSO empleando una mezcla de compuestos de azufre (tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno) en hexadecano como diesel sintético (DS),  $H_2O_2$  como agente oxidante y acetonitrilo como disolvente para realizar la extracción líquido-líquido de los productos de oxidación. Esta reacción fue asistida por el uso de catalizadores a base de metales (Cu y Ru), en diferentes concentraciones, soportados en  $TiO_2$  tipo anatasa. El soporte se impregnó con una solución del cloruro metálico correspondiente, mediante el método de mojado incipiente durante 4 h con agitación constante y a temperatura ambiente, secado a  $120^\circ C$  y calcinado a  $350^\circ C$  durante 4 h.

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio con enchaquetado a  $60^\circ C$  mediante flujo de agua; adicionando una relación 1:1 v/v (DS/Disolvente) con 10% de  $H_2O_2$  y 100 mg de catalizador, con agitación continua durante 50 minutos. Esto permitió examinar el orden de incremento en la velocidad de reacción de oxidación y el grado de conversión de los productos de azufre. Los resultados obtenidos aquí pueden ser usados como referencia para evaluar reacciones con hidrocarburos (diesel), los cuales apuntan al desarrollo del proceso de DSO.

**REFERENCIAS:**

- [1] T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, *Ing. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 1577-1580.
- [2] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ing. Eng. Chem.*, 33 (1994) 218-222.
- [3] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ing. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 2487-2494.
- [4] C. Song, X. Ma, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 207-238.
- [5] F.J. Liotta, Y.Z. Han, AM-03-23 NPRA (2003).
- [6] H. Mei, B.W. Mei, T.F. Yen, *Fuel*, 82 (2003) 405-414.
- [7] K. Yazu, Y. Yamamoto, T. Furuya, K. Miki, K. Ukegawa, *Energy & Fuels*, 15 (2001) 1535-1536.

---

**OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar, caracterizar y evaluar catalizadores de rutenio y cobre soportados en óxido de titanio para el proceso de oxidación de compuestos de azufre en la producción de diesel con bajo contenido de azufre.

**Objetivos particulares**

1. Sintetizar catalizadores de rutenio y cobre soportados en óxido de titanio mediante el método de mojado incipiente.
2. Caracterizar los catalizadores sintetizados por medio de:
  - a) Fisisorción de nitrógeno.
  - b) Difracción de rayos X.
  - c) Análisis térmico gravimétrico y análisis térmico diferencial.
3. Evaluar la actividad de los catalizadores de rutenio y cobre en el proceso de desulfuración oxidativa de diesel a través de:
  - a) Comparar la capacidad de extracción de compuestos de azufre con diferentes disolventes.
  - b) Estudiar el efecto de la concentración metálica en la actividad catalítica.
  - c) Evaluar el efecto de la relación molécula de azufre/agente oxidante (S/O).
  - d) Valorar el efecto del agente oxidante en la reacción de oxidación.
  - e) Evaluar el efecto de la temperatura de reacción.
  - f) Analizar la relación que guarda la actividad catalítica con las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores.

**HIPÓTESIS**

Los metales de transición tienen un papel importante en la oxidación de moléculas orgánicas, entre ellas compuestos organoazufrados, entonces se espera que los catalizadores de cobre y rutenio soportados en óxido de titanio, propuestos en esta investigación, sean efectivos en la oxidación de compuestos de azufre para obtener un diesel con bajo nivel de azufre.

## 1. ANTECEDENTES

La química del procesamiento de combustibles como diesel, dedica esfuerzos significativos para producir combustibles limpios, más eficientes y menos agresivos al ambiente. Son necesarios nuevos diseños que permitan producir diesel y gasolinas muy limpias. Estos diseños incluyen: el desarrollo de nuevos catalizadores, nuevos esquemas de procesamiento y la integración de nuevos sistemas de remoción de azufre. Esto hace que la elaboración de combustibles con bajos contenidos de azufre usando procesos convencionales sea cada vez más difícil. Los nuevos enfoques necesitan remover el azufre de forma constante y más eficiente por debajo de los niveles requeridos por la U.S. EPA (Environmental Protection Agency of United States) en las regulaciones para el 2006 [1,2].

La catálisis, adsorción, formulación de material, configuración de reactores, estudios en ingeniería y procesamiento, todos tienen un papel importante para permitir el desarrollo de combustibles muy limpios.

La comunidad Europea y los Estados Unidos de América introducirán en el 2006 nuevas limitaciones de contenidos de azufre para gasolina y diesel (menos de 15 ppm), de hecho cero emisiones y en consecuencia cero contenido de azufre serán requeridos mundialmente en 5 a 10 años [2], lo que implica el requerimiento para las refinerías de un ultra bajo contenido de azufre en los combustibles. Aunque el proceso convencional de hidrosulfuración (HDS) proporciona los requerimientos de contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, número de octano y cetano entre otros, no satisface los requerimientos de cero contenido de azufre. Por lo cual se requiere incrementar la eficiencia de las tecnologías de desulfuración como un punto clave para alcanzar las expectativas.

La desulfuración oxidativa (DSO) no es nueva, esta es reportada en la literatura desde 1954 [3] sin embargo, antes de que aparecieran las regulaciones que requieren la producción de combustibles con bajo azufre, los beneficios de esta tecnología no fueron mostrados. La

introducción de las regulaciones que requieren combustibles con bajos contenidos de azufre, renovó el interés en este proceso (DSO).

Para cuidar la energía y reducir los costos es necesario desarrollar una alternativa de desulfuración. Para este propósito algunos procesos de DSO los cuales incluyen la oxidación de dibenzotiofeno (DBT) con oxidantes seguidos de una remoción de productos han sido investigados [4]. A continuación se presentan diversos procesos cuya finalidad es atender y contribuir a dar una solución a dicha problemática.

### 1.1 DESULFURACIÓN OXIDATIVA HOMOGÉNEA

La DSO, ha recibido mucha atención como una tecnología adicional para una desulfuración profunda del crudo ligero [5,6]. Varios estudios en los procesos de DSO han sido reportados con el uso de diferentes agentes oxidantes, tal como  $H_2O_2$  en combinación con ácido acético [7,8],  $H_2O_2$  con ácido fórmico [9,10],  $NO_2$  [11,12], ozono [13] y ter-butil-hidroperóxido (TBHP) [14]. Los compuestos de azufre en el crudo ligero son oxidados por medio de agentes oxidantes, bajo condiciones relativamente ligeras de 30-100°C y presión atmosférica, para obtener un aumento en las sulfonas correspondientes. [15,16]. Estos compuestos altamente polarizados son removidos del petróleo por una subsiguiente extracción usando disolventes tales como el acetonitrilo, dimetilsulfoxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF), o por adsorción usando silica gel y óxido de aluminio [17]. Con la combinación de los procesos el azufre contenido en los cortes ligeros puede ser reducido a < 0.05% peso. Si bien todos los estudios acerca del proceso de DSO demuestran que es altamente efectivo, estudios detallados de la reactividad y selectividad de desulfuración, en presencia de hidrocarburos aromáticos, y la conducta de la denitrogenación de petróleos no ha sido muy investigada.

La oxidación de azufre entre el DBT disuelto en el hidrocarburo, disolvente y agente oxidante ( $H_2O_2$  y acetonitrilo) fueron estudiados a detalle por Heimlich y Wallace [15], los cuales reportan que el DBT es oxidado para obtener el correspondiente sulfóxido, el cual es posteriormente oxidado a sulfona. El benzotiofeno (BT) en tetradecano es encontrado por un análisis de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) el cual es oxidado con el

agente oxidante a la correspondiente sulfona, la cual se remueve del tetradecano siendo igual para el DBT. Durante la reacción, el BT sulfóxido es apenas detectado en el tetradecano y en la fase acuosa, esto sugiere que el sulfóxido formado es rápidamente oxidado a sulfona [17]. La desulfuración de BT y DBT en tetradecano es acelerada con el incremento de la temperatura de reacción [17]. La velocidad de desulfuración para DBT y BT podría ser expresada como reacción de primer orden donde la velocidad depende de las concentraciones iniciales de DBT y BT [15] respectivamente.

La eficiencia de desulfuración para cortes ligeros de petróleo tiende a ser en el siguiente orden: gasoleo ligero>aceite ligero comercial>aceite ciclico ligero. Siendo lo mismo para la concentración de aromáticos en cortes ligeros demostrando que el alto contenido de dichos compuestos representa una dificultad para la desulfuración.

Es necesario remover las sulfonas remanentes en el crudo ligero seguido de la reacción con  $H_2O_2$  y acetonitrilo, como es reportado en la literatura correspondiente al proceso de DSO [7-10]. La técnica de extracción líquido-líquido usando disolventes polares: DMSO, DMF y acetonitrilo son comúnmente empleados; los dos primeros disolventes tienen una alta capacidad de extracción de sulfonas pero tienen un alto punto de ebullición de  $300^\circ C$ , el cual es cercano al punto de ebullición de las sulfonas [17]. En este proceso el acetonitrilo es usado como disolvente de extracción, debido a que tiene un punto de ebullición relativamente bajo  $82^\circ C$  y es separado fácilmente de las sulfonas por destilación. Cuando el acetonitrilo entra en contacto con el crudo ligero, una gran cantidad de aromáticos son extraídos simultáneamente con las sulfonas. La adición de agua sin embargo disminuye la extracción de aromáticos, manteniendo así una alta extracción favorable hacia las sulfonas.

La polaridad del crudo ligero incrementa con el aumento en la concentración de aromáticos, tal que la solubilidad de las sulfonas en el crudo es también incrementada con el aumento de aromáticos. Como resultado, la extracción de sulfonas de los cortes ligeros con alto contenido de aromáticos es relativamente baja [17].



Como se describe previamente [18], las sulfonas cuando son disueltas en una solución acuosa de  $H_2O_2$  pueden ser adsorbidas por óxido de aluminio sin tener lugar la descomposición del  $H_2O_2$  y, por lo tanto la solución de  $H_2O_2$  puro puede ser regenerada. Con esta base, los diagramas de flujo para todos los procesos de desulfuración deben incluir la recuperación de acetonitrilo y agua.

La capacidad de extracción de sulfonas de los cortes ligeros, usando el extractante azeotrópico acetonitrilo/agua es incrementada con el aumento del número de carbonos de los alquil sustituyentes de las moléculas de DBT y BT. Esta tendencia es razonable así como el incremento en el momento dipolar [17]. La reactividad de desulfuración para DBT's y BT's depende de la densidad electrónica en el átomo de azufre. Los aromáticos presentes en el crudo ligero pueden ser también oxidados a compuestos hidroxil y carbonil [17].

### 1.1.1 Sistema $H_2O_2$ -Ácido Fosfotúngstico (AFT)

Se reporta, por Yazu et al. [19], un sistema bifásico de acetonitrilo más práctico usando  $H_2O_2$  y AFT como oxidante y catalizador, respectivamente. En este sistema el DBT es oxidado a su correspondiente sulfona. Además, el contenido de azufre en el crudo ligero es reducido eficientemente. El DBT es oxidado efectivamente con  $H_2O_2$  en presencia de AFT en sistemas bifásicos n-octano/acetonitrilo a su correspondiente sulfona como mayor producto. La oxidación se lleva a cabo en acetonitrilo y las sulfonas no regresan a la fase de n-octano. El 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), uno de los compuestos menos reactivos durante HDS, también es oxidado y removido efectivamente de la fase n-octano. El contenido de azufre se reduce de manera efectiva usando este sistema de oxidación bifásico.

La oxidación iniciada con AFT y  $H_2O_2$  adicional reduce el contenido de azufre en el crudo ligero a 44 ppm. Un incremento en el volumen de acetonitrilo de 50 mL a 200 mL disminuye el contenido de azufre a 12 ppm. Cuando el crudo ligero oxidado es tratado con un volumen equivalente de acetonitrilo, el contenido de azufre adicional decrece a 3 ppm.

En resumen, se ha demostrado la oxidación efectiva de DBT usando  $H_2O_2$  y AFT en un sistema bifásico, por lo tanto este sistema puede utilizarse para la DSO de crudo ligero.

### 1.1.2 Sistema $H_2O_2$ -Ácido Fosfórico

Otsuki et al. [10] investigó acerca de la oxidación de compuestos modelo de azufre (derivados de tiofeno (T), BT y DBT), directamente encontrados en el gasóleo ligero (DE-GOL, S: 1.35% peso) y gasóleo de vacío (GOV, S: 2.17% peso) los cuales son acompañados con una mezcla de  $H_2O_2$  y ácido fórmico. Los derivados de T con densidades electrónicas de 5.696 a 5.716 en los átomos de azufre podrían no ser oxidados a 50°C. El BT con densidad electrónica de 5.739 y otros BT's y DBT's con altas densidades electrónicas pueden ser oxidados. Los compuestos de azufre en DE-GOL y GOV aparentemente son oxidados a niveles detectables (c.a., 0.01% peso S) por análisis de cromatografía de gases. El espectro IR de DE-GOL y GOV oxidados muestra que las sulfonas se forman por oxidación. La remoción de compuestos de azufre por extracción se hace más efectiva para las muestras oxidadas que para las muestras originales. La eficiencia de la extracción por disolventes, i.e., DMF, acetonitrilo, metanol, varía considerablemente. EL disolvente más efectivo para remover los compuestos de azufre es DMF; sin embargo la recuperación del crudo es menor con este disolvente.

La oxidación de DBT con  $H_2O_2$  y ácido fórmico es reportada por Aida et al. [20-23]. La reactividad de oxidación se hace alta para un átomo de azufre con una alta densidad electrónica. Ford et al. reportó resultados similares donde los compuestos tiofénicos tienen una velocidad de oxidación más baja que los sulfuros [24]. Los átomos de azufre en 2,5-DMT, 2-MT y T tienen densidades electrónicas de 5.716, 5.706 y 5.596, respectivamente. Estas bajas densidades electrónicas no son suficientes para ser oxidados por  $H_2O_2$  y ácido fórmico. No obstante, la densidad electrónica del BT es 5.739 y otros compuestos modelo con altas densidades electrónicas pueden ser oxidadas a su sulfona correspondiente. El valor mínimo que causa la oxidación bajo las condiciones usadas en este estudio aparece entre 5.739 y 5.716.

Los resultados obtenidos muestran que los compuestos de azufre con bajos pesos moleculares son preferentemente removidos por extracción [20]. Por lo tanto, la remoción incompleta de compuestos de azufre ocurre por la insuficiente capacidad de extracción de los disolventes y bajas polaridades de las sulfonas con altos pesos moleculares. Sin embargo, la remoción de azufre puede ser mejorada usando un disolvente con alta polaridad.

Aida en la patente No. 0 565 324 A1 [25], protege un método para recuperar compuestos de azufre orgánico útiles desde el punto de vista industrial (producción de medicinas, químicos agrícolas, resinas resistentes al calor, etc) de aceite mineral líquido obtenido de petróleo, carbón, entre otros. Este método de recuperación incluye el tratamiento del crudo líquido con un agente oxidante perácido y separación de los compuestos de azufre orgánico oxidados mediante destilación, extracción con disolvente y/o adsorción. El azufre orgánico es recuperado en forma de sulfóxido y/o sulfona.

El experimento se realizó reaccionando varios compuestos de azufre con un sistema de oxidación de ácido fórmico/ $H_2O_2$  al (30%) en relación 1:1 los cuales reaccionan con 100 mL de ciclohexadecano el cual contienen 0.02 moles de compuestos de azufre. La mezcla es vigorosamente agitada por 1 h a 20°C, y después la temperatura de reacción es aumentada a 50°C y agitada por 1 h más. La separación del ciclohexadecano es seguida por un lavado con agua fría y secado por  $MgSO_4$  anhidro, obteniendo como resultados una producción de sulfonas de DBT (98%), BT (87%), difenilsulfuro (99%), di-n-butilsulfuro (98%), metilfenilsulfuro (97%).

Rappas [26] describe un proceso de desulfuración de combustibles tales como diesel y productos del petróleo similares para reducir su contenido de azufre a un rango de 2 a 15 ppm. El hidrocarburo que contiene cantidades de compuestos de azufre orgánico, i.e., cerca de 1500 ppm, es tratado a temperaturas ligeramente elevadas con una solución oxidante/extractante de ácido fórmico, una pequeña cantidad de  $H_2O_2$ , y no más del 25% peso de agua.

La solución oxidante empleada contenía  $H_2O_2$  (30%, 35% y hasta 50%), de 8 a 14% peso de agua y 79 a 89% peso ácido fórmico como principal componente. La reacción se llevó a cabo

a una temperatura de 95°C durante un tiempo de contacto de menos de 15 minutos. Los productos de oxidación, sulfonas orgánicas, fueron removidos del combustible desulfurado por una simple extracción simultánea y una subsiguiente separación de fases.

### 1.1.3 Sistema con Peróxido Orgánico

Asimismo se ha encontrado un proceso que incluye la reacción de las fracciones de aceite mineral que contienen azufre con un peróxido orgánico a temperaturas de 120 a 150°C, con un tiempo de 10 a 30 minutos, protegido por Noble [27]. Usualmente el peróxido es empleado en mezcla con un diluyente el cual es convenientemente un hidrocarburo. Los productos de oxidación, sulfóxidos o sulfonas, son producidos en forma tal que son realmente separables del aceite mineral tratado por medio de métodos químicos y/o físicos como lavado con ácido, extracción por disolvente, destilación fraccionada y adsorción. La cantidad de peróxido requerido es de 1.5 a 6% peso para tratar una fracción de petróleo que contiene 1% peso de azufre.

Un peróxido apropiado es obtenido por la oxidación aérea de una kerosina libre de azufre y aromáticos a una temperatura de 100 a 150°C, la oxidación es continua hasta alcanzar un contenido total de peróxido de 5 a 15% peso. Después se concentra por extracción con metanol. El disolvente es removido del extracto de peróxido por destilación. El peróxido orgánico revelado por Noble [27] es pobre en su capacidad de oxidación y en la reactividad específica para compuestos de azufre; por lo tanto este actúa, única y particularmente, con grupos que su contenido es relativamente pequeño en aceite mineral, por ejemplo, tioles, dialquilsulfuros y actúa escasamente con grupos funcionales estables presentes en gran cantidad en gasóleo y combustible pesado, tales como derivados de BT's y DBT's.

### 1.1.4 Sistema $\text{NO}_2\text{-CCl}_4$

Adicionalmente, Kralik y Corcoran [28] patentaron un proceso para remover azufre de combustibles fósiles, tales como carbón, lignita y combustible, el cual incluye un tratamiento térmico con  $\text{NO}_2$  disuelto, como agente oxidante, en tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) a

temperatura y presión atmosférica, seguido de un lavado con solución básica diluida de compuestos básicos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Donde solamente una pequeña cantidad de azufre orgánico en carbón permanece en el efluente y la mayoría del azufre es combinado en el sólido en forma de ceniza (96% como  $\text{NaSO}_4$ ).

### 1.1.5 Desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido

Dentro de la DSO se encuentran aquellas reacciones químicas previamente asistidas por ultrasonido [29-33], Mei et al. reporta un proceso de desulfuración oxidativa catalítica denominada como Desulfuración Oxidativa Asistida por Ultrasonido (DOAU) [34,35].

Usando oxidantes y catalizadores apropiados con la asistencia de irradiación de ultrasonido, compuestos modelo como DBT con adición de bromuro de tetraoctilamonio, AFT y  $\text{H}_2\text{O}_2$  acuoso son emulsificados con 20 KHz de ultrasonido durante varios minutos a  $75^\circ\text{C}$  [34]. Los resultados muestran que la oxidación de DBT a DBT sulfona alcanza un 85 y 95% dentro del primero y tercer minuto de ultrasonicación, respectivamente; y en siete minutos, es oxidado completamente. En comparación, la conversión de DBT a DBT sulfona en ausencia de ultrasonido es solo de 21% en 1 minuto y alcanza cerca del 80% en 7 minutos, lo cual es todavía menor que la conversión con 1 minuto de aplicación de ultrasonido.

Para combustibles diesel que comprenden varios niveles de contenido de azufre y a través del uso de oxidación catalítica y ultrasonido, seguida por extracción con disolvente (acetonitrilo), la eficiencia de remoción de compuestos de azufre, puede alcanzar o exceder un 99% en un corto tiempo de contacto a temperatura ambiente y presión atmosférica. Esta simple aproximación puede ser la base para obtener diesel con un contenido muy bajo de azufre.

Gunnerman [36] inventó un sistema de flujo continuo en el cual el combustible fósil, el fluido acuoso (agua u otra solución acuosa, en proporción óptima con el combustible fósil de 4:1 a 2:1), el hidroperóxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$  0.001% a 0.01% o TBHP) y el agente de superficie activa son mezclados como un medio de reacción acuoso-orgánico, en un cuarto de ultrasonido en el cual el ultrasonido es aplicado a la mezcla. La reacción genera calor y con algunos combustibles es

necesario mantener el control sobre la reacción utilizando un refrigerante (agua) a presión atmosférica a una temperatura de entre  $-5$  y  $20^{\circ}\text{C}$ . La fase orgánica tiene como constituyente el combustible desulfurado el cual es removido de la fase acuosa por simple decantación, teniendo como producto un combustible con menos de 15 ppm de azufre.

El agente de superficie activa es un hidrocarburo alifático líquido de  $\text{C}_{15}\text{-C}_{20}$  o mezclas de tales compuestos, preferiblemente que tengan una gravedad específica de por lo menos 0.85, el cual promueve la formación de una emulsión entre el combustible del que se parte y el fluido acuoso.

En ciertos casos se incluye un catalizador metálico para regular la actividad del radical hidroxil producido por el hidroperóxido, Fe(II), Fe(III), Cu(II) y W son los catalizadores que se prefieren; para el crudo se utilizan catalizadores tipo Fenton, para el diesel u otros donde el DBT es un componente prominente, se prefieren los tungstatos (ácido túngstico, fosfotúngstico, etc).

El combustible y/o el fluido acuoso, fueron calentados antes de entrar al cuarto de ultrasonido; para diesel la temperatura es alrededor de  $70$  a  $80^{\circ}\text{C}$ . Los resultados se obtuvieron con frecuencias de ultrasonido de  $20$  a  $50$  KHz. La intensidad de la energía sónica es de  $50$  a  $100$   $\text{watts/cm}^2$ , con un tiempo de residencia de  $0.5$  a  $5$  minutos.

#### **1.1.6 Desulfuración por fotooxidación**

En este método de desulfuración los hidrocarburos que contienen azufre son suspendidos en un disolvente soluble en agua e irradiados por luz UV o luz visible en un fotorreactor destinado especialmente con lo que resulta la oxidación de los compuestos de azufre, esta reacción es asistida por un fotosensibilizador, 9,10-dicianoantraceno (DCA).

Los compuestos polares que se forman son rechazados por la fase no-polar del hidrocarburo y son concentrados en la fase del disolvente; la cual es separada de la del hidrocarburo como una desulfuración extractiva. Se ha encontrado que el acetonitrilo es el disolvente más apropiado,

debido a que proporciona una solubilidad relativamente alta de compuestos de azufre tanto iniciales como oxidados.

Para incrementar el rendimiento del producto y economizar la eficiencia deben recuperarse los aromáticos y el fotosensibilizador tanto del disolvente como del flujo del hidrocarburo desulfurado; estos aromáticos generalmente son recuperados mediante extracción líquido-líquido utilizando disolventes parafínicos ligeros y posteriormente se mezclan con el flujo de combustible desulfurado [37-39], mientras que el DCA es removido por adsorción, usando sílica gel como adsorbente, y puede ser retornado al proceso después de la desorción con una solución acuosa de acetonitrilo. Todos estos procesos son procesos de refinería bastante comunes (aún cuando no todos los reactivos son comunes) que pueden ser fácilmente integrados en la refinería y no requieren de equipo o condiciones especiales.

La fotooxidación muestra una alta selectividad para remover azufre de los crudos ligeros [37,40], gasolina craqueada catalíticamente [38], y GOV [39]. El azufre contenido en aceite ligero comercial (ALC) puede ser reducido a cerca de 50 ppm [37]. Para combustibles con alto contenido de aromáticos, la eficiencia es ligeramente más baja [39].

En la actualidad, el proceso de desulfuración por fotooxidación extractiva está bastante lejano de ser aplicado ampliamente en la industria. Hay un número de problemas que tienen que ser resueltos para hacer el proceso técnica y económicamente factible. Desde el punto de vista de la solubilidad de los compuestos de azufre y el rechazo de aromáticos se ha seleccionado cuidadosamente un disolvente. La combinación de un disolvente y un fotosensibilizador ha sido optimizada para incrementar la velocidad de fototransformación de los compuestos de azufre. Aún existen algunas oportunidades para perfeccionar el proceso de separación, en particular la recuperación de DCA. Es prometedor para estabilizar un fotosensibilizador en la superficie de un sólido portador sin perder su habilidad para acelerar la fotooxidación de los compuestos de azufre. Esto determina la simplicidad del proceso de flujo general, eliminando el proceso de recuperación del fotooxidante del combustible y del disolvente.

La reacción fotoquímica con luz solar es interesante ya que es un producto prometedor; si bien los DBT's son estables contra la fotólisis directa [41,42], la lenta fotooxidación ocurre en forma natural y es simulada en el ambiente marino [41-44]. Patel et al. [43] observó la formación de compuestos de sulfóxidos con trazas de DBT, esto es C1-, C2- y C3- alquilhomólogos. Payne y Phillips [42], Berthou y Vignier [44] reportan que los DBT sulfóxidos y DBT sulfonas son formados por fotólisis de DBT. Anderson [45] más tarde reportaron detalles acerca de la degradación fotoquímica y degradación de productos de DBT's. De acuerdo con Berthou y Vignier [44] y Andersson [45], los DBT's alquilados son más estables que los DBT's no alquilados.

Varios grupos de investigación han demostrado recientemente la DSO de petróleo, entre los cuales Hirai et al. [41,46-51] han llevado a cabo una profunda desulfuración de gasóleo por fotooxidación de DBT's. Ellos desarrollaron varios procesos incluyendo la fotooxidación en solución, seguida de una extracción líquido-líquido de los productos de oxidación. Meille et al. [52] y Shiraishi et al. [53,54] usaron una reacción de transferencia de carga (oxidación) para la desulfuración.

Por ejemplo, Shiraishi y colaboradores [38,53] investigaron la producción fotoquímica y el proceso de recuperación de los bifenilos producidos por DSO de cortes ligeros. Las DBT sulfonas, compuestos altamente polarizados por la acción del  $H_2O_2$  como agente oxidante bajo condiciones relativamente suaves 50-70°C, presión atmosférica y 30 h de tratamiento, se disolvieron en 2-propanol convirtiéndose exitosamente a sus correspondientes bifenilos por fotoirradiación con una longitud de onda  $\lambda > 280$  nm usando una lámpara de Hg, bajo condiciones de atmósfera de nitrógeno y temperatura ambiente. Este proceso fotoquímico también es efectivo en la producción de bifenilos de DBT sulfonas presentes en los productos de desulfuración de crudos ligeros con bajos contenidos de aromáticos. La recuperación cuantitativa de bifenilos resultantes de la solución de 2-propanol son extraídos exitosamente por adsorción usando  $Al_2O_3$  y su subsecuente elusión con una mezcla diclorometano/n-hexano (20/80 v/v). La combinación de ambos procesos disminuye el contenido de azufre en cortes ligeros a  $< 0.05\%$  peso el cual se encuentra por debajo de los niveles de azufre requeridos por las regulaciones de Japón y Europa.



Jenks et al. [54-56] encontró que cuando las DBT sulfonas son disueltas en 2-propanol, se convierten cuantitativamente en bifenilos por fotoirradiación a una longitud de onda de  $\lambda > 300$  nm con lámpara de Xe.

Asimismo, Shiraishi et al. [41] exploró un nuevo proceso de desulfuración profunda de crudo ligero, efecto de la reacción fotoquímica y extracción líquido-líquido en dos fases. El proceso incluye dos etapas: la primera consiste en transferir los compuestos que contienen azufre del crudo ligero al disolvente polar acuoso-soluble (encontrando que el acetonitrilo es el más apropiado); esto es seguido por una fotooxidación y fotodescomposición de los compuestos que contiene azufre en el disolvente por irradiación UV, usando altas temperaturas y una lámpara de Hg. Las operaciones se llevaron a cabo bajo condiciones de temperatura y presión atmosféricas.

Más tarde, Shirashi et al. [48] también reporta la desulfuración fotoquímica usando  $H_2O_2$  en solución acuosa como sistema de extracción para altos contenidos de azufre que se encuentran directamente en el gasóleo y aceite cíclico ligero (ACL) rico en aromáticos. La desulfuración fotoquímica de cortes ligeros de diferentes contenidos de azufre y compuestos aromáticos tal como los que se encuentran directamente en el gasóleo y ACL, en una solución acuosa de dos fases aceite/ $H_2O_2$  y un sistema de extracción líquido-líquido fueron investigadas [48]. La región de longitud de onda total y altas presiones de la lámpara de Hg fueron utilizadas para la directa excitación de los compuestos que contienen azufre. En el caso del GOL de altos contenidos de azufre el 77% es removido por 36 h de fotoirradiación y la cantidad de azufre removido del GOL es seis veces más que para el ALC. Si bien la desulfuración de ACL es reprimida por la presencia de una larga cantidad de dos anillos aromáticos, el azufre contenido es reducido a menos de 0.05% peso, nivel requerido por la regulación de Japón [48]; el análisis por medio de cromatografía de gases y el análisis difractoeléctrico (CG-ADE) mostraron que los BT's en todas las cargas de ACL son más fáciles de desulfurar que los DBT's. Los DBT's altamente sustituidos en ACL, especialmente aquellos sustituidos en los carbonos 4-6, son difíciles de desulfurar mediante este método propuesto.

### 1.1.7 Fotooxidación catalítica

Si bien la velocidad de desulfuración para gasóleo con estos métodos alcanza un 50%, generalmente con un tiempo mayor a 5 h, usando un fotocatalizador puede reducirse el tiempo de tratamiento. Sin embargo la oxidación fotocatalítica, solamente se reporta por Abdel-Wahab et al. [57] para DBT usando  $\text{TiO}_2$  del tipo anatasa producido por Aldrich y obtienen información acerca de la velocidad de conversión y los productos en acetonitrilo. Donde sulfuros polinucleares-heterocíclicos tales como, (I) DBT, (II) tioxantona, (III) tiantreno y (IV) tioxanteno son oxidados predominantemente a sus correspondientes sulfóxidos y sulfonas vía oxidación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$  en acetonitrilo aireado. Así mismo el grupo metileno en (IV) y (V), 9,10-dihidroantraceno y grupos metano activos en (VI) antraceno pueden ser oxidados a carbonilo con una alta producción bajo las mismas condiciones. El mecanismo de electro transferencia en el cual un par de espacios es generado en la superficie de  $\text{TiO}_2$  por iluminación, es sugerido para ser el semiconductor-mediador en fotocatalisis.

El experimento se llevó a cabo con 400 mL de una solución 0.01 M de substratos que fue preparada en acetonitrilo seco y con 100 mg de  $\text{TiO}_2$  (anatasa), la mezcla es dispersada por ultrasonido por 15 minutos con agitación y fluido lento de  $\text{O}_2$ , además de una lámpara de Hg de 450 W a una longitud de onda  $\lambda=206.5 \text{ nm} - 578.8 \text{ nm}$  (4.18 eV-2.15 eV). Teniendo para DBT después de 10 h una conversión total del 75%, de los cuales 75% sulfóxido, 21% sulfona y el resto bifénilo.

Los resultados obtenidos por Abdel-Wahab et al. [57] revelan que la oxidación fotocatalítica de sulfuros heterocíclicos polinucleares a su correspondiente sulfóxido o sulfona es alcanzable en buena producción, además que la misma técnica es utilizada para la oxidación de cetonas y quinonas.

Los descubrimientos de Fujishima y Honda [58] cerca de los años 70 motivaron a numerosas esfuerzos e investigaciones minuciosas del entendimiento de la fotoelectroquímica de semiconductores [59-64], especialmente óxidos metálicos semiconductores tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y Pt, donde el  $\text{TiO}_2$  fue el más usado [63-65].

El gran poder de oxidación de los espacios fotogenerados (amplia banda de material hueco), la química inerte, la resistencia a la fotocorrosión y a las reacciones de descomposición, el bajo costo, disponibilidad y la no toxicidad de su adición hacen al  $\text{TiO}_2$  un fotocatalizador superior [63]. Varios artículos y revisiones han escrito sobre el uso de la titania ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalizador [63-65].

Al establecer un sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  se ha observado que puede ocurrir un decremento en la reacción cuando dos aceleradores de reacción son combinados. Nakamo [66] obtiene algo similar en el caso del estudio de decoloración del agua; él reporta que el decremento en la actividad del  $\text{TiO}_2$  ocurre cuando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es adicionado al  $\text{TiO}_2$  tipo anatasa, envenenándose la superficie de la anatasa por efecto del  $\text{H}_2\text{O}_2$  causando probablemente un efecto adverso.

La alta eficiencia con  $\text{H}_2\text{O}_2$  solamente se puede deber a la oxidación directa. Se confirmó que el DBT alcanza un 42% de conversión en una solución 3% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ -acetonitrilo con agitación durante 8 h sin irradiación, por lo tanto el incremento en la velocidad de reacción para el sistema de óxido de titanio comercial P25- $\text{H}_2\text{O}_2$  puede atribuirse a la oxidación directa por el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En este caso la eficiencia de la oxidación directa por el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es abatida por la presencia del  $\text{TiO}_2$ .

Con esto se ha encontrado que el DBT es más estable que el DBT disustituido y que la velocidad de fotooxidación difiere dependiendo del tipo de  $\text{TiO}_2$ . Si bien el  $\text{TiO}_2$  P-25 presentó una velocidad de fotooxidación más elevada, la conversión de DBT's (menos del 40% después de 10 h de fotoirradiación) es inadecuada para la aplicación (e.g. desulfuración de crudos). Adicionando  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% en  $\text{TiO}_2$  P-25 o irradiando el sistema con ultrasonido la reacción de fotooxidación es acelerada. Sin embargo estos métodos no son superiores a la fotooxidación usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  solamente en solución. Esto hace que la oxidación del grupo metilo de los DBT's disustituídos pueda ocurrir solamente cuando el  $\text{TiO}_2$  es usado y la adición del oxígeno al átomo de azufre en el anillo ocurre cuando es empleado el  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Otsuki et al. [67] estudió la oxidación de DBT usando t-butil hipoclorito (T-BuOCL) en presencia de varios catalizadores. En un reactor para fluidos bajo presión atmosférica y

temperaturas de 30-70°C, más del 90% de DBT podría ser oxidado en una solución de decahidronaftaleno (Decalina). Los catalizadores son necesarios para la oxidación de DBT con t-BuOCL, los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen actividades relativamente altas. De la misma forma las actividades de los catalizadores de metales soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan las mismas actividades que el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Indicando esto que dicho soporte posee tal actividad por si mismo [67]. Otsuki, también examinó el efecto de compuestos modelo encontrados en crudo ligero, tal como n-pentadecano, 2,4,4-trimetil pentano, xileno e indol en la oxidación de DBT's.

## 1.2 BIODESULFURACIÓN

La biodesulfuración es un proceso para remover el azufre de combustibles fósiles usando una serie de reacciones catalizadas por enzimas [68]. La desulfuración microbiana de petróleo es reportada por Maliyatz [69] en 1935. Desde este primer trabajo, el uso de microorganismos para remover azufre de crudos ha sido intentado en los últimos 70 años.

El estudio sistemático de la desulfuración microbiana fue iniciado por Yamada et al. [70]. En donde el DBT es usado como substrato modelo debido a su predominio en la mayoría de los combustibles. Los estudios de desulfuración fueron llevados a cabo en un reactor tipo batch (500 mL) a 30°C. Seis cultivos bacterianos (especies *Pseudomonas*) se utilizaron encontrando que tenían la capacidad de degradar al DBT en productos solubles en agua. De las cuales fueron aisladas dos nuevas especies las cuales posteriormente fueron llamadas *P. abikonensis* y *P. jianii*. El efecto del pH, temperatura, oxígeno suministrado y constituyentes medios tales como DBT dosificado, fuentes de nitrógeno, fueron estudiadas por Nakatani et al. [71] empleando un cultivo mixto de *P. jianii* y *P. Abikonensis*.

Como las regulaciones para azufre en combustibles se hacen cada vez más severas, las desulfuraciones químicas existentes comienzan a ser inadecuadas sin tener nuevos e innovadores procesos para una "desulfuración profunda" produciendo así combustibles bajos en azufre. La biodesulfuración es realizada como uno de los candidatos, recientemente, la utilización de subproductos de biodesulfuración ha sido reportada y el proceso es explorado

[72]. La remoción biocatalítica de azufre de combustibles es aplicable para la producción de gasolinas y diesel bajos en azufre. Algunos biocatalizadores microbianos han sido identificados, los cuales pueden biotransformar los compuestos de azufre que se encuentran en los combustibles. Incluyendo una selectividad para la remoción de azufre de compuestos heterocíclicos dibenzotiofenicos [73].

Energy Biosystems ha desarrollado un proceso de biodesulfuración [68]. Este involucra la remoción de azufre contenido en compuestos hidrocarbonados por destilación o usando bacterias en el flujo de nafta. El destilado es mezclado con un medio acuoso que contiene a la bacteria, carbonato de sodio cáustico y nutrientes. Las enzimas que se encuentran en la bacteria primeramente oxidan los átomos de azufre y después rompen uno de los enlaces carbono azufre: el azufre que se extrae en el proceso como hidroxifenil benceno sulfonato, puede usarse comercialmente para producir surfactantes. El diseño se basa en los estudios de una planta piloto combinando la biodesulfuración con un hidrotratamiento convencional para producir diesel con un contenido de 50 ppm de azufre [74].

La atención se ha enfocado a la vía de la química microbiana, la cual puede eliminar azufre de DBT's sustituidos con grupos alquil que impiden la catálisis química y resisten la eliminación por HDS. La actividad ha sido observada en muchas especies de bacterias desde el primer aislamiento por Kilbane en 1988 [68]. En la mayoría de los casos, la bacteria ha sido fuertemente relacionada y cataliza la misma reacción.

Para entender mejor el mecanismo de biodesulfuración, podemos apoyarnos en algunos estudios recientes [41,49,68, 72-73, 75-82]. Gallagher et al. [79] reportó un azufre-específico por la vía de una desulfuración microbiana de DBT. El género *Rhodococcus* del tipo IGTS8 metaboliza al DBT en forma de azufre específico. Bajo condiciones de crecimiento, los intermediarios son DBT sulfóxido, DBT sulfona, 2'-hidroxibifenil-2-sulfonato, y 2,2'-hidroxibifenilo [79]. Las células de la fase estacionaria obtienen como producto desulfurado al 2-hidroxibifenilo (2-HBP, por sus siglas en inglés) y usan al 2-hidroxibifenil-2-sulfinato, en lugar del sulfonato, como un intermediario importante [79].

Piddington et al. [81] estudió la secuencia y la caracterización molecular de una región codificada de ADN, la desulfuración de DBT mediante *Rhodococcus sp.* IGTS8. El DBT puede desulfurarse a 2-HBP por *Rhodococcus sp.* IGTS8 [81]. Izumi et al. [83] aisló un DBT degradado por la bacteria *Rhodococcus erythropolis* D-1, la cual utiliza al DBT como única fuente de azufre. El DBT es metabolizado a 2-HBP por este tipo de bacteria, y el 2-HBP es casi estequiométricamente acumulado como un metabolito final e inactivo de la degradación de DBT. La degradación de DBT por esta bacteria actúa de la siguiente manera DBT → DBT sulfona → 2-HBP. Una concentración inicial de DBT de 0.125 mM es completamente degradada en menos de 2 días de cultivo. Un DBT con 2.2 mM es rápidamente degradado por las demás células en menos de 150 min. Sin embargo este género de bacterias tiene una gran habilidad para desulfurar DBT comparado con otros microorganismos reportados previamente.

De acuerdo con Piddington et al. [81], la complementación de un cambio en la desulfuración (ds) es proporcionado por los genes de *Rhodococcus sp.* IGTS8 responsables de la desulfuración. El fragmento clonado 6.7-kb TaqI en *Escherichia coli-Rhodococcus* transporta al vector pRR-6 el cual es encontrado en ambos complementos de esta mutación y confiere la desulfuración a *Rhodococcus fascians*, la cual normalmente no es capaz de desulfurar al DBT. La expresión de este fragmento en *E. coli* también confiere la habilidad para desulfurar DBT. Un análisis molecular del fragmento clonado muestra que esta sencilla operación contiene tres sitios disponibles involucrados en la conversión de DBT a 2-HBP. Los tres genes son designados como: dsA, dsB, dsC los cuales por medio de análisis correspondientes revelan que el gen dsC convierte al DBT directamente en DBT sulfona y que los dsA y dsB actúan en la conversión de DBT sulfona a 2-HBP.

Gray et al. [82] reportó el mecanismo molecular de la biodesulfuración biocatalítica de DBT. La *Rhodococcus sp.* IGTS8 tiene la capacidad de convertir DBT en 2-HBP con la descarga de azufre inorgánico. La conversión de DBT a 2-HBP es catalizada por la vía de multienzimas que consiste de 2 monooxigenasas y una desulfinaasa. La reacción final catalizada por la desulfinaasa parece ser el paso que limita la velocidad en esta vía [82]. Cada una de las enzimas son purificadas para homogenizarlas y sus propiedades físicas y cinéticas son estudiadas. Gray et al. [82] describe un único sistema de adquisición de azufre por parte de la *Rhodococcus*, el

cual usa para obtener azufre de moléculas heterocíclicas estables. De acuerdo con Denome et al. [80], la *Rhodococcus sp.* IGTS8 posee una ruta enzimática que puede remover covalentemente el azufre de DBT sin romper los enlaces carbono-carbono.

Kobayashi et al. [84] estudió el mecanismo de reacción de la biodesulfuración usando células completas de *Rhodococcus erythropolis* KA2-5-1, las cuales tienen la capacidad de convertir DBT a 2-HBP. Los patrones de desulfuración de alquil DBT's fueron representados mediante la ecuación de Michaelis-Menten. Los valores de las constantes de velocidad, la velocidad máxima ( $V_{max}$ ) y la constante de Michaelis ( $K_m$ ), para la desulfuración de alquil DBT's fueron calculados. Las relativas actividades de desulfuración de varios alquil DBT's son reducidas en proporción al número total de carbonos de los grupos alquil sustituidos. Los alquil DBT's que tienen un total de seis carbonos en los grupos alquil no son desulfurados. El tipo de veneno de los grupos alquil sustituidos presentan un pequeño efecto en la actividad de la desulfuración [84]. La actividad en la desulfuración de cada alquil DBT, cuando se mezclan, es reducida. Este fenómeno es causado por la aparente inhibición competitiva de los substratos. Usando el modelo de la aparente inhibición competitiva, el patrón de desulfuración de un sistema de múltiples componentes que contiene alquil DBT's es elucidado. Este modelo es también aplicable a la desulfuración de GOL [84].

Lee et al. [85] estudió la desulfuración microbiana de DBT's con sustituciones alquil adyacentes al átomo de azufre, tal como 4,6-dietildibenzotiofeno (4,6-DEDBT), el cual es referido como un impedimento estérico con respecto al acceso a la mitad de azufre. Se obtuvieron aislamientos bacterianos los cuales remueven selectivamente el azufre de DBT's impedidos estéricamente. Los aislamientos son tentativamente identificados como especies *Arthrobacter*, la 1,6-DEDBT sulfona se muestra como intermediario en la desulfuración de 4,6-DEDBT, y el 2-hidroxi-3,3'-dietilbifenil (HDEBP) es identificado como producto final libre azufre [85].

Omori et al. [86] aisló el tipo SY1, identificado como *Corynebacterium sp* en base a la habilidad de utilizar DBT como la única fuente de azufre. El tipo SY1 puede utilizarse en un amplio rango de compuestos de azufre orgánicos e inorgánicos, tales como DBT sulfona,

dimetil sulfuro, dimetil sulfóxido, dimetil sulfona,  $CS_2$ ,  $FeS_2$ , e incluso azufre elemental. El tipo SY1 metaboliza al DBT en DBT-5-dioxido, DBT sulfona y 2-HBP, el cual es subsecuentemente nitrado para producir por lo menos dos diferentes hidroxinitrobifenilos durante el cultivo [86]. Estos metabolitos fueron separados mediante una columna cromatográfica de sílica gel e identificados por resonancia magnética nuclear (RMN), UV, y espectroscopia de masas (EM). En base a estos resultados una nueva vía de degradación de DBT es propuesta [86].

Varias revisiones recientes dan una idea del progreso en los estudios de la desulfuración microbiana desde el punto vista básico y práctico [68, 73, 87]. La remoción biocatalítica de azufre en combustibles tiene una potencial aplicabilidad para la producción de gasolinas y diesel bajos en azufre. Los biocatalizadores microbianos (microorganismos) pueden ser identificados ya que pueden biotransformar compuestos de azufre que se encuentran en los combustibles, incluyendo así mismo la remoción selectiva de azufre de compuestos heterocíclicos DBT's para formar 2-HBP y compuestos similares. Ellos son biocatalizadores prometedores en la desulfuración microbiana de petróleo debido a que sin la asimilación de contenido de carbono, ellos remueven solamente azufre de los compuestos heterocíclicos los cuales son resistentes a la desulfuración química convencional [87]. Varios diseños de procesos y bioreactores son probados para su uso con biocatalizadores, incluyendo la recombinación de biocatalizadores, para la remoción de azufre en los combustibles y en los alimentadores de flujo en la refinería del petróleo [73]. Estudios genéticos moleculares y enzimológicos se encuentran en progreso con el propósito de perfeccionar la actividad de los microorganismos en la desulfuración. Los genes involucrados en la desulfuración de azufre específico en DBT son identificados y sus correspondientes enzimas son investigadas. La mayor atención esta dada a la vía 4S de *Rhodococcus* la cual puede remover azufre de DBT's sustituidos y no sustituidos, incluyendo compuestos de azufre que impiden la catálisis química y que resisten la remoción por hidrotratamientos suaves [73]. Desde el punto de vista práctico, ha sido probado que la desulfuración microbiana actúa en altas concentraciones de hidrocarburos, y los DBT's más complicados son también desulfurados por los microorganismos [87].



Como es indicado por McFarland et al. [73], las transformaciones microbianas de azufre específico han sido identificadas como desulfurantes selectivos de compuestos orgánicos de azufre en combustibles fósiles. Recientes descubrimientos describen mecanismos de desulfuración que pueden conducir a aplicaciones comerciales de biodesulfuración a través de ingeniería tipo recombinante a través de los genes de biodesulfuración, con la limitante de remover los productos finales, y/o por la combinación apropiada de las características industriales y del medio ambiente con los progresos en el diseño de bioprocesos [73, 88]. Con los mejoramientos de los bioprocesos se refuerza la estabilidad de los biocatalizadores, logrando cinéticas firmes, progresando en las limitaciones de transferencia de masas, temperatura y tolerancia al solvente, así como incrementar la especificidad del substrato para atacar un gran rango de compuestos heterocíclicos, los biocatalizadores pueden ser de un costo eficaz para lograr la producción de gasolinas con muy bajo azufre [73]. El reto será lograr los mejoramientos para las regulaciones actuales de gasolinas con bajo azufre y de otros combustibles con lo que se tiene un efecto de competitividad con las tecnologías de desulfuración no biológicas [73].

### **1.3 TECNOLOGÍAS COMERCIALES DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA**

De los procesos comerciales que no usan hidrógeno para la descomposición catalítica de compuestos organoazufrados, al menos dos compañías impulsan tecnologías que usan perácidos para oxidar el azufre, y una tercera que emplea ultrasonido para realizar la oxidación y convertir los compuestos de azufre en sulfonas. Estas tecnologías son atractivas para obtener altos niveles de remoción de azufre cambiando el punto de ebullición de los compuestos que contienen azufre, separándolos por extracción o adsorción, y por descomposición vía oxidación selectiva.

#### **1.3.1 Tecnología Lyondell Chemical Company's**

El proceso de desulfuración oxidativa de Lyondell Chemical Company's usa TBHP como oxidante, el cual a diferencia del  $H_2O_2$  es completamente soluble en el combustible. El combustible y el TBHP son coalimentados sobre una cama fija de catalizador a temperaturas y

presiones bajas, menores a 93°C y 100 psi, la oxidación tiene lugar en menos de 10 minutos con una conversión cuantitativa de tiofenos a sulfonas; el t-butil alcohol es producido como un subproducto de la oxidación y se remueve fácilmente del combustible durante el post-tratamiento. Este proceso tiene la capacidad para producir un diesel claro, descolorido y con menos de 10 ppm de azufre. [89]

### **1.3.2 Tecnología Petro Star Inc. Desulfuración vía Conversión y Extracción (DCE)**

En 1996 inicia la tecnología de desulfuración por conversión/extracción (DCE) cuando Petro Star Inc. combina la conversión y la extracción para remover azufre del combustible diesel [90-91]. Antes de la extracción líquido-líquido, se prepara una emulsión de agua con diesel en la cual el átomo de azufre es oxidado a sulfona usando ácido peroxiacético catalizado (con el átomo de oxígeno atacando al átomo de azufre, el azufre contenido en las moléculas del hidrocarburo las hace polares e hidrofílicas trasladándose de esta forma a la fase acuosa). La oxidación requiere una cantidad estequiométrica del oxidante y procede a temperaturas menores a 100°C y a presión atmosférica.

En experimentos ejecutados directamente a nivel laboratorio un combustible diesel con 4200 ppm de azufre se trató hasta llegar a menos de 10 ppm de azufre [90], teniendo que también otras especificaciones de este combustible (como el número cetano, gravedad API y el contenido de aromáticos) fueron mejoradas.

Tal como en la biodesulfuración algunas sulfonas pueden ser convertidas a surfactantes, los cuales son usados por la industria del jabón a un precio económicamente deseable y las ganancias de su venta podrían cubrir algunos de los costos de la DSO [92]; otra manera de mejorar la factibilidad económica de esta tecnología es reduciendo el costo del oxidante; igualmente, un disolvente combinado podría ser más conveniente que un disolvente individual, pero se requieren investigaciones adicionales para determinar la composición apropiada. Por otro lado, deben desarrollarse los procesos para el tratamiento de extracción profunda para recuperar el azufre del extracto concentrado rico en azufre y devolver la

mayoría de los hidrocarburos al flujo del producto para mejorar el desempeño del proceso DCE [93].

### 1.3.3 Tecnología *UniPure*. De reducción de azufre aromático

El proceso *UniPure* se basa también en la oxidación de compuestos aromáticos de azufre antes de que estos sean extraídos. La principal diferencia con la tecnología DCE es que la fase acuosa se aplica a lo largo de un catalizador de oxidación disuelto. Se exige que los compuestos organoazufrados sean convertidos a sulfonas con presión casi atmosférica y temperatura suave (hasta 120°C) dentro de tiempos de residencia cortos (cerca de 5 minutos) [94]. Después de la separación del flujo acuoso y de crudo, el proceso sigue el mismo esquema que el proceso DCE. Se reporta que el nivel de azufre se reduce de 270 a 2 ppm de azufre.

La oxidación de los compuestos organoazufrados es la principal limitante de las tecnologías de DCE. La cinética de la reacción de oxidación puede perfeccionarse empleando fotones o ultrasonido.

### 1.3.4 Tecnología *SulphCo*. Desulfuración con ultrasonido

La tecnología *SulphCo* [95-96] aplica energía de ultrasonido para oxidar los compuestos de azufre en una emulsión agua-combustible que contiene un catalizador de  $H_2O_2$ . Similar a las tecnologías DCE (Petro Star) y *UniPure*, el proceso *SulphCo* opera de 70-80°C a presión atmosférica, sin embargo el tiempo de residencia para el reactor de ultrasonido es de sólo un minuto.

Se obtienen eficiencias de desulfuración para petróleo y diesel de aproximadamente 80 a 98% de remoción de azufre, respectivamente. Para el diesel ligero, la tecnología propuesta obtiene las 10 ppm de azufre requeridas. Se ha reportado que el proceso *SulphCo* es económicamente factible; de acuerdo con la estimación preliminar de los científicos de Betchel Corp., la unidad de *SulphCo* costará aproximadamente 50% menos de lo que costaría un hidrotratamiento equivalente [96].

En la refinería de petróleo IPIOM cerca de Génova en Italia, se instaló la primera unidad de desulfuración ultrasónica, presentando una desulfuración del diesel continua y exitosa a una velocidad de 300 bbl (barriles) por día.

Actualmente no se dispone de una discusión detallada del mecanismo de la reacción de desulfuración, pues los autores no describen detalles del proceso debido a las patentes pendientes y ya que aún están perfeccionando algunas de sus fases, como el esclarecimiento del mecanismo de las reacciones de oxidación bajo la excitación del ultrasonido, la optimización del disolvente y la composición del catalizador.

#### 1.4 DESULFURACIÓN HETEROGÉNEA

El término de catálisis heterogénea se aplica a sistemas de reacción catalizados por un cuerpo en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes. Este proceso implica una serie de pasos como son el transporte de reactivos a la superficie catalítica, el “contacto-reacción química” y el paso de productos a otra fase de ser necesario.

Los soportes de los catalizadores inicialmente fueron empleados para dispersar el material catalíticamente activo, se suponía que el soporte era inerte y que sus funciones consistían únicamente en portar el catalizador; sin embargo, algunos soportes no son inertes y en realidad forman parte vital del catalizador. La mayoría de los soportes retardan o evitan la cristalización o sinterización de la fase activa y por lo tanto alargan su vida útil.

Debido a las ventajas que proporciona, se ha generalizado el uso de catalizadores soportados, entre las que se encuentran una mayor estabilidad, específicamente durante la regeneración, y un contacto más efectivo de los componentes activos y la fase líquida.

El uso de catalizadores heterogéneos en la producción de químicos finos ha aumentado su interés en los últimos tiempos. Las especies activas en estos catalizadores son frecuentemente obtenidas del titanio (Ti) y los mejores desempeños son reportados en titano-silicalitas. Hulea et al. reporta acerca de la oxidación de tioéteres [97] y de sulfóxidos a sulfonas [98] en Ti

contenido en zeolitas. El uso de TS-1 (silicalita de titanio) y Ti-Beta en la oxidación de tioéteres y sulfóxidos con  $H_2O_2$  es reportado por Robinson et al. [99]. La oxidación estereoselectiva en fase líquida de tioéteres también es reportada por Iwamoto et al. [100] quien muestra que un exceso enantiomérico arriba del 30% puede ser obtenido sobre Ti contenido en MCM-41 modificado con ácido tartárico. Sin embargo, a pesar de su buena quimioselectividad y la eficiencia del  $H_2O_2$ , el uso de estos catalizadores exhibe algunas desventajas, la más importante es Ti lixiviado [101].

Se ha demostrado una alta actividad y selectividad del sistema catalítico  $H_2O_2$ -TS1 para oxidación suave de olefinas, aminas, alcoholes, parafinas, hidroxilación de aromáticos y fenol. Las aplicaciones catalíticas pueden ser extendidas a la oxidación de la mayoría de sustratos por síntesis de Ti contenido en moléculas tamizadas de poro grande, i.e. Ti-beta [102], Ti-ZSM-12 [103], TAPSO-5 [103] o silicatos de titanio mesoporosos Ti-MCM-41 [104] y Ti-SMH (sílica mesoporosa hexagonal) [105]. Así, la zeolita Ti-beta es mucho más activa que TS-1 para la oxidación de cíclicos y alcanos lineales largos o alcanos ramificados [106].

Las actividades catalíticas de muestras de TS-1 y Ti-beta fueron estudiadas por Hulea et al. [97] en la oxidación de varios tioéteres (dialquil y diarilsulfuros respectivamente) usando  $H_2O_2$  diluido como oxidante, a 30°C. La concentración de ambos sustratos y  $H_2O_2$  es 0.19 M en metanol y t-butanol respectivamente como disolventes. Donde pudo mostrar que la descomposición del  $H_2O_2$  sobre TS-1 se hace efectiva sólo a una temperatura mayor a 50°C [107]. Además de que tanto TS-1 como Ti-beta son activas en la sulfoxidación de tioéteres con  $H_2O_2$  bajo condiciones suaves, mostrando que la reactividad de tioéteres va acorde con el carácter nucleofílico del átomo de azufre (los alquilsulfuros son más fácilmente oxidados que los arilsulfuros) y su tamaño molecular. La Ti-beta es más activa que TS-1 en la sulfoxidación de moléculas impedidas tales como butilsulfuro y fenilsulfuro, lo cual puede ser interpretado como el resultado de una alta selectividad para con los reactantes de la TS-1 debido a su diámetro de poro de 0.55 nm, además presenta una mayor actividad cuando se utiliza t-butanol como disolvente en lugar de metanol; tales resultados pueden ser la consecuencia de un efecto acumulativo de la difusión de ambos sustratos y disolvente dentro de los poros de las zeolitas.

Asimismo, Hulea y colaboradores [108] estudiaron posteriormente la actividad catalítica de TS-1, Ti-beta, y Ti-SMH en la oxidación de derivados de T con  $H_2O_2$ . Mientras que la TS-1 demostró baja actividad debido al acceso restringido dentro de la porosidad, Ti-beta y Ti-SMH resultaron mas efectivas bajo varias condiciones de reacción, ambos en sistemas de dos fases, sólido-líquido, y en tres fases, sólido-líquido-líquido, con el fin de obtener información acerca de la aplicabilidad de los métodos de oxidación para la remoción de compuestos de azufre del combustible. Encontrando que la reacción de sulfoxidación de compuestos de azufre aromáticos con  $H_2O_2$  sobre Ti-contenidos en tamices moleculares, muestra que los materiales catalíticos de poro grande, tales como Ti-beta y Ti-SMH, son activos para la oxidación selectiva de derivados de T, BT y DBT a sus correspondientes sulfoxidos y sulfonas, donde los resultados obtenidos muestran que la conversión de BT incrementa con el aumento de la concentración de  $H_2O_2$ , aumentando de 21 a 76.5% después de 2 h de reacción, conforme la proporción de  $H_2O_2$  aumenta de 1:2 a 9:6. La zeolita de poro medio TS-1 es totalmente inactiva en la oxidación de compuestos de azufre poliaromáticos con  $H_2O_2$ .

Basándose en lo anterior reportan que dicha reacción puede ser usada como un método interesante para remover azufre del keroseno sin consumir hidrógeno ni usar equipo de alta presión. [109] Los mejores resultados los obtuvieron usando acetonitrilo como disolvente polar, donde los compuestos de azufre aromáticos oxidados se transfieren integralmente, en presencia de ambos catalizadores Ti-beta y Ti-SMH.

Collins et al. [110] patentó un proceso en donde las especies de azufre presentes en naftas craqueadas son convertidas y removidas en el flujo de alimentación de la nafta sobre un catalizador ácido a compuestos tiofénicos alquilados usando olefinas, i.e., mono-olefinas, y diolefinas, presentes en la nafta como agentes alquilantes. Los tiofenos alquilados son concentrados en una porción pesada de la nafta por destilación, reduciendo así la cantidad de nafta que se necesita para ser hidrodesulfurada. Las olefinas en el cracking de la nafta son concentradas en una porción ligera de la misma la cual no es subsecuentemente hidrotratada. Así, el consumo penalizado de octano e hidrógeno asociado con hidrotratamiento de naftas pesadas ricas en azufre es minimizado. Los catalizadores usados preferentemente en este proceso fueron aluminio-silicato zeolitas del grupo de las MCM-22 las cuales incluyen MCM-

22 descrita en U.S. Pat. No. 4,954,325, MCM-36 U.S. Pat. No. 5,250,277, MCM-49 U.S. Pat. No. 5,236,575 y MCM-56 U.S. Pat. No. 5,362,697.

Un método para mejorar el crudo es protegido por Ohsol et al. [111], el cual contiene contaminantes como ácido nafténico y azufre, como primer paso el fluido de crudo es mezclado con óxidos metálicos alcalinotérreos (óxido de calcio, con bario o magnesio son alternativas viables) con una cantidad que va de 1.5 a 2.0 veces la cantidad estequiométrica para convertir sustancialmente a los contaminantes como ácido nafténico a compuestos no ácidos y carbonatos metálicos alcalinotérreos, asimismo compuestos contaminantes de azufre como mercaptanos, sulfuros, sulfuro de hidrógeno y compuestos cíclicos a sulfuros metálicos alcalinotérreos. Donde la mezcla fue calentada bajo presiones suficientes para prevenir su vaporización de 350 a 500 psi y temperaturas de 250 a 350°C con un tiempo de 10 a 15 minutos. Completada la reacción, los carbonatos alcalinotérreos y los sulfuros alcalinotérreos son separados del fluido de crudo mediante técnicas de separación convencionales para remoción de sólidos, obteniendo así un crudo mejorado. El método puede incluir adicionalmente el paso de agregar una cantidad efectiva de agua para desalinizar al crudo. Preferiblemente demulsificando, floculando y adicionando agentes de complejación.

La patente 3,341,448 es revelada por Ford [112] como un método para oxidar compuestos de azufre contenidos en hidrocarburo, el cual incluye la oxidación, con un agente oxidante y después una descomposición térmica, el óxido resulta de la presencia de un catalizador y atmósfera de hidrógeno a altas temperaturas. En esta patente los compuestos órgano azufrados son selectivamente oxidados y descompuestos a altas temperaturas, por lo tanto no son recuperados manteniendo su estructura química original.

La oxidación de 2-tiofenil-4,6-dimetil-pirimidina sobre catalizadores basados en  $\text{MoO}_3$ , subóxidos de Mo y mezclas de óxidos de Mo-Sb para obtener 2-tiofenil-4,6-dimetil-pirimidina sulfóxido fue investigada por Radu et al. [113], los cuales encontraron que la quimioselectividad y la eficiencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  dependen de parámetros como el estado de oxidación de los átomos de Mo, la morfología de los cristales del óxido de Mo y la

concentración de Sb en la estructura. La mejor quimioselectividad (cerca del 80%) resultó con  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ .

Para sulfóxidos de Mo se consiguió la mejor eficiencia con  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ , lo cual sugiere que los catalizadores eficientes son aquellos que poseen Mo en un estado de oxidación reducido y la alta eficiencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  resulta para los catalizadores que contienen Mo en altos estados de oxidación

Además en las series de óxidos de molibdeno, la oxidación completa de los metales está acompañada por una disminución dramática en la selectividad del sulfóxido. Esto podría indicar que la selectividad de los catalizadores que contienen Mo es dictada por el estado de oxidación del átomo de Mo. Sin embargo, esta relación no está claramente establecida pues se observó una tendencia inversa para la mezcla de óxidos Mo-Sb. Obteniendo que la adición de Sb a óxidos de Mo no va acompañada por un realce en la selectividad. No obstante, se ha encontrado una gran diferencia de selectividad en relación con la composición química de la mezcla de óxidos Mo-Sb. El  $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$  es completamente no-selectivo para sulfóxido, pero  $\text{Sb}_2\text{Mo}_6$  exhibe una remarcada selectividad (cerca al 74%) en la conversión total a tioéter. Generalmente, el incremento en la conversión es acompañado por un dramático decremento en la quimioselectividad.

En la patente de Kocal y Brandvold [114], se encuentra un método efectivo para convertir compuestos de azufre impedidos estéricamente tales como T y sus derivados, que se conocen esencialmente por ser no reactivos en HDS. Por esta razón, el método de oxidación/descomposición puede ser aplicado antes o después de HDS.

En el primer paso, el hidrocarburo líquido fluye para ser tratado con un agente oxidante, la oxidación se realiza a una temperatura de 40 a 120°C y una presión absoluta entre 0.5 y 15 atmósferas. Algunos agentes oxidantes apropiados son alquilhidroperóxidos (e.g. TBHP), peróxidos (e.g.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ácidos percarboxílicos (e.g. ácido peracético) y oxígeno. El agente oxidante es introducido en una cantidad de 1 a 100 moles por mol de azufre en el líquido alimentado. Algunos catalizadores de oxidación sólidos apropiados son metales catalíticos



(Mo, W, Cr, V, Nb, Ta, Ti, Co y mezclas), soportados en óxidos metálicos inorgánicos (sílica, alúmina, titania, tamices moleculares y mezcla de estos).

El segundo paso involucra la descomposición catalítica de las especies de azufre orgánicas oxidadas, a una temperatura de 350 a 400°C y una presión de 5 a 10 atmósferas, y no requiere de una atmósfera reductora como H<sub>2</sub>, CO u otra. Obteniendo un hidrocarburo líquido tratado que contiene menos del 60% de la concentración de compuestos de azufre orgánico originalmente contenida en la alimentación.

Nelson describe en la patente No. 4,329,220 [115] un proceso de reformación el cual incluye el contacto de azufre contenido en hidrocarburo por lo menos en una fase líquida, con Mn el cual es soportado del 50-95% en alúmina mediante una solución acuosa que contiene una sal de Mn como MnCl o MnNO<sub>3</sub> con suficiente agua y codisolvente (soluciones de ácido acético o nítrico) formando una pasta. La temperatura de calcinación es de 300-480°C obteniendo óxidos de Mn como: MnO, MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>3</sub>. Las concentraciones de azufre son de alrededor de 50 ppm en peso, las presiones pueden ser en el rango de 15 a 800 psi para mantener al hidrocarburo en fase líquida y temperaturas por debajo de la temperatura crítica del hidrocarburo de 230-370°C.

Choudhary y colaboradores [116] evaluaron el desempeño de catalizadores sólidos, Co-Al, Ni-Al, Cu-Al, Zn-Cu-Al, Mg-Fe, Co-Fe, Ni-Fe, Mn-Cr, Co-Cr, Ni-Cr, Zn-Cr, Cu-Cr, en hidrotalcitas (HT's) para la oxidación en fase líquida de bencil alcohol a benzaldehído usando oxígeno molecular como agente oxidante en ausencia de cualquier disolvente. En general entre los metales de transición (viz., Co, Ni, Cu, Zn, Fe, Mn y Cr), los catalizadores que contiene Cu presentaron una mayor conversión del bencil alcohol (31-51%) a diferencia de los demás catalizadores que contenían otro metal de transición, los catalizadores de Cu presentaron una alta actividad pero una baja selectividad a benzaldehído. Los catalizadores que contienen Co, Mn, y Cr (en ausencia de Cu) presentaron un nivel de conversión medio (12-19%). Los catalizadores que contienen Ni y/o Mo inhiben la oxidación de bencil alcohol. Asimismo esto es observado, en el caso de la oxidación de bencil alcohol de TBHP a benzaldehído, mediante Mg-Al-HT por Choudhary et al. [117].

Un método para remover el azufre de materiales relacionados con azufre tales como productos de petróleo o carbón (incluyendo derivados de carbón) usando compuestos como organofosfinas y organofosfitos, es protegido por Verkade et al. [118] Los compuestos organofosforosos son preferiblemente de fórmula  $PR_3$  donde R es independiente ya sea alifático o aromático, cada R es independiente (C4-8) alquil. La remoción de azufre de carbón o petróleo, sean sólidos o líquidos, puede ser aumentada con el uso de catalizadores metálicos como Fe(III) incrementando la cantidad de azufre orgánico removido usando una cantidad de 10% mol relativo al compuesto organofosforoso donde el metal esta en estado de oxidación +2 ó +3.

Los materiales sólidos son expuestos a presiones no mayores de 0.1 mm Hg, estas condiciones no son aplicables para petróleo y carbón líquidos. La mezcla (catalizadores, fosfina, y carbón o petróleo) es calentada a una temperatura de 300°C y por un tiempo suficiente para remover por lo menos 90% de azufre del carbón como sulfuro de organofosfina, el cual puede ser removido de la mezcla de reacción llevando a cabo el contacto con hidrógeno además de un sulfuro metálico (FeS) los cuales pueden ser incluidos en la mezcla de reacción o después de ser removido el sulfuro organofosforoso, el FeS actúa como intermediario para el transporte de azufre del sulfuro organofosforoso hacia el hidrógeno formando sulfuro de hidrógeno, este sulfuro metálico es usado 25% mol con respecto al compuesto organofosforoso con lo que se regenera al compuesto organofosforoso regresándolo a la mezcla de reacción.

La oxidación de DBT's por  $H_2O_2$  es realizada por Palomeque et al. [119] a 50°C usando HT's y una mezcla de óxidos MgLa como catalizadores y nitrilos o metanol como disolventes. En donde encontró una alta actividad solamente después de la calcinación seguida de una rehidratación de la HT. Así mismo reporta la influencia de las concentraciones de  $H_2O_2$  y DBT en la velocidad inicial de reacción, en donde la reacción es inicialmente de primer orden y que la velocidad pasa por un máximo en función de la concentración de DBT (0.0 a 0.12 M), sugiriendo la competición entre los dos reactantes por adsorción.

Los efectos del disolvente también fueron investigados comparando metanol, acetonitrilo, benzonitrilo, acrilonitrilo, y 3-metoxipropionitrilo. La velocidad de reacción más baja fue

observada en metanol, además de no haber existido reacción con metanol como disolvente después de la parcial rehidratación por 3 h. De los nitrilos el acetonitrilo fue el mejor disolvente ya que presentó una alta velocidad de reacción. Dumitriu et al. [120] reporta que la descomposición de  $H_2O_2$  ocurre en acetonitrilo en ausencia de tioéter. La descomposición de  $H_2O_2$  en  $O_2$  es también observada por HT's y la mayor reacción existe arriba de  $80^\circ C$ . Esta reacción no ocurre en ausencia de nitrilos y es rápida con la mezcla de óxidos MgLa de gran fuerza básica, de acuerdo con la descomposición del intermediario aminoperácido formado por la base catalizada y la adición de  $H_2O_2$  al acetonitrilo. El efecto de la temperatura en la reacción es monitoreado, con una mezcla DBT/ $H_2O_2$  (0.5/2.5), donde inicialmente alcanzó un máximo cerca de  $60^\circ C$  para después disminuir drásticamente por arriba de  $97^\circ C$ , además de que la selectividad por descomposición de  $H_2O_2$  a  $O_2$  incrementó con la temperatura de reacción. A altas temperaturas la velocidad de descomposición del  $H_2O_2$  fue rápida, lenta en la muestra sin calcinar, alta en la mezcla de óxidos, y disminuye después de la rehidratación.

En base a lo anterior Palomeque et al. [119] reportó que, la oxidación de DBT a sulfona es posible mediante el mecanismo de base catalizada sobre HT, usando un sólido que fue calcinado y posteriormente rehidratado, sugiriendo con esto que los sitios catalíticos son probablemente hidroxilos. El mejor solvente fue el acetonitrilo, lo cual facilitó la posibilidad de que el ácido peroxicarboximídico fuese un intermediario, donde la actividad que alcanza este proceso es comparable con lo obtenido con catalizadores de titanio.

Otros procesos han sido investigados usando ácido peracético a  $77^\circ C$  para un tratamiento de una ligera atmósfera de gasóleo con un contenido inicial de azufre de 0.42% peso, Gore et al. [121] reporta un 96% de conversión de compuestos de azufre después de 1 h. El proceso podría también ser aplicado usando ácido perbórico, persulfúrico, y peracético u ozono. Este procedimiento está muy bien situado en desulfuración por que los compuestos que reaccionan rápidamente en oxidación son los tiofenos sustituidos, los cuales presentan una reactividad baja en HDS.

Los perácidos no requieren de catalizador pero son más costosos que el  $H_2O_2$ ; una segunda posibilidad es el uso de  $H_2O_2$  en presencia de catalizadores como: metiltrioxorenio (VII) [122],

$\text{CF}_3\text{COOH}$  [123], ácido fórmico [124] y recientemente titanio silicatos [108]. Cuando se usan nitrilos como disolventes, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  forma ácido peroxicarboximidico en presencia de una base sólida tales como las HT's. Schirmann et al. [125], menciona que la HT actúa como catalizador para formar especies aniónicas perhidroxil ( $\text{HOO}^-$ ), los cuales realizan un ataque nucleofílico al nitrilo generando ácido peroxicarboximidico el cual es un intermediario que actúa como oxidante.

La oxidación de compuestos de azufre en el queroseno es llevada a cabo por Kabe et al. [126] con TBHP en presencia de varios catalizadores. Las actividades de oxidación de DBT en el queroseno fueron evaluadas para una serie de catalizadores de Mo soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferentes cantidades de Mo. Los resultados muestran que la actividad de oxidación de DBT aumenta con el incremento de la cantidad de Mo hasta un 16% peso aproximadamente y disminuye cuando la cantidad de Mo rebasa este valor. Para investigar las reactividades de oxidación de compuestos de azufre como BT, DBT, 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), y 4,6-DMDBT disueltos en decalina, también llevaron a cabo reacciones con el catalizador de Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  16% peso con TBHP. Los resultados indicaron que las reactividades de la oxidación de éstos compuestos de azufre disminuyeron en el orden  $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT} >> \text{BT}$ . La actividad de oxidación de cada compuesto de azufre aumentó con el incremento en la relación O/S hasta alcanzar un máximo en la relación molar O/S de 3 y entonces mantenerse constante arriba de este valor. La adición de Co y Ni en el catalizador de Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  lleva a una disminución significativa en la actividad de oxidación de DBT. El catalizador de Mo soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó la actividad catalítica más alta que los soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ . Los análisis de la reacción de oxidación de los compuestos de azufre sugieren que la reacción de oxidación para cada compuesto de azufre pueda tratarse como una reacción de primer orden.

Kabe et al.[4] realizó la oxidación de DBT disuelto en decalina usando t-BuOCl en presencia de un catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cual es aplicada en sistemas de reacción de flujo y tipo batch, asimismo, para encontrar un catalizador óptimo para la oxidación con t-BuOCl llevó a cabo la oxidación de DBT en presencia de otros catalizadores soportados y varios óxidos metálicos bajo el mismo método, además de investigar el efecto en la oxidación de compuestos de azufre

por la presencia de otros compuestos presentes en el diesel, los resultados que se obtuvieron fueron los siguientes: 1) La conversión de DBT (150 ppm) en DBT sulfona alcanza un 90% bajo temperatura de 50°C y presión atmosférica, 2) La conversión de DBT decrece en el orden  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>TiO<sub>2</sub> Dianion>SiO<sub>2</sub>>ZnO>>MgO. Además, las actividades de los catalizadores a base de metales soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron aproximadamente las mismas que la actividad del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos resultados sugirieron que los sitios ácidos de los catalizadores actúan como sitios activos para la oxidación de DBT, y que la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene sus propios sitios activos, 3) La oxidación de DBT es inhibida por otros compuestos encontrados en el GOL, y la magnitud para retardar la oxidación de DBT decrece en el orden: compuestos de nitrógeno>olefinas>>aromáticos y parafinas.

Otros resultados obtenidos muestran que la conversión de DBT se incrementa con el aumento de la cantidad de catalizador, sin embargo no se presenta la oxidación de DBT en ausencia del catalizador. Además, el decremento en la concentración de DBT es causado por la adsorción en el catalizador lo que no se observa en ausencia del t-BuOCl. El incremento en la conversión de DBT alcanza un valor constante al aumentar el tiempo de reacción. Estos resultados pueden atribuirse al decremento en la concentración de t-BuOCl causado por su baja termo estabilidad. Al mismo tiempo, la DBT sulfona generada por encima del catalizador puede cubrir los sitios activos de éste, actuando como un veneno catalítico.

### 1.4.1 Influencia de los metales de transición (Cu y Ru) en reacciones de oxidación

Desde que Pecoraro y Chianelli [127] reportaron que el sulfuro de rutenio es el más activo entre sulfuros de metales de transición para HDS de DBT, la atención se ha enfocado en la HDS catalizada por sulfuros de rutenio esperando que la deposición de sulfuro de rutenio en soportes con alta área específica tales como alúmina, sílica, etc. incremente la actividad catalítica del átomo de rutenio.

Esta propuesta es magnífica desde el punto de vista económico, por lo que se han realizado algunas investigaciones para la HDS de T catalizada por sulfuro de rutenio soportado. Harvey y Matheson reportan la HDS de BT con catalizadores derivados de cloruro de rutenio soportados en alúmina y zeolita en sistemas de tipo batch [128]. Vissers et al. [129] y Ledoux et al. [130] estudiaron catalizadores de sulfuro de rutenio soportado para la HDS de T, Mitchell et al. desarrolló la HDS de T con catalizadores derivados de acetato de Ru (III) [131]. Kuo et al. [132] y De Los Reyes et al. [133] usan catalizadores de cloruro de rutenio y  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  soportados en alúmina en HDS de T.

También se ha reportado que el rutenio puede funcionar como un catalizador adecuado para procesos de oxidación de diferentes compuestos, como es la conversión oxidativa de metano a monóxido de carbono e hidrógeno catalizada a través de rutenio soportado en sílica la cual es reportada por Matsumura y Moffat [134]. Donde el catalizador de 10% p de Ru/SiO<sub>2</sub> es preparado por impregnación de cloruro de rutenio en sílica gel y tratado térmicamente a 700°C por 3 h. Encontrando que la conversión de metano incrementa con un aumento en la velocidad de flujo de los reactantes (metano y oxígeno) y que el oxígeno es siempre completamente consumido.

Goodman y Peden [135] y González et al. [136] reportaron el uso de catalizadores de rutenio para la oxidación de monóxido de carbono a CO<sub>2</sub> usando oxígeno como oxidante.

Generalmente, la oxidación de alcoholes es llevada a cabo usando catalizadores homogéneos pero debido a desventajas como la dificultad de reutilizar catalizadores homogéneos y los altos

costos de los oxidantes requeridos para la oxidación. La oxidación de alcoholes usando catalizadores heterogéneos ha incrementado su interés. Recientemente han sido reportados catalizadores heterogéneos de Ru basados en matrices inorgánicas como hidrotalcitas [137-140], hidroxiapatita [141] y polímero [139], los cuales son usados en oxidaciones aeróbicas de alcohol. Kaneda et al. [142] ha encontrado un catalizador para la oxidación de alcoholes en presencia de aire y en cuarto de temperatura sin ningún otro aditivo, lo que lo hace inofensivo al ambiente. Usando ferrita ( $MnFe_2O_4$ ) como prototipo y una parcial sustitución de Fe por Ru y Cu obtiene un catalizador efectivo para la oxidación aeróbica de alcoholes.

La adición de Ru es indispensable ya que un catalizador con carencia de este metal ( $MnFeCuO_4$ ) tiene baja actividad catalítica para la oxidación de cinamil alcohol, mientras que el catalizador que contiene Ru ( $MnFeRuO_4$ ) es un poco menos eficiente que el que contiene Ru y Cu ( $MnFeRuCuO_4$ ).

La oxidación de varios alcoholes incluyendo los alcoholes alquénicos, alcoholes bencílicos, alcoholes secundarios y primarios usando el catalizador  $MnFeRuCuO_4$  es llevada a cabo bajo atmósfera de aire y cuarto de temperatura [142]. El cinamil alcohol y estos derivados pueden ser fácilmente oxidados a sus correspondientes aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados en altas producciones, más del 90%. Los alcoholes bencílicos primarios fueron convertidos cuantitativamente a sus correspondientes aldehídos y los secundarios fácilmente oxidados a sus correspondientes cetonas. Estos catalizadores son también apropiados para la oxidación de alcoholes bencílicos heterocíclicos incluyendo átomos de nitrógeno y azufre, en donde el 2-piridina metanol y el 2-tiofeno metanol son ligeramente oxidados a sus correspondientes aldehídos. Asimismo, los alcoholes secundarios incluyendo los alifáticos impedidos estéricamente y los cíclicos fueron convertidos sustancialmente. Además el ciclohexanol, el cual es un alcohol inactivo por ser oxigenado, puede ser oxidado a ciclohexanona en una proporción pequeña. Sin embargo, una baja reactividad es encontrada para la oxidación de alcoholes primarios como 1-octanol.

Concluyendo que el catalizador heterogéneo  $MnFeRuCuO_4$  es efectivo para la oxidación de varios alcoholes a sus correspondientes carbonilos, sin dañar el ambiente en virtud de usar

solamente aire como oxidante y temperatura ambiente teniendo un rango de aplicabilidad para varios alcoholes sin necesitar de aditivos además de poder reciclar el catalizador.

Un resumen de la literatura revela que un número de métodos de desulfuración oxidativa pueden ser usados para la remoción de azufre orgánico [143], entre los cuales podría tomar parte en el proceso de desulfuración la adición externa de sustancias metálicas solubles de Cu, Ni, Fe, Co, Mn, etc, los cuales aparentemente presentan una profunda influencia catalizando la reacción de desulfuración [143]. Por tal motivo, el diseño de nuevos catalizadores es de gran valor para perfeccionar los mecanismos de oxidación catalítica.

Kim y Park [144], reportan que la completa oxidación de compuestos orgánicos volátiles (tolueno) es llevada a cabo a través de óxidos de varios metales (Cu, Mn, Fe, Mo, Co, Ni y Zn) soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , encontrando que los catalizadores de  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fueron los mejores. Además encontraron que con un incremento en la temperatura de calcinación, el área específica y la superficie de oxígeno del catalizador disminuye y, como resultado, la actividad catalítica decrece. También obtuvieron que las cargas de cobre en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tienen una influencia en la actividad catalítica, y fue observado que el catalizador de 5% peso de  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el más activo debido a que la diferencia en conversión con cargas de 10 y 15% peso de Cu fue insignificante. Usando  $\text{TiO}_2$  (rutilo) y  $\text{SiO}_2$  como soportes en lugar de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la secuencia de cristalinidad del cobre disminuye con respecto a los soportes de la siguiente forma  $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2$  (rutilo)  $> \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la cual es opuesta a la secuencia de actividad catalítica.

La generación de actividad fotocatalítica bajo la irradiación de luz visible (más de 460 nm) es observada por Sakata et al. [145] a través de iones cobre contenidos en  $\text{TiO}_2$ , el cual es preparado por pirólisis de la mezcla de  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Lo que sugiere que la baja valencia de los óxidos de cobre, los cuales son producidos en el catalizador bajo la irradiación de UV, tienen un papel importante en la generación de la actividad catalítica bajo irradiación de luz visible. Asimismo, estudió la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  modificado con óxidos para el incremento de sus propiedades fotocatalíticas mediante la combinación de las propiedades catalíticas de óxido reducción de los óxidos con el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ . Incluyendo las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  combinado con iones cobre.



Sakata encontró que la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  es notablemente incrementada por la adición de iones Cu en el periodo de inducción, el color de los catalizadores cambia de blanco a rojo púrpura con un tiempo de irradiación. Esto sugiere que los catalizadores se activan para la reacción fotocatalítica durante el periodo de inducción [145].

Se conoce que los catalizadores óxidos cobre-titanio (Cu-Ti-O) son altamente activos para la completa oxidación de CO e hidrocarburos y para la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO. Sin embargo, en la literatura prácticamente no se reportan investigaciones sistemáticas sobre el efecto de los métodos de preparación de los catalizadores y la estructura del soporte en el estado de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  estabilizados en la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

Sinakov et al. [146] en su investigación hace posible realizar una evaluación cuantitativa del contenido de diferentes formas de cobre en la superficie del  $\text{TiO}_2$  tipo anatasa y muestra que la superficie estabilizada por la formación de cadenas de iones  $\text{Cu}^{2+}$  son más activas en la oxidación de  $\text{CH}_4$  y no en la RCS con amonía.

Murahashi y colaboradores [147] reportan que la oxidación de alcanos a sus correspondientes alcoholes y cetonas y la epoxidación de alquenos puede desarrollarse eficientemente con temperatura y oxígeno molecular (1 atm) en presencia de un aldehído y un catalizador de sal de cobre tal como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Esto es un ejemplo práctico de la oxidación aeróbica de alcanos y epoxidación de alquenos catalizadas por cobre. La oxidación de alcanos usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  [148] y TBHP [149] y la oxidación de alquenos empleando ésteres y yodosilbenceno [150] son reportados. Recientemente, Barton et al. [151] reporta la oxidación de alcanos con oxígeno molecular catalizados con cobre.

La oxidación de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) con cobre ( $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^0$ ) depositado en ZnO es realizada por Rao y Harikumar [152], efectuando un pretratamiento con oxígeno a las especies de cobre para producir las especies  $\text{CH}_3\text{O}$  y  $\text{HCOO}^-$ . La superficie de los catalizadores de Cu/ZnO que contienen especies  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^0$ , muestran propiedades interesantes de oxidación. Cuando la

superficie es rica en  $\text{Cu}^0$ , solamente las especies  $\text{CH}_3\text{O}$  son formadas por la interacción con  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Mientras que cuando la superficie es rica en  $\text{Cu}^+$  las especies predominantes son  $\text{HCOO}^-$ .

La oxidación de  $\text{N,N}'$ -ditiobisaminas ( $\text{R}_2\text{N-S-S-NR}_2$ ) a  $\text{SO}_2$  por sales de cobre (II) con la formación de complejos de cobre (I) por medio de DSO en presencia de acetonitrilo, agitación constante y temperatura ambiente fue investigada por Díaz [153].

Borah et al. [143] encontró que los iones metálicos adicionados externamente, en algunos casos, afectan notablemente el nivel de desulfuración. La magnitud de la influencia es diferente de acuerdo al ión metálico utilizado, mostrando que el proceso de desulfuración está en función de las propiedades características de los iones metálicos.

La desulfuración en el sistema carbón/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{Cu}^+$  es casi constante, teniendo que una variación en el tiempo tiene un impacto insignificante. Sin embargo, los valores establecidos llegan a ser más altos que en el sistema carbón/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . El ion  $\text{Cu}^{2+}$  generado puede funcionar como un agente desulfurante, este ión aparece debido a que tanto el  $\text{CuCl}_2$  como el  $\text{CuSO}_4$  pueden eliminar el azufre orgánico del carbón [154]. La alta desulfuración de azufre orgánico en presencia del ión  $\text{Cu}^+$  es semejante en su mayor parte a lo contribuido por el ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

Se sabe que el azufre presente en el carbón es de tres formas: azufre orgánico, azufre pirítico ( $\text{FeS}_2$ ) y sulfatos. Lompa-Krzymien [155] describe un proceso de desulfuración de carbón usando una solución acuosa de iones cúpricos como oxidante, en donde la remoción de azufre del carbón es llevada a cabo por el calentamiento de éste suspendido en una solución acuosa de 5% de iones cúpricos a  $200^\circ\text{C}$  por 1 h. Mediante este proceso se obtiene una alta remoción de azufre pirítico y orgánico, donde los iones cúpricos oxidan el azufre pirítico a ácido sulfúrico [156], además los productos de la oxidación de azufre son separados de la mezcla de reacción mediante un lavado con agua.

Las sales de cobre usadas en el proceso de desulfuración pueden ser recuperadas y reutilizadas [155]. La mayoría de las sales cuprosas son oxidadas por el oxígeno atmosférico durante el

lavado de post-reacción volviendo a ser solubles en agua. La recuperación de las sales remanentes de cobre puede ser objeto de investigaciones futuras.

Las sales de cobre también son reactivas con compuestos orgánicos que contienen grupos funcionales de azufre [155]. El azufre orgánico presente en el carbón es oxidado por  $\text{Cu}^{2+}$  a productos solubles en agua. El tiempo requerido depende de la concentración de la solución de  $\text{CuCl}_2$  y de la temperatura.

La capacidad de desulfuración del Cu (I)-Y zeolitas es probada por Hernández-Maldonado y Yang [157] usando un diesel comercial de 297.2 ppm en peso total de azufre, removiendo 0.20 mmoles de especies de azufre orgánico por gramo de zeolita [158-160], esto corresponde a tres moléculas tiofénicas por celda unitaria. Después, el contenido de azufre total en el combustible es menor a 1ppm en peso. Los niveles de la desulfuración profunda fueron obtenidos debido a la  $\pi$ -complejación entre los iones Cu (I) y los anillos tiofénicos.

Los datos experimentales y los cálculos del orbital molecular muestran que la  $\pi$ -complejación con iones cuprosos es más fuerte con moléculas de azufre (moléculas tiofénicas) que con aromáticos sin azufre (benceno).

La reacción fue llevada a cabo en un reactor el cual es tratado térmicamente en atmósfera seca e inerte en un cuarto de temperatura a 200°C con una velocidad de 1°C por minuto durante 4-6 h.

Debido a la actividad que presentan tanto el cobre como el rutenio en los procesos anteriormente descritos, en esta investigación se desarrollarán catalizadores de rutenio y cobre soportados en óxido de titanio para la oxidación de compuestos azufrados que se encuentran en el diesel.

**REFERENCIAS**

- [1] US EPA, Diesel Fuel Quality: Advance Notice of Proposed Rulemaking, EPA420-F-99-011, (1999).
- [2] K.L. Dishman, P.K. Doolian, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 4631.
- [3] British Patent 713,740 (1954).
- [4] S.Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi*, 44 (2001) 18-24.
- [5] A. Attar, W.H. Corcoran, *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17 (1978) 102.
- [6] G.E. Dolbear, E.R. Skov, *Prepr.-Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 45 (2000) 375.
- [7] F. Zannikos, E. Lois, S. Stourmas, *Fuel process Technol.*, 42 (1995) 35.
- [8] T. Aida, D. Yamamoto, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 39 (1994) 623.
- [9] T. Aida, D. Yamamoto, K. Sakata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 18A (1994) 391.
- [10] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy Fuels*, 14 (2000) 1232-1239.
- [11] P.S. Tam, J.R. Kittrel, J.W. Eldridge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 321.
- [12] P.S. Tam, J.R. Kittrel, J.W. Eldridge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1990) 231.
- [13] S. Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi*, 42 (1999) 315.
- [14] T.A. Koch, K.R. Krause, L.E. Manzer, M. Mehdizadhe, J.M. Odom, S.K. Sengupta, *N. J. Chem.*, 20 (1996) 163-173.
- [15] B.N Heimilch, T.J. Wallace, *Tetrahedron*, 51 (1995) 12363.
- [16] H. Gilman, D.L. Esmay, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2021.
- [17] Y. Shiraishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Gem Chem. Res.*, 41 (2002) 4362-4375.
- [18] Y. Shiraishi, H. Hara, T.Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 1589-1595.
- [19] K. Yazu, Y. Yamamoto, T. Furuya, K. Miki, K. Ukegawa, *Energy & Fuels*, 15 (2001) 1535-1536.
- [20] T. Aida, *Catalysts & Catalysis*, 37(3) (1995) 243.
- [21] T. Aida, D. Yamamoto, K. Sakata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 18A (1993) 391.
- [22] T. Aida, D. Yamamoto, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 39(2) (1994) 623.

- [23] T. Aida, I. Funakoshi, JP Patent 197 035 (1995).
- [24] J.F. Ford, V.O. Young, Prepr. Div. Petro. Chem. Am. Chem. Soc., 10(2) (1965) C-111.
- [25] Aida, Tetsuo, Koubukuro, Itzuka-shi, Fukuoka, European Patent 0 565 324 A1.
- [26] A.S. Rappas, US Patent 6,402,940 B1 (2002).
- [27] D. Alexander, J. Noble, US Patent 2,749,284 (1956).
- [28] J.G. Kralik, W.H. Corcoran, US Patent 4,492,588 (1985).
- [29] S-P Tu, T.F. Yen, Energy Fuels, 14 (2000) 1168-1175.
- [30] S-P Tu, D. Kim, T.F. Yen, J. Environ Engng. Sci., 1 (2002) 237-246.
- [31] J-R Lin, T.F. Yen, Energy Fuels, 7 (1993)111-118.
- [32] K.M. Sadeghi, M-A Sadeghi, T.F. Yen, Energy fuels, 4 (1990) 604-608.
- [33] K.M. Sadeghi, M-A Sadeghi, J.F. Kuo, L.K Jang, J.R. Lin, T.F. Yen, Chem. Engng. Commun., 117 (1992) 191-203.
- [34] H. Mei, B.W. Mei, T.F. Yen, Fuel, 82 (2003) 405-414.
- [35] T.F. Yen, H. Mei, S. Hung-Mou Lu, US Patent 6,402,939 B1 (2002).
- [36] R.W. Gunnerman, US Patent 6,500,219 B1 (2002).
- [37] Y. Shiraishi, Y. Taki, T. Hirai, I. Komasaawa, Ind. Engng. Chem. Res., 38 (1999) 3310-3318.
- [38] Y. Shiraishi, Y. Taki, T. Hirai, I. Komasaawa, Ind. Engng. Chem. Res., 38 (1999) 4538.
- [39] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, Ind. Engng. Chem. Res., 40 (2001) 293.
- [40] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, Ind. Engng. Chem. Res., 37 (1998) 203-211.
- [41] T. Mill, W.R. Mabey, B.Y. Lan, A. Bareze, Chemosphere, 10 (1981) 1281-1290.
- [42] J.R. Payne, C.R. Phillips, Environ. Sci. Technol., 19 (1985) 569-579.
- [43] J.R. Patel, E.B. Overton, J.L. Laseter, Chemosphere, 8 (1979) 557-561.
- [44] F. Berthou, V. Vignier, Int. J. Environ. Anal. Chem., 27 (1986) 81-96.
- [45] J.T. Andersson, Chemosphere, 27 (1993) 2097-2102.
- [46] T. Hirai, K. Ogawa, I. Komasaawa, Ind. Eng. Chem. Res., 25 (1996) 586-589.
- [47] T. Hirai, Y. Shiraishi, K. Ogawa, I. Komasaawa, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1997) 530-533.
- [48] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, J. Chem. Eng. Jpn., 32(1) (1999) 158-161.
- [49] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, Solvent Extr. Res. Dev. Jpn., 6 (1999) 137-143.
- [50] Y. Shiraishi, H. Hara, T. Hirai, I. Komasaawa, Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 1589-1595.

- [51] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 3300-3309.
- [52] V. Meille, E. Schulz, M. Virinat, M. Lemaire, *Chem. Commun.*, (1998) 2601-2602.
- [53] Y. Shiraishi, Y. Taki, H. Hara, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1998) 2601-2602.
- [54] W.S. Jenks, L.M. Taylor, Y. Guo, Z. Wan, *Tetrahedron Lett.*, 35 (1994) 7155-7158.
- [55] W.S. Jenks, W. Lee, D. Shutter, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 2282-2289.
- [56] D. Gregory, Z. Wan, W.S. Jenks, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 94-102.
- [57] Aboel-Magd, Abdel-Wahab, Abd El-Aal, M. Gaber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 114 (1998) 213-218.
- [58] Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [59] A.J. Bard, *J. Photochem.*, 10 (1979) 50.
- [60] A.J. Bard, *Science*, 207 (1980) 139.
- [61] A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 172.
- [62] M.A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 314.
- [63] M.A. Fox, N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis and Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, N.Y., (1990) 421.
- [64] P.V. Kamat, J. Mayer, *Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials, Progress in Organic Chemistry Series*, Willey, N.Y., 44 (1996) 273.
- [65] S.S. Moon, K.O. Kada, S. Tabata, *XI International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-11)*, (1996) 123.
- [66] H. Nakamo, *Proceedings of the 35<sup>th</sup> Annual Meeting of the Japan Society on W. Environment*, (2001) 544.
- [67] S. Otsuki, T. Nonaka, W.H. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi*, 44(1) (1998) 203-211.
- [68] D.J. Monticello, *Chemtech*, 28(7) (1998) 38-45.
- [69] A.A. Maliyatz, *Azabaidzhanskoe Nefyanoe Khoz*, 6, (1935) 89.
- [70] K. Yamada, Y. Minoda, K. Yodama, S. Nakatani, T. Akasaki, *Agric. Biol. Chem.*, 32 (1968) 840-845.
- [71] S. Nakatani, T. Akasaki, K. Kodama, Y. Minoda, K. Yamada, *Agric. Biol. Chem.*, 32(10) (1968) 1205-1211.
- [72] E.A. Lange, Q. Lin, *Chemistry of Diesel Fuels*, 9 (2000).

- [73] B.L. McFarland, D.J. Boron, W. Deeever, J.A. Meyer, A.R. Jhonson, R.M. Atlas, *Crit. Rev. Microbiol.*, 24(2) (1998) 99-147.
- [74] EPA-Diesel RIA, Regulatory Impact Analysis: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standars and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements, United States Enviromental Protection Agency, Air and Radiation, EPA420-R-00-026, December 2000.
- [75] R.I. Irvine, US Patent 5,730,860 (1998)
- [76] A. Milenkovic, E. Schulz, V. Meille, D. Loffreda, M. Forissier, M. Vrinat, P. Sautet, M, Lemaire, *Energy Fuels*, 13(4) (1999) 881-887.
- [77] T. Aida, D. Yamamoto, M. Iwata, K. Sakata, *Rev. Heteroatom. Chem.*, 22 (2000) 241-256.
- [78] D. Chapados, Proceedings of the Paper Presented at the 2000 NAPRA Annual Meeting, San Antonio (2000).
- [79] J.R. Gallagher, E.S. Olson, D.C. Stanley, *FEMS Microbiol. Lett.*, 107(1) (1993) 31-36.
- [80] S.A. Denome, C. Oldfield, L.J. Nash, K.D. Young, *J. Bacteriol.*, 176(21) (1994) 6707-6716.
- [81] C.S. Piddington, B.R. Kovacevich, J. Rabosek, *Appl. Environ. Microbiol.*, 61(2) (1995) 468-475.
- [82] K.A. Gray, O.S. Pogrebinsky, G.T Mrachko, L. Xi, D.J. Monticello, C.H. Squires, *Nat Biotechnol.*, 14(13) (1996) 1705-1709.
- [83] Y. Izumi, T. Ohshiro, H. Ogino, Y. Hine, M. Shima, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60(1) (1994) 223-226.
- [84] M. Kobayashi, K. Horiuchi, O. Yoshikawa, K. Hirasawa, Y. Ishii, K. Fujimo, H. Sugiyama, K. Maruhashi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 65(2) (2001) 298-304.
- [85] M.K. Lee, J.D. Senius, M.J. Grossman, *Appl. Environ. Microbiol.*, 61(12) (1995) 4362-4366.
- [86] T. Omori, L. Monna, Y. Saiki, T. Kodama, *Appl. Environ. Microbiol.*, 58(3) (1992)911-915.
- [87] Ohshiro, Y. Izumi, *Biosci, Biotechnol. Biochem.*, 63(1) (1999) 1-9.
- [88] L. McFarland, *Curr. Opin. Microbiol.*, 2(3) (1999) 257-264.
- [89] F.J. Liotta, Y.Z. Han, AM-03-23 NPRA (2003).

- [90] J.C Gentry, F.M. Lee, AM-00-35 NPRA (2000).
- [91] G.E Dolber, E.R. Skov, ACS Division of Petroleum Chemistry, ACS NM (2000).
- [92] S. Chunshan, M. Xiaoliang, Applied Catalysis B: Environmental, 41 (2003) 207-238.
- [93] I.V. Babich, J.A. Moulijn, Fuel, 82 (2003) 607-631.
- [94] R.E. Levy, A.S. Rappas, S.J. DeCanio, V.P. Nero, AM-01-10 NPRA (2001).
- [95] J. Packham, Octane Week, 01 (2001) 15.
- [96] Chem. Engng. Proc., 5 (2001) 15.
- [97] V. Hulea, P. Moreau, F. Di Renzo, J. Molec. Catal. A: Chem., 111 (1996) 325-332.
- [98] V. Hulea, P. Moreau, F. Di Renzo, Stud. Surf. Sci. Catal. A., 108 (1997) 361.
- [99] D.J. Robinson, L. Davies, N. McGuire, D.F. Lee, P. McMorn, D.J. Willock, G.W. Watson, P.C.B. Page, D. Bethell, G.J. Hutchings, Phys. Chem. Chem. Phys., 2 (2000) 1523.
- [100] M. Iwamoto, Y. Tanaka, K. Hirosumi, N. Kita, Chem. Lett., (2001) 226.
- [101] L. Davies, P. McMorn, D. Bethell, P.C.B. Page, F. King, F.E. Hancock, G.J. Hutchings, Chem. Commun., (2000) 1807.
- [102] M.A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1992) 589.
- [103] A. Tuel, Zeolites, 15 (1995) 236.
- [104] A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, J. Chem. Soc. Chem Commun., (1984) 147.
- [105] P.T. Tanev, M. Chibwe and J. Pinnavaia, Nature, 368 (1994) 321.
- [106] A. Corma, M.A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, J. Catal., 145 (1994) 151.
- [107] C.B. Khouw, C.B. Dartt, J.A. Labinger, M.E. Davis, J. Catal., 149 (1994) 195.
- [108] V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, J. Catal., 198, (2001) 179-186.
- [109] A. Rabion, F. Fajula, J.R. Bernard, V. Hulea, French Patent Appl., 99 (1999) 16559.
- [110] N.A. Collins, J.C. Trewella, US Patent 5,599,441 (1997).
- [111] E.O. Ohsol, T.E. Gisellpie; J.W. Pinkerton, US Patent 5,985,137 (1999).
- [112] J. Ford, T. Rayne, D. Adlington, US Patent 3,341,448 (1967).
- [113] D.C. Radu, V. Câmpeanu, F. Bertinchamps, E.M. Gaigneaux, V.I. Pârvulescu, Catal. Commun., 4 (2003) 5-9.
- [114] J.A. Kocal, T.A. Brandvold, US Patent 6,368,495 B1 (2002).



- [115] T.J. Nelson, US Patent 4,329,220 (1982).
- [116] V.R. Choudhary, P.A. Chaudhari, V.S. Narkhede, Catal. Commun., 4 (2003) 171-175.
- [117] V.R. Choudhary, D.K. Dumbre, V.S. Narkhede, S.K. Jana, Catal. Lett., 86 (2003) 229.
- [118] J.G. Verkade, T. Mohan, R.J. Angelici, US PATENT 5,437,696 (1995).
- [119] J. Palomeque, J. Marc-Clacens, F. Figueras, J. Catal., 211, (2002) 103-108.
- [120] E. Dumitriu, C. Guimon, A. Cordoneanu, S. Casenave, V. Hulea, C. Chelaru, H. Martinez, Catal. Today, 66, (2001) 529.
- [121] S.E. Bonde, D. Chapados, W.L. Gore, NPRA meeting, (2000).
- [122] K.N. Brown, J.H. Espenson, Inor. Chem., 35, (1996) 7211.
- [123] A. Treiber, P.M. Dansette, H. El Amri, J.P. Giralt, D. Ginderow, J.P. Mornon, D. Mansuy, J. Am. Chem. Soc., 119, (1997) 1565.
- [124] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, Energy Fuels, 14 (2000) 1232.
- [125] J.P. Schirman, S.Y. Delavarenne, Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry, Edition et Documentation Industrielle, Paris (1979).
- [126] W. Danhong, W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, Applied Catalysis A: General, 253 (2003) 91-99.
- [127] T. A. Pecoraro, R.R. Chianelli, J. Catal., 67, (1981) 430.
- [128] T.G. Harvey, T.W. Matheson, J. Catal., 101, (1986) 253.
- [129] J.P.R. Vissers, C.K. Groot, E.M. van Oers, V.H.J. de Beer, R. Prins, Bull. Soc. Chim. Belg., 93 (1984) 813.
- [130] M.J. Ledoux, O. Michaux, G. Agostini, P. Panissot, J. Catal., 102 (1986) 275.
- [131] P.C.H. Mitchell, C.E. Scott, J.P. Bonnell, J.G. Grimblot, J. Catal., 107 (1987) 482.
- [132] Y. Kuo, R.A. Cocco, B.J. Tatarchut, J. Catal., 112 (1988) 250.
- [133] J.A. De Los Reyes, S. Goeblooes, M. Vrinat, M. Breysse, Catal. Lett., 5 (1990) 17.
- [134] Y. Matsumura, J.B. Moffat, Catalysis Letters, 24 (1994) 59-65.
- [135] D.W. Goodman, C.H.F. Peden, ACS National Meeting, (1985).
- [136] V.D. Mattera, D. Barnes, W. Risen, R.D. González, ACS National Meeting, (1985).
- [137] K. Kaneda, T. Yamashita, T. Matsushita, K. Ebitani, J. Org. Chem., 63 (1998) 1750.
- [138] K. Kaneda, Y. Fujie, K. Ebitani, Langmuir, 38 (1999) 9023.
- [139] M.K. Dalal, M.J. Upadhyay, R.N. Ram, J. Mol. Catal. A, 142 (1999) 325.

- [140] T. Matsushita, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.*, (1999) 265.
- [141] K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 7144.
- [142] H.B. Ji, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Kaneda, *Catal. Commun.*, 3 (2002) 511-517.
- [143] D. Borah, M.K. Baruah, I. Haque, *Fuel*, 80 (2001) 1475-1488.
- [144] S.C. Kim, C.Y. Park, *Res. Chem. Intermed.*, 28 (2002) 441-449.
- [145] Y. Sakata, T. Yamamoto, T. Okazaki, H. Imamura, S. Tsuchiya, *Chemistry Letters*, (1998) 1253-1254.
- [146] A.V. Sinakov, O.V. Konova, V.A. Rogo, D.I. Kochubei, G.V. Odegova, V.V. Kriventsov, E.A. Paukshtis, V.A. Ushakov, N.N. Sazonova, T.A. Nokoro, *National Meeting*, 222 (2001).
- [147] S.I. Murahashi, Y. Oda, T. Naota, N. Komiya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 139-140.
- [148] Y.V. Geletti, V.V. Lavrushko, G.V. Lubinova, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 936.
- [149] M. Faraj, C. L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1487.
- [150] A.F. Tai, L.D. Margerum, J.S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5006.
- [151] D.H.R. Barton, S.D. Beverie, W. Chavasiri, E. Csuhai, D. Doller, *Tetrahedron*, 48 (1992) 2895.
- [152] K.R. Harikumar, C.N.R. Rao, *Catalysis Letters*, 47 (1997) 265-271.
- [153] C. Diaz, *Polyhedron*, 10 (1991) 1319-1326.
- [154] C.W. Fan, G.W. Dong, R. Markuszewski, T.D. Wheelock, *Processing and utilization of high sulfur coals*. Elsevier, Vol. II, New York, (1987) 172.
- [155] L. Lompa-Krzymien, *Fuel*, 61 (1982) 871-872.
- [156] H.N. Stokes, *U.S.A. Geol. Survey Bulletin*, 186, 42.
- [157] A.J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 992-993.
- [158] R.T. Yang, A. Takahashi, F.H. Yang, A.J. Hernández-Maldonado, *Patent applications filed*, (2002).
- [159] R.T. Yang, A.J. Hernández-Maldonado, F.H. Yang, *Science*, 301 (2003) 79-81.
- [160] A.J. Hernández-Maldonado, R.T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 3103-3110.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la preparación del soporte y los catalizadores empleados en este estudio, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas explicando con que propósito se usaron y su metodología de aplicación, además se describe la reacción de evaluación catalítica y la forma de determinar el avance de la reacción de DSO.

### 2.1 Síntesis de los catalizadores

#### 2.1.1 Preparación del soporte $\text{TiO}_2$ tipo anatasa

Para obtener 100 g del soporte sólido, inicialmente se pesaron 345.82 g de  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  el cual se disolvió en agua bidestilada, en este caso se utilizó aproximadamente 1800 mL, con agitación constante, a temperatura ambiente hasta la disolución; posteriormente, se agregó un volumen de 700 mL de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 30% con un exceso de 50 mL para garantizar la precipitación total del titanio (Ti), obteniéndose un precipitado blanco; después de 24 h se realizó la centrifugación para separar el precipitado de la solución durante 30 minutos a 5000 rpm. El precipitado fue lavado con agua bidestilada y centrifugado nuevamente bajo las mismas condiciones. Posteriormente el precipitado fue secado a  $120^\circ\text{C}$  durante 8 h y calcinado a  $350^\circ\text{C}$  durante 4 h.

#### 2.1.2 Síntesis de los catalizadores de $\text{Cu/TiO}_2$

Para impregnar el ion metálico en el soporte obtenido  $\text{TiO}_2$ , inicialmente se preparó una solución de cobre de 3.784 mg/mL a partir de  $\text{CuCl}_2$  (Aldrich 99%) en agua bidestilada.

Se impregnaron 2 g del soporte  $\text{TiO}_2$  con 5.3 mL de la solución de cobre correspondientes al 1%, esto se mantuvo durante 4 h con agitación constante y a temperatura ambiente; luego se eliminó el agua por evaporación a  $70^\circ\text{C}$ , se terminó de secar a  $120^\circ\text{C}$  durante 8 h dentro de una estufa y finalmente se calcinó a  $350^\circ\text{C}$  por 4 h en mufla en atmósfera de aire estático.

Los catalizadores de 5, 10 y 20% de Cu/TiO<sub>2</sub> se sintetizaron mediante el mismo procedimiento, pero en estos casos utilizando 26.4, 52.9 y 105.7 mL de la solución de 3.784 mg/mL de cobre respectivamente.

### 2.1.3 Síntesis de los catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>

Los catalizadores 0.5, 1 y 2% de Ru/TiO<sub>2</sub> se sintetizaron mediante el procedimiento descrito en el inciso 2.1.2 utilizando 10.3, 20.5 y 41.1 mL de una solución de rutenio de 0.974 mg/mL respectivamente, a partir de RuCl<sub>3</sub> (Aldrich, 99.9%) en agua bidestilada.

## 2.2 Caracterización de los catalizadores

El análisis para la caracterización de los catalizadores incluyó el estudio de las propiedades texturales mediante fisisorción de nitrógeno, la determinación de las propiedades estructurales a través de Difracción de Rayos X (DRX), y un análisis térmico empleando Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Térmico Gravimétrico (ATG).

### 2.2.1 Propiedades texturales

Es importante la caracterización del catalizador para determinar propiedades texturales como el área superficial, la distribución del diámetro y el volumen de mesoporos principalmente. La fisisorción de nitrógeno empleando la ecuación de BET, es una de las técnicas más utilizadas para realizar mediciones texturales en sólidos porosos.

El área específica, el tamaño y volumen de poro de los catalizadores de cobre y rutenio en TiO<sub>2</sub> tipo anatasa con diferentes concentraciones metálicas, fueron determinados utilizando un aparato de fisisorción Micromeritics ASAP2000 a -196°C después de un tratamiento a 350°C en vacío.

## **2.2.2 Propiedades estructurales**

### **2.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)**

La DRX es una técnica no destructiva que permite identificar compuestos sólidos determinando su estructura cristalina. De forma análoga, estableciendo la ordenación molecular de un cristal, se puede obtener información acerca de diversos materiales como metales y cristales químicos.

En este trabajo se empleó la técnica de DRX para identificar fases cristalinas en los catalizadores de cobre y rutenio empleando un difractómetro de rayos X Siemens D5000 con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ , analizando la muestra a temperatura ambiente entre  $2$  y  $80^\circ$  de  $2\theta$  con intervalo de  $0.020^\circ$  y velocidad de  $0.6$  s.

### **2.2.3 Análisis térmico**

#### **2.2.3.1 Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)**

El ATG estudia las variaciones de peso que experimenta un sólido al aplicarle temperatura, obteniendo la temperatura a la que una sustancia pierde peso, lo cual ocurre cuando la muestra se descompone o se evaporan componentes volátiles; la temperatura a la que no se pierde peso indica la estabilidad térmica de la sustancia. Otra información importante es cuanto peso pierde una muestra al calentarla a una temperatura dada, este dato ayuda a determinar la composición de un compuesto y a seguir las reacciones implicadas en su descomposición.

Las curvas de ATG fueron obtenidas utilizando un aparato Perkin Elmer Series 7. Las muestras fueron tratadas desde temperatura ambiente hasta  $1000^\circ\text{C}$  bajo flujo de aire de  $20$   $\text{cm}^3/\text{min}$ . y con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.2.3.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El ADT estudia la variación de la temperatura de una muestra cuando se calienta con una velocidad constante basándose en un cambio calorífico en la muestra. Por medio de este estudio se puede detectar la descomposición o volatilización de la muestra como en ATG, pero además se determinan cambios físicos que no impliquen cambio de peso, como cristalizaciones, cambios de fase, reacciones homogéneas en estado sólido de la muestra.

Las curvas de ATD fueron obtenidas tomando aproximadamente 30 mg de muestra, utilizando un aparato Perkin Elmer Series 7. Las muestras fueron tratadas desde temperatura ambiente hasta 1000°C bajo flujo de aire de 20 cm<sup>3</sup>/min. y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. usando  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como patrón.

### 2.3 Pruebas de extracción Diesel Sintético/Disolvente (DS/DI)

Para determinar la capacidad de extracción de los disolventes (DI) acetonitrilo, butirolactona y 2-etoxietanol sobre los compuestos de azufre presentes en un diesel sintético (DS), se realizaron pruebas de extracción empleando como DS una mezcla de compuestos de azufre de 8062 ppm y cada uno de los disolventes mencionados con una relación DS/DI de 1 (10:10 v/v) a temperatura ambiente y agitación constante durante 30 minutos.

Con el fin de conocer la relación DS/DI óptima se realizaron pruebas bajo las condiciones antes descritas empleando relaciones DS/DI de 2 (10:5 v/v) y de 4 (10:2.5 v/v).

Se tomó una muestra de cada una de las fases (DS y DI) para determinar la desaparición de los compuestos de azufre del DS y su presencia en el DI. Los análisis se realizaron por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) utilizando un cromatógrafo HPLC Waters provisto de una columna Envirosеп PP de Phenomenex (125x4.6 mm) con una fase móvil de acetonitrilo-agua (60-40 v/v), volumen de inyección de 20  $\mu$ L y detección UV máxima. Las muestras que se determinaron por HPLC se mantuvieron en congelación hasta su análisis, con el fin de evitar la evaporación de compuestos volátiles.

## 2.4 Evaluación catalítica

Para evaluar la eficiencia catalítica de cada uno de los catalizadores se realizó una reacción de desulfuración oxidativa, empleando un DS, peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ , Fermont, 30%) como agente oxidante y un disolvente (acetonitrilo [Fermont, 99.9%, HPLC],  $\gamma$ -butirolactona [Aldrich, 99+%), 2-etoxietanol [Aldrich, 99%]) para realizar la extracción líquido-líquido de los productos de oxidación.

### 2.4.1 Preparación del Diesel Sintético (DS)

Se preparó una solución de 8062.5 ppm de azufre en hexadecano anhidro (Aldrich 99+%) la cual contenía 5.8 mL de tiofeno (T, Aldrich, 99%) y 9.707 g de benzotiofeno (BT, Aldrich, 99%) equivalente a 3000 ppm de azufre de cada uno, además 9.665 g de dibenzotiofeno (DBT, Aldrich, 95%) correspondientes a 2062.5 ppm de azufre.

### 2.4.2 Reacción de desulfuración oxidativa

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio con enchaquetado para mantener la temperatura constante mediante flujo de agua. Se adicionaron 30 mL de DS de 8062.5 ppm de azufre, 30 mL de disolvente, 3 mL de  $H_2O_2$  y 100 mg de catalizador, con agitación continua a 60°C durante 50 minutos.

Las alícuotas (muestras) de 1.5 mL se tomaron a los 3, 5, 10, 20, 30 y 50 minutos de reacción provenientes de la fase del DS para monitorear el avance de la reacción, y a los 0, 0.5, 10, 20, 30 y 50 minutos de la fase del disolvente para determinar el consumo de agente oxidante durante la oxidación.

Se probó el catalizador de 5% Cu en  $TiO_2$  con dos agentes oxidantes,  $H_2O_2$  y terbutilhidroperóxido (TBHP), con diferentes relaciones azufre/oxígeno (S/O), 1:3 y 1:6, empleando  $H_2O_2$  como agente oxidante; y a diferentes temperaturas de reacción, 30 y 60°C.

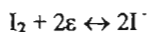
### 2.4.2.1 Determinación del avance de reacción

El avance de la reacción de oxidación se determinó por análisis cromatográfico de todos los componentes, en un cromatógrafo de gases HP5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna capilar PONA de 50 m. A las condiciones de operación usadas, los productos de reacción y reactivos son fácilmente identificados por su tiempo de retención y avalados por el análisis de espectrometría de masas realizado en un HP GCD System Plus G1800B.

### 2.4.3 Determinación del consumo de $H_2O_2$ en la reacción de oxidación.

Para complementar el estudio, se realizaron titulaciones volumétricas mediante la técnica de yodometría para determinar la existencia de agente oxidante ( $H_2O_2$ ) en el medio y su consumo durante la reacción de oxidación.

La yodometría constituye una parte de los métodos de oxido reducción, que se refiere a las valoraciones de sustancias reductoras mediante soluciones de yodo, y a las determinaciones de yodo por medio de soluciones de tiosulfato de sodio. Estos métodos están basados en la acción oxidante del yodo y reductora de los yoduros, que pueden condensarse en la reacción reversible.



Si se hacen actuar sobre un yoduro en solución ácida sustancias oxidantes con un potencial de oxidación superior a +0.54 V, el yoduro actuará reduciendo cuantitativamente, dejando en libertad una cantidad de yodo que es equivalente a la sustancia oxidante que reaccionó. Así pues, si se logra conocer la cantidad de yodo puesto en libertad en la reacción se sabrá la cantidad de la sustancia oxidante que intervino. La cantidad de yodo libre la podemos conocer con exactitud haciendo uso de su acción sobre el tiosulfato de sodio y con ayuda de un indicador de almidón, el cual es el más empleado en los métodos yodométricos ya que reacciona con el yodo aún en grandes diluciones.



Se tomaron 0.5 mL de la muestra proveniente de la fase del disolvente a diferente tiempo y se colocan en un matraz Erlenmeyer que contiene 15 mL de ácido sulfúrico diluido (1:20), 0.2 g de yoduro de potasio disueltos en 2.5 mL de agua, y 2 gotas de una solución de molibdato de amonio al 20%, el objeto de este último es el de acelerar la reacción.

El yodo puesto en libertad (solución café rojizo) es titulado con una solución de tiosulfato de sodio de concentración conocida adicionando el indicador de almidón ya cerca del final de la reacción (solución amarillo claro), teniendo la solución un cambio de color a azul intenso, se sigue titulado hasta el vire a incolora.

El gasto de tiosulfato de sodio se relaciona con la cantidad de  $I_2$  liberada la cual es equivalente a la cantidad de  $H_2O_2$  presente en cada tiempo de la reacción de oxidación.

### 3. RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados de la caracterización y evaluación de los catalizadores, con lo cual se podrá correlacionar las propiedades texturales y estructurales con la actividad catalítica. Además se presentan los resultados de las pruebas de extracción DS/DI lo que permitirá conocer la capacidad de extracción de los disolventes en las diferentes relaciones DS/DI. Asimismo, los resultados de actividad de los catalizadores en la reacción de DSO y su comportamiento al modificar algunas variables de la reacción son también presentados y discutidos en este capítulo.

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE Cu/TiO<sub>2</sub>

##### 3.1.1 Propiedades texturales

##### 3.1.1.1 Propiedades texturales de TiO<sub>2</sub> tipo anatasa

Se preparó TiO<sub>2</sub> anatasa a diferentes temperaturas de calcinación (120\*, 350 y 600°C) los cuales fueron caracterizados por adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para evaluar sus propiedades texturales, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3-1.

Tabla 3-1 Propiedades texturales de TiO<sub>2</sub> tipo anatasa a diferentes temperaturas de calcinación.

Soporte	T. Tratamiento (°C)	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cc/g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)	Diámetro de Poro Predominante (Å)
TiO <sub>2</sub>	120*	136	0.08	26	33
	350	109	0.10	34	32
	600	60	0.16	105	88

\* Tratado a 350°C *insitu* en BET para des-gasificación y limpieza de la muestra seca a 120°C.

De acuerdo con la tabla 3-1, los resultados obtenidos para el área específica del soporte TiO<sub>2</sub> tipo anatasa muestran que la temperatura de calcinación tiene un efecto en el área específica

del soporte, pues al aumentar la temperatura disminuye el área específica de  $136 \text{ m}^2/\text{g}$  para el  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $120^\circ\text{C}$  hasta  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  para el  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $600^\circ\text{C}$ , esto se debe a que al incrementar la temperatura se promueve la fusión entre cristales provocando un crecimiento por pérdida de agua y  $\text{OH}^-$  internos del material, lo que se traduce en una modificación de las propiedades texturales.

Las isothermas de adsorción/desorción del soporte  $\text{TiO}_2$  tipo anatasa que se observan en la fig. 3-1 son del tipo IV según la IUPAC [1], la cual es característica de sólidos mesoporosos; este tipo de isoterma presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias. Para el soporte calcinado a  $120^\circ\text{C}$  y el calcinado  $350^\circ\text{C}$  la forma de la isoterma no cambia siendo del tipo IVb [1], indicando con esto que se conserva la forma de los poros, la cual es en forma de frasco de tinta con cuello estrecho; sin embargo, un incremento en la temperatura de calcinación a  $600^\circ\text{C}$  modifica la forma de la isoterma a una del tipo IVa [1] con un poro en forma de capilares tubulares abiertos en ambos extremos y de capilares con forma de frasco de tinta, debido a que la isoterma es relativamente estrecha y las líneas de adsorción/desorción son casi verticales y cercanamente paralelas; los adsorbentes que presentan este comportamiento tienen una distribución estrecha de poros uniformes [1].

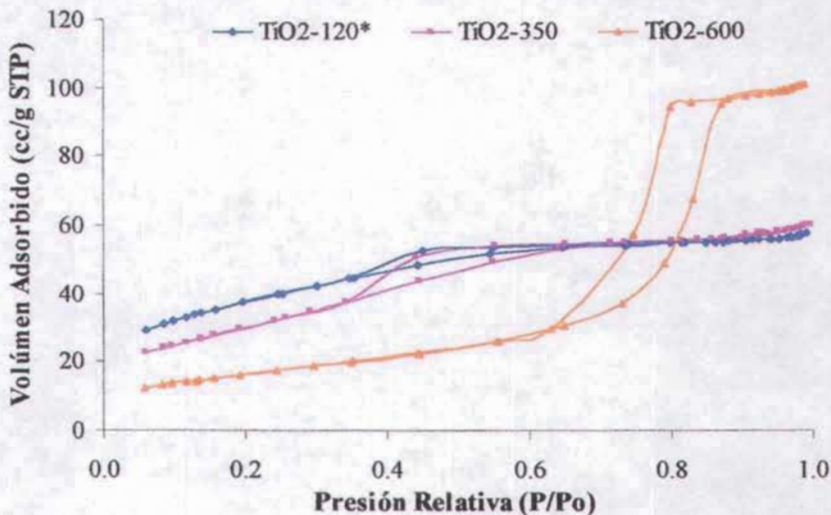


Fig. 3-1 Isothermas adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  para el soporte  $\text{TiO}_2$  tipo anatasa a diferentes temperaturas de calcinación. (\*) tratado a  $350^\circ\text{C}$  *insitu* en BET para desgasificación y limpieza de la muestra seca a  $120^\circ\text{C}$ .

Asimismo, la temperatura de calcinación de 600°C promueve que el soporte aumente su capacidad de adsorción a 101 cc/g ya que el soporte calcinado a 120°C y el calcinado a 350°C presentan una adsorción de 58 y 60 cc/g respectivamente como se observa en la figura 3-1.

Los datos de la tabla 3-1 muestran que el promedio del diámetro de poro aumenta de 26 Å para TiO<sub>2</sub> seco a 120°C a 105 Å para el soporte calcinado a 600°C, asimismo el volumen de poro disminuye en el orden TiO<sub>2</sub>-600°C > TiO<sub>2</sub>-350°C > TiO<sub>2</sub>-120°C; la distribución de poro es unimodal siendo afectada por la temperatura de calcinación como se observa en la fig. 3-2.

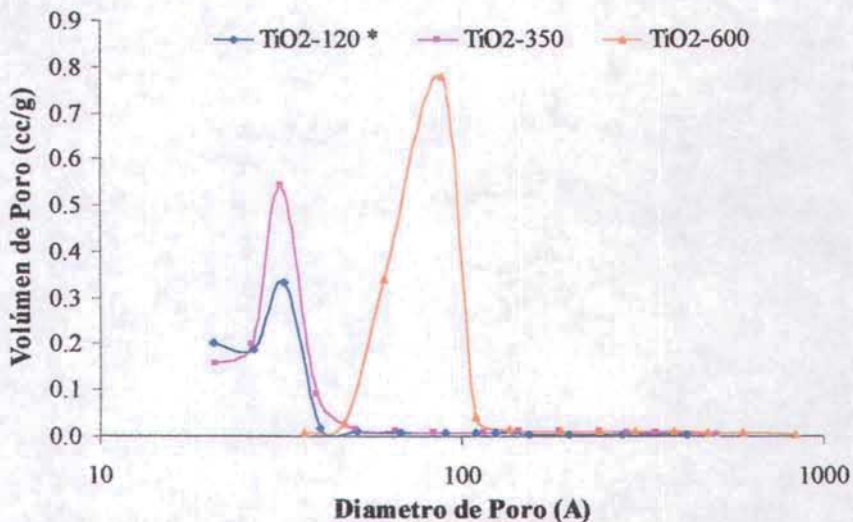


Fig. 3-2 Distribución de tamaño de poro para TiO<sub>2</sub> tipo anatasa a diferentes temperaturas de calcinación. (\*) tratado a 350°C *insitu* en BET para des-gasificación y limpieza de la muestra seca a 120°C.

### 3.1.1.2 Propiedades texturales de los catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>

En la tabla 3-2 se presentan los resultados de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para la serie de catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>-350.

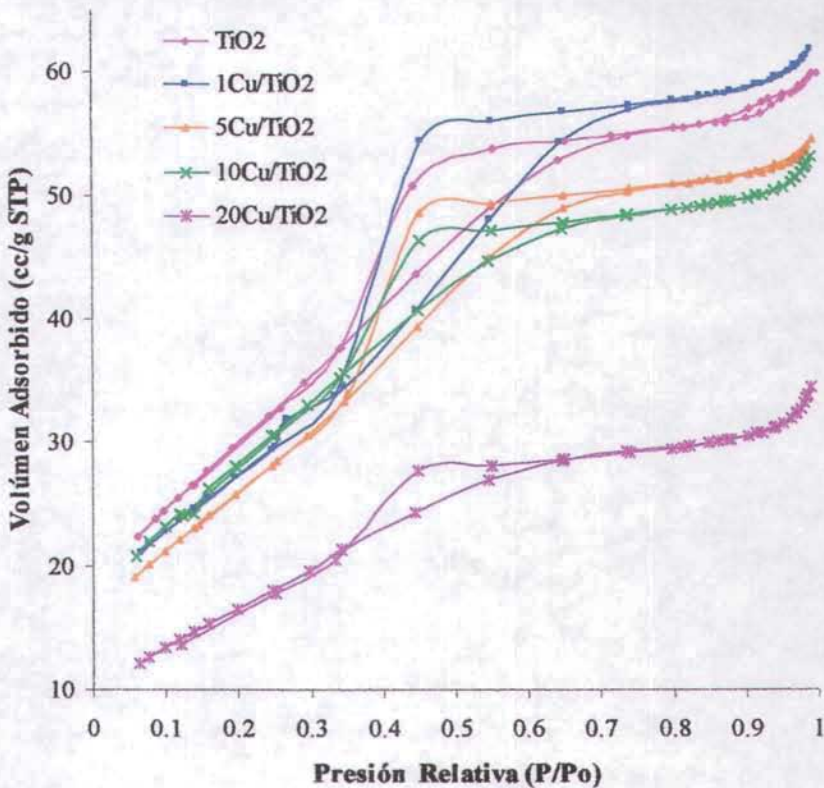
**Tabla 3-2** Propiedades texturales de los catalizadores de cobre soportado en TiO<sub>2</sub> calcinados a 350°C.

Catalizador	Area Especifica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cc/g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)	Diámetro de Poro Predomonante (Å)
Soporte TiO <sub>2</sub>	109	0.10	34	32
1Cu/TiO <sub>2</sub>	99	0.10	38	30
5Cu/TiO <sub>2</sub>	95	0.09	35	32
10Cu/TiO <sub>2</sub>	103	0.09	31	32
20Cu/TiO <sub>2</sub>	62	0.06	33	31

Los resultados obtenidos para el área específica de los catalizadores de cobre soportado en TiO<sub>2</sub> que se presentan en la tabla 3-2 muestran que la presencia de cobre tiene un efecto en el área específica del soporte, pues al aumentar la concentración de cobre disminuye el área específica a excepción del catalizador de 10Cu/TiO<sub>2</sub> el cual presenta un área similar al soporte. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Kim y Park [2] y Cordi et al. [3].

La forma de las isotermas de adsorción/desorción de los catalizadores de cobre que se observan en la figura 3-3 no cambia la cual, según la IUPAC, es del tipo IVb [1] lo que quiere decir que se conservó la forma de los poros siendo del tipo de frasco de tinta con cuello estrecho. Sin embargo, un incremento en la concentración de cobre disminuye la capacidad de adsorción de 62 cc/g para 1% Cu hasta 34 cc/g para la concentración de 20% Cu esto se

presenta debido a una posible deposición de cristales de óxido de cobre dentro de los poros del soporte.



**Fig 3-3** Isotermas adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196°C para los catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub> calcinados a 350°C

De acuerdo con los datos de la tabla 3-2, se observa que la concentración de cobre no modifica significativamente el promedio del diámetro de poro del soporte, teniendo que la distribución de poro es unimodal tanto para TiO<sub>2</sub> como para las diferentes concentraciones de cobre en el soporte como se muestra en la figura 3-4.

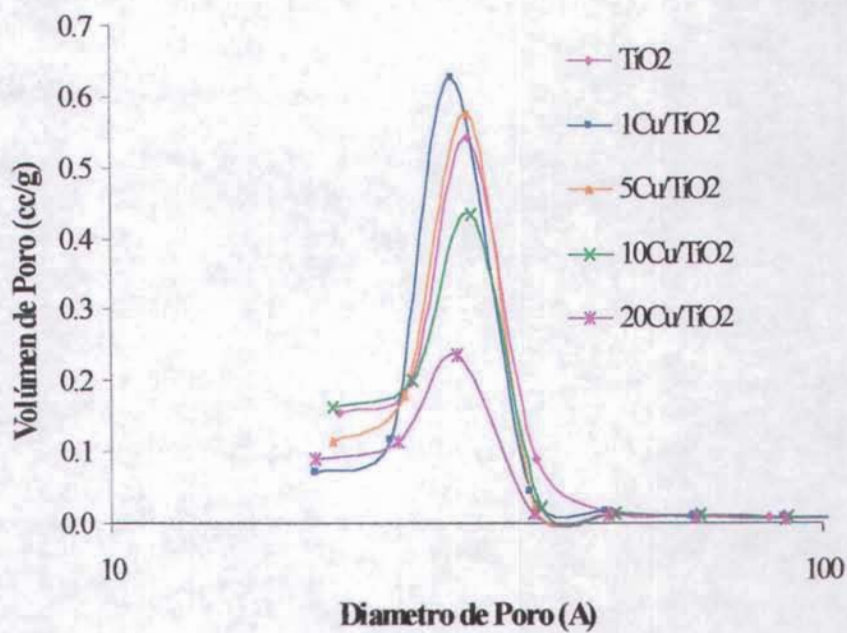


Fig. 3-4 Distribución de tamaño de poro para TiO<sub>2</sub> y catalizadores Cu/TiO<sub>2</sub> calcinados a 350°C.

### 3.1.2 Propiedades estructurales

#### 3.1.2.1 Difracción de rayos X para la serie de catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>

De acuerdo con los difractogramas de DRX de cada uno de catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub> calcinados a 350°C que se muestran en la figura 3-5, se puede observar que solamente las fases de TiO<sub>2</sub> anatasa y CuO están presentes. Los patrones de rayos X obtenidos para los catalizadores de concentración 5% de Cu o menos muestran solamente las líneas características del soporte TiO<sub>2</sub> tipo anatasa, mientras que los patrones obtenidos para los catalizadores con concentración de 10 y 20% de Cu muestran picos característicos de CuO haciéndose notar en  $2\theta = 35^\circ, 39^\circ, 46^\circ, 51^\circ, 54^\circ, 75^\circ$ ; las intensidades de estos picos incrementan con el aumento en la concentración de cobre. Estos resultados sugieren que en bajas concentraciones de cobre ( $\leq 5\%$ ) existe una buena dispersión de este en la superficie del soporte. Este comportamiento también es reportado por Kim y Park [2] en su estudio sobre oxidación de tolueno con catalizadores de Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

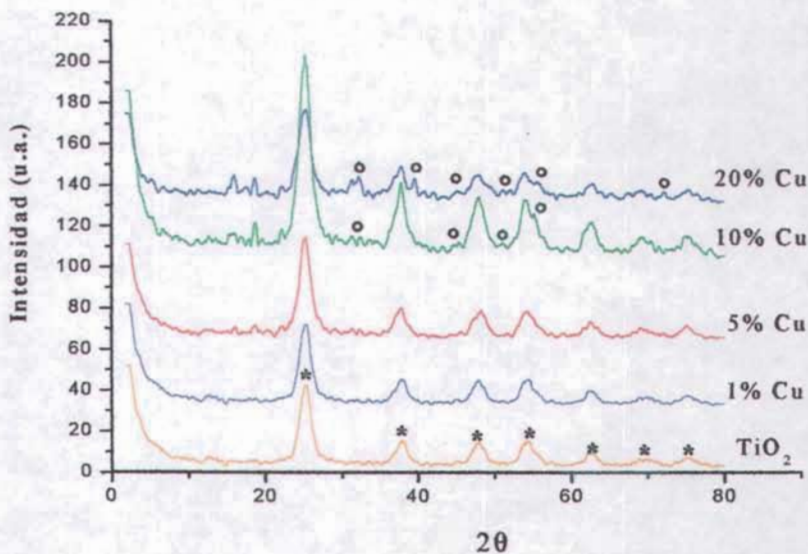


Fig. 3-5 Patrones de difracción de rayos X para la serie de catalizadores Cu/TiO<sub>2</sub> calcinados a 350°C. (\*) TiO<sub>2</sub> tipo anatasa, (o) CuO.



### 3.1.3 Análisis térmico

#### 3.1.3.1 ATG para la serie de catalizadores Cu/TiO<sub>2</sub>

El soporte y los catalizadores sin calcinar fueron caracterizados por ATG. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3-3.

**Tabla 3-3** Análisis termogravimétrico para catalizadores de cobre soportados en TiO<sub>2</sub> secos a 120°C.

Catalizador	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida (%Peso)	Pérdida total (%Peso)
Soporte TiO <sub>2</sub>	25-225	11.35	
	225-315	3.33	
	315-430	2.25	
	430-760	10.93	28.0
1Cu/TiO <sub>2</sub>	24-295	8.00	
	295-422	2.51	
	422-740	11.7	23.0
5Cu/TiO <sub>2</sub>	26-255	7.00	
	255-330	1.34	
	330-452	3.33	
	452-675	9.05	
	675-750	0.65	21.5
10Cu/TiO <sub>2</sub>	25-220	7.06	
	220-435	5.45	
	435-760	11.1	23.8
20Cu/TiO <sub>2</sub>	26-225	9.66	
	225-328	4.78	
	328-470	4.29	
	470-590	2.17	
	590-653	1.92	
	653-770	6.32	29.4

Conforme a los datos de la tabla 3-3 y de acuerdo con la figura 3-6, que muestra la descomposición del catalizador por acción de la temperatura, la pérdida de peso en cada intervalo corresponde a: entre temperatura ambiente y 250°C, la evaporación de agua superficial; entre 250 y 450°C, la pérdida de hidroxilos (OH) del soporte; entre 450 y 650°C se evapora el SO<sub>2</sub> del sulfato que queda asociado al precipitado en el interior de los cristales del TiO<sub>2</sub>; y entre 650 y 770°C, la evaporación del cloro proveniente de la sal de cobre impregnada en el soporte la cual es más evidente para las concentraciones de 10 y 20% de Cu.

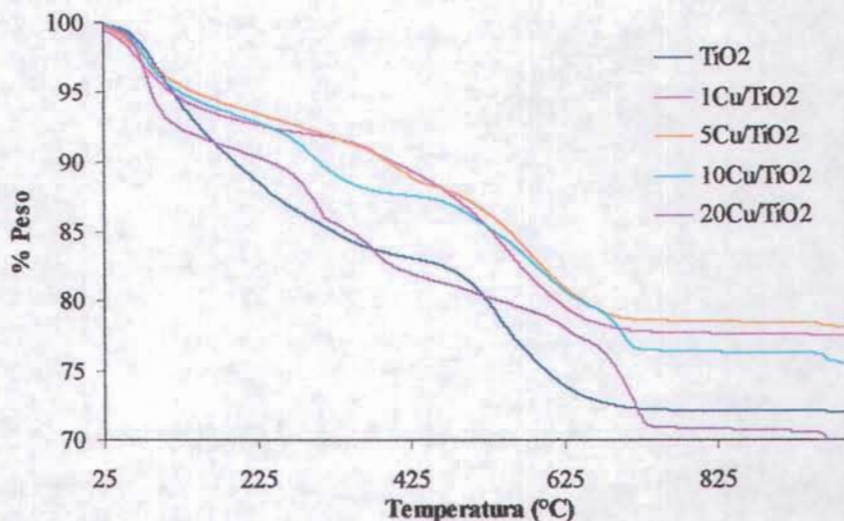


Fig. 3-6 Termograma correspondiente al ATG de catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub> secos a 120°C.

### 3.1.3.2 ATD para la serie de catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>

El soporte y los catalizadores sin calcinar fueron caracterizados por ATD. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3-4.

**Tabla 3-4** Análisis térmico diferencial para catalizadores de cobre soportados en TiO<sub>2</sub> secos a 120°C.

Catalizador	Intervalo de temperatura (°C)	Máximo	Transición
Soporte TiO <sub>2</sub>	70-280	145	Endotérmica
	295-320	311	Endotérmica
	320-440	359	Endotérmica
	440-520	470	Endotérmica
	545-630	593	Endotérmica
1Cu/TiO <sub>2</sub>	75-220	124	Endotérmica
	390-435	416	Endotérmica
	435-470	426	Endotérmica
	470-500	482	Exotérmica
	500-540	521	Exotérmica
	600-710	644	Endotérmica
	770-810	790	Exotérmica
5Cu/TiO <sub>2</sub>	80-250	146	Endotérmica
	320-420	362	Endotérmica
	455-505	477	Exotérmica
	510-555	533	Endotérmica
	555-700	628	Endotérmica
	715-745	727	Endotérmica
	745-800	781	Endotérmica
	970-1010	994	Endotérmica

...Continúa tabla 3-4

10Cu/TiO <sub>2</sub>	80-240	126	Endotérmica
	310-435	377	Exotérmica
	470-565	534	Exotérmica
	700-753	735	Endotérmica
	753-820	798	Endotérmica
	970-1015	1001	Endotérmica
20Cu/TiO <sub>2</sub>	80-240	133	Endotérmica
	310-380	350	Exotérmica
	385-430	401	Endotérmica
	430-470	451	Endotérmica
	680-743	724	Endotérmica
	743-810	791	Endotérmica
	970-1010	999	Endotérmica

De acuerdo con el termograma que se presenta en la figura 3-7 el pico endotérmico que se observa alrededor de 130°C es asociado a la deshidratación del soporte, el pico endotérmico en 360°C es asociado a la cristalización del TiO<sub>2</sub> por pérdida de OH<sup>-</sup> en el soporte, para 10 y 20% de Cu se presenta un pico exotérmico alrededor de 350°C que se refiere a la oxidación del cobre. También se indican transiciones endotérmicas alrededor de 730°C las cuales se deben a la descomposición de CuCl<sub>2</sub> y a 790°C correspondientes a la recristalización de CuO. Además se presenta un pico endotérmico a 1000°C debido a la formación del titanato de cobre (CuTiO<sub>3</sub>)

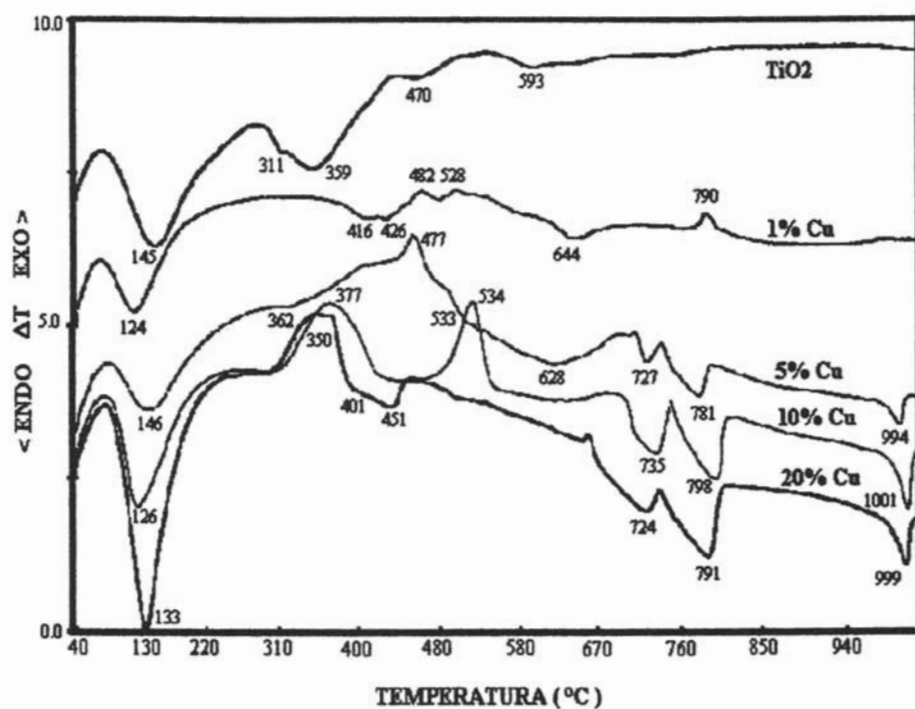


Fig. 3-7 Termograma correspondiente al ATD de los catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub> secos a 120°C.

### 3.2 PRUEBAS DE EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE CONTENIDOS EN EL DIESEL SINTÉTICO POR DISOLVENTE (DS/DI)

La no miscibilidad de los disolventes polares con el Diesel Sintético (DS) puede ser empleada como una fase de extracción para formar un sistema orgánico de dos fases líquido-líquido, sin embargo la diferencia de polaridad entre los compuestos de azufre y la solubilidad de éstos en los disolventes permite la extracción de dichos compuestos en los disolventes. Este sistema bifásico combinado con la reacción de oxidación de compuestos de azufre son la base del presente trabajo para una desulfuración vía oxidación de moléculas que contienen azufre.

Se considera que la interacción entre el disolvente acetonitrilo y los electrones  $\pi$  en el BT y DBT es bloqueada estéricamente por los alquil sustituyentes, como en el caso de la extracción de aromáticos con DMSO [4].

La polaridad global de una molécula resulta de sumar todas las polaridades de los enlaces individuales, las cargas formales y las contribuciones de los pares no compartidos presentes en la molécula; la medida de esta polaridad molecular neta es una cantidad llamada momento dipolar.

La polaridad de los solventes suele expresarse en términos de la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) que mide la capacidad de un disolvente de actuar como un aislante de cargas eléctricas. En general los disolventes con baja constante dieléctrica, como los hidrocarburos, son no polares, mientras que los disolventes con alta constante dieléctrica son polares. En la tabla 3-5 se presentan estas propiedades para los disolventes usados.

**Tabla 3-5** Constante dieléctrica y momento dipolar de los disolventes.

Disolvente	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )	Momento dipolar (D)
Acetonitrilo	37.5	3.92
Butirolactona	39.0	4.12
2-Etoxietanol	29.6	2.08

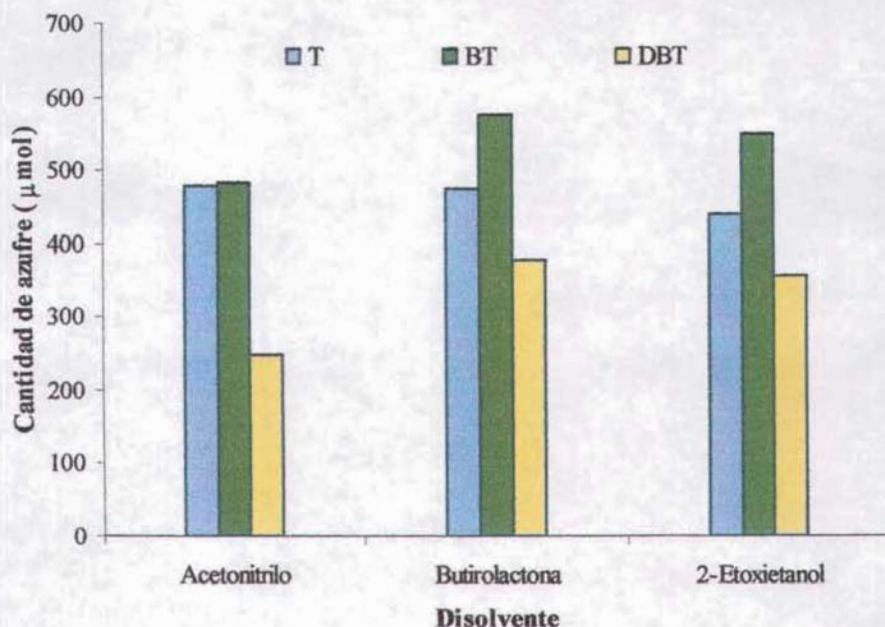
Se realizaron pruebas de extracción (solubilidad) de los compuestos de azufre con diferentes disolventes; acetonitrilo, butirolactona y 2-etoxietanol, bajo las condiciones descritas en el inciso 2.3 del capítulo II, con el propósito de observar el efecto que tienen estos sobre los compuestos de azufre presentes en el diesel sintético (DS). Los datos obtenidos se resumen en la tabla 3-6.

**Tabla 3-6** Extracción de compuestos de azufre, Tiofeno, Benzotiofeno y Dibenzotiofeno (T, BT, DBT) por acetonitrilo, butirolactona y 2-etoxietanol con una relación 1:1.

Compuesto de azufre	[Inicial] ( $\mu\text{mol}$ )	Acetonitrilo		Butirolactona		2-Etoxietanol	
		( $\mu\text{mol}$ )	(%)	( $\mu\text{mol}$ )	(%)	( $\mu\text{mol}$ )	(%)
<b>Tiofeno</b>	781	479	61.3	474	60.7	439	56.2
<b>Benzotiofeno</b>	973	484	49.7	574	59.0	548	56.3
<b>Dibenzotiofeno</b>	657	247	37.6	377	57.4	355	54.0

Los datos de la tabla 3-6 muestran la capacidad que tiene cada uno de los disolventes para extraer los compuestos de azufre T, BT y DBT donde se observa que la solubilidad del T disminuye en el orden acetonitrilo>butirolactona>2-etoxietanol, mientras que para el BT y DBT es butirolactona>2-etoxietanol>acetonitrilo, además el BT es el compuesto que más se extrae en los tres disolventes esto se representa gráficamente en la figura 3-8. Shiraishi et al. [5] reporta que el BT se extrae más que el DBT con acetonitrilo.

La capacidad que tiene la butirolactona para extraer compuestos de azufre del DS está relacionada directamente con su momento dipolar (tabla 3-5) ya que este disolvente presenta el mayor valor de momento dipolar respecto a los otros dos disolventes.



**Fig. 3-8** Efecto del disolvente en la extracción de compuestos de azufre (T, BT, DBT) por butirolactona, 2-etoxietanol y acetonitrilo en una relación DS:DI (1:1).

Cabe mencionar que las diferencias en extracción de T, BT y DBT para la butirolactona y 2-etoxietanol no son muy significativas; sin embargo pensando que dentro del proceso de oxidación a nivel planta se tendría que recircular el disolvente de reacción, libre de los productos de la oxidación, se eligió al acetonitrilo como el más apropiado para dicho proceso ya que la butirolactona presenta dificultades de separación por su elevado punto de ebullición, el cual es cercano al del BT y a uno de los productos de reacción como la DBT sulfona ( $DBTO_2$ ), además de que la relación costo-beneficio que guarda el acetonitrilo con respecto a los otros dos disolventes es mucho más rentable.

### 3.2.1 Efecto de la cantidad de disolvente en la extracción de compuestos de azufre

Para observar el efecto que tiene la cantidad de disolvente (acetonitrilo, butirolactona y 2-etoxietanol) en la extracción de compuestos de azufre se realizaron pruebas a diferentes



relaciones DS/DI (1, 2 y 4) conforme a lo descrito en el inciso 2.3 del capítulo II. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3-7. donde se aprecia que a mayor cantidad de disolvente la extracción de los compuestos de azufre es mayor, con lo que se descarta la posibilidad de usar cantidades de disolvente menores a la relación 1 capaces de extraer con la misma magnitud al T, BT y DBT.

**Tabla 3-7** Concentración de los compuestos de azufre extraídos por cada uno de los disolventes a diferentes relaciones DS/DI.

Compuesto de azufre [inicial]	Volumen DS/DI (mL)	Relación DS/DI	Acetonitrilo Butirolactona 2-Etoxi-etanol		
			(μmol)		
<b>Tiofeno</b> [781 μmol]	10:10	1	479	474	439
	10:5	2	358	333	357
	10:2.5	4	233	147	214
<b>Benzotiofeno</b> [973 μmol]	10:10	1	484	574	548
	10:5	2	373	511	425
	10:2.5	4	249	166	290
<b>Dibenzotiofeno</b> [657 μmol]	10:10	1	247	377	355
	10:5	2	173	342	274
	10:2.5	4	106	113	182

De acuerdo con la tabla 3-7 hay una disminución en la extracción de los compuestos de azufre de aproximadamente 50% cuando la relación DS/DI va de 1 a 4 en acetonitrilo y 2-etoxietanol, mientras que en la butirolactona es cerca de 75%.

A partir de los datos de la tabla 3 se obtuvieron las figuras 3-9(a, b y c) las cuales comparan de forma individual la extracción de los compuestos de azufre en cada uno de los disolventes.

En la figura 3-9a se observa que la extracción de T es un tanto similar con los tres disolventes para las diferentes relaciones DS/DI.

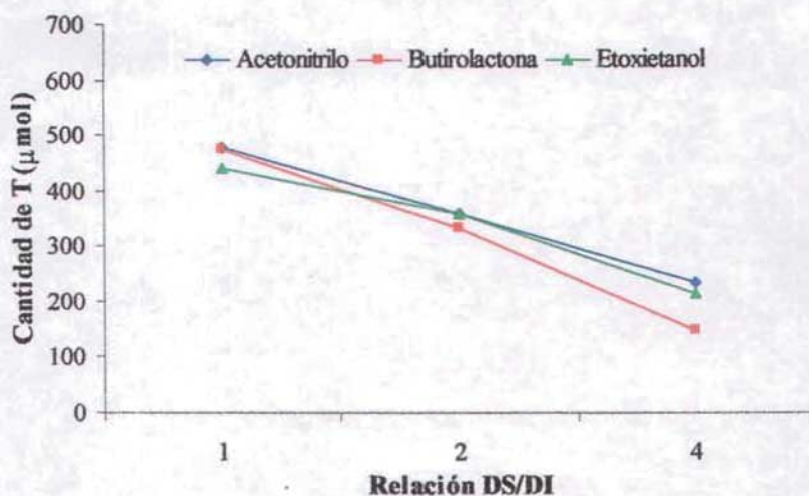


Fig 3-9a Efecto de la relación DS/DI en la concentración de T presente en cada disolvente.

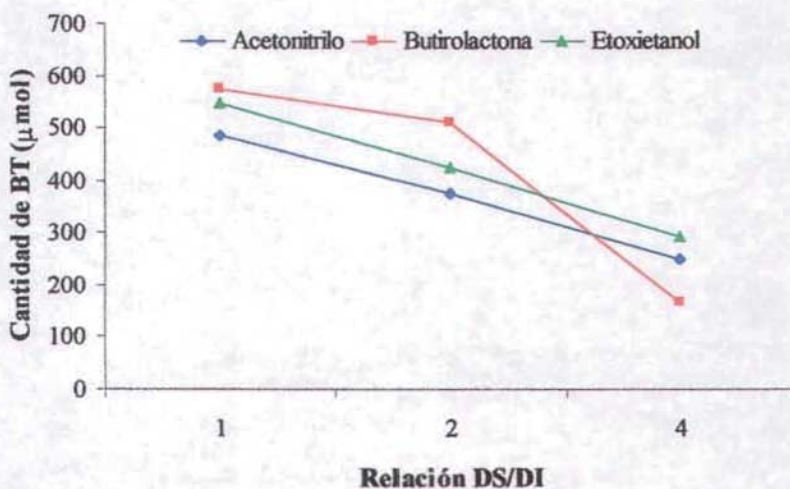


Fig 3-9b Efecto de la relación DS/DI en la concentración de BT presente en cada disolvente.

En el caso del BT y DBT para las relaciones 1 y 2 no se aprecia una diferencia significativa en la extracción de estos compuestos con butirolactona, la cual presenta las mejores extracciones en dichas relaciones, mientras que para la relación 4 es la de menor extracción lo cual se observa en las figuras 3-9b y 3-9c respectivamente.

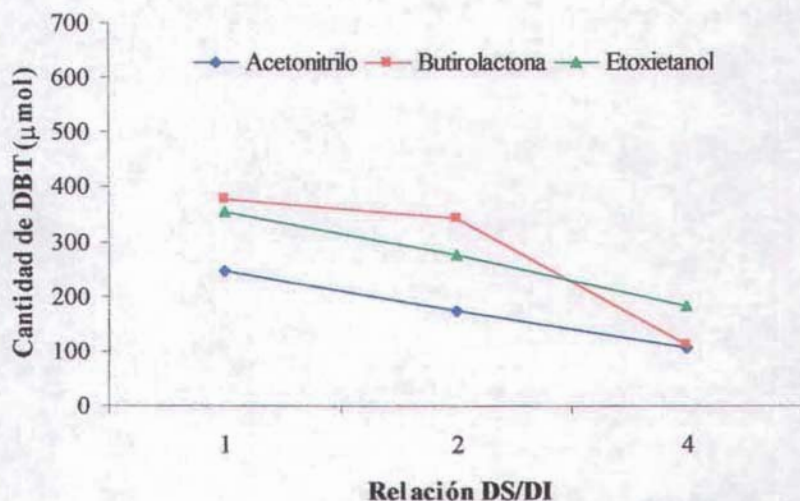


Fig. 3-9c Efecto de la relación DS/DI en la concentración de DBT presente en cada disolvente.

### 3.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Se evaluaron las series de catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>-350 y Cu/TiO<sub>2</sub>-350 bajo las condiciones descritas en la metodología experimental con lo cual se obtuvieron perfiles de reacción para cada una de las series de catalizadores en sus diferentes concentraciones metálicas. En la figura 3-10 se presenta uno de ellos con el fin de ejemplificar una reacción típica del proceso de oxidación de compuestos de azufre, donde se puede observar la variación en la conversión en función del tiempo a 60°C para cada una de las series.

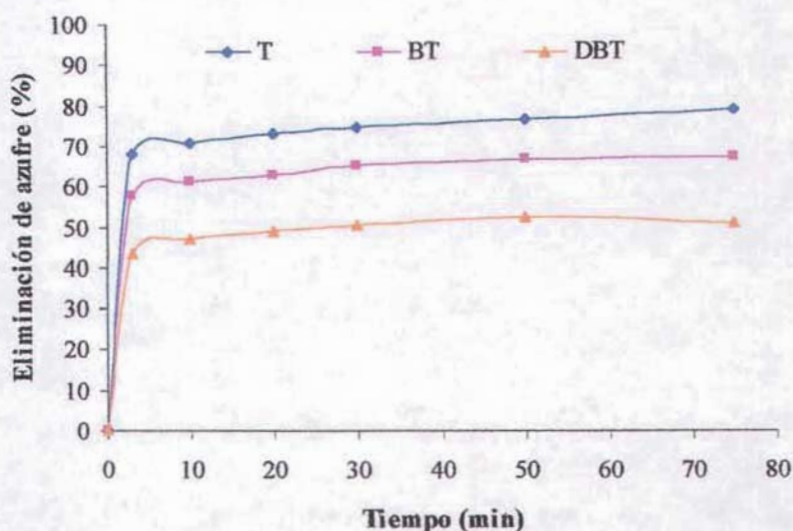


Fig. 3-10 Perfil de conversión de la reacción de oxidación de compuestos de azufre en función del tiempo para el catalizador de 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350 a 60°C.

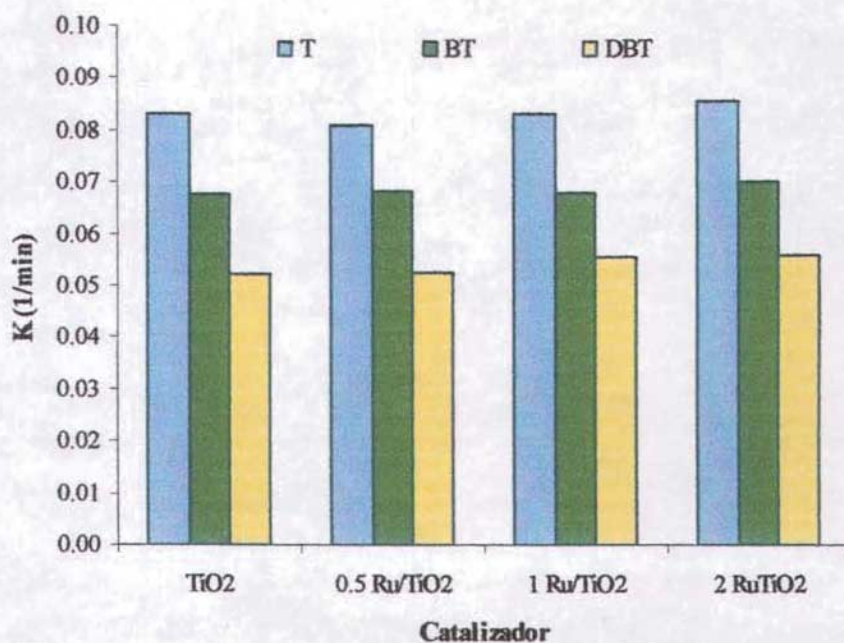
#### 3.3.1 Evaluación de los catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>

A través de los perfiles de reacción para la serie de Ru/TiO<sub>2</sub>-350 se obtuvieron los coeficientes de actividad de acuerdo a una ecuación cinética de pseudo primer orden, los resultados se muestran en la tabla 3-8.

**Tabla 3-8** Coeficientes de actividad obtenidos a partir de la evaluación catalítica de la serie de catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>-350.

Catalizador	Coeficiente de actividad (1/min)		
	K <sub>T</sub>	K <sub>BT</sub>	K <sub>DBT</sub>
Soporte TiO <sub>2</sub> *	0.0830	0.0677	0.0523
0.5 Ru/TiO <sub>2</sub>	0.0808	0.0683	0.0526
1 Ru/TiO <sub>2</sub>	0.0830	0.0680	0.0555
2 Ru/TiO <sub>2</sub>	0.0855	0.0700	0.0560

\* Calcinado a 120°C



**Fig. 3-11** Comparación del coeficiente de actividad (K) en función de la concentración de Ru soportado en TiO<sub>2</sub> calcinados a 350°C.

De los resultados anteriores se obtiene que la actividad para los catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>-350 es ligeramente mayor a la actividad del soporte implicando con esto un probable envenenamiento inmediato del rutenio ya que este metal es susceptible de contaminación por azufre. Kuo et al. [6] encontró que los catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son desactivados por una adsorción de átomos de azufre en la superficie de un átomo de Ru, lo que implica una fuerte adsorción de las moléculas de azufre en el metal, impidiendo que el rutenio desarrolle su posible actividad para procesos de oxidación de moléculas azufradas.

### 3.3.2 Evaluación de los catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>

Para la serie de catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>-350 se aprecia que entre 5 y 20% de Cu la diferencia de actividad es muy pequeña lo que sugiere que sólo se necesitaría cubrir el soporte con una monocapa de metal [2] (tabla 3-9).

**Tabla 3-9** Coeficientes de actividad obtenidos a partir de la evaluación catalítica de la serie de catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>-350.

Catalizador	Coeficiente de actividad (1/min)		
	K <sub>T</sub>	K <sub>BT</sub>	K <sub>DBT</sub>
Soporte TiO <sub>2</sub> *	0.0830	0.0677	0.0523
1Cu/TiO <sub>2</sub>	0.1139	0.1021	0.0915
5Cu/TiO <sub>2</sub>	0.1179	0.1019	0.0862
10Cu/TiO <sub>2</sub>	0.1109	0.1068	0.0925
20Cu/TiO <sub>2</sub>	0.1591	0.1292	0.1045

\* Calcinado a 120°C

En la figura 3-12 se aprecia claramente que la actividad de los catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub>-350 es mayor a la actividad del soporte y superior a la de los catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>-350, lo que permite elegir a los catalizadores de Cu como los más viables dentro de este proceso de

oxidación, además de que el costo del metal soportado es inferior con respecto al de Ru; así también se elige al catalizador con la concentración metálica de 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350 debido a que presenta una actividad muy similar con respecto a las demás (entre 5 y 20%) pero con una cantidad inferior de metal, lo cual escalado industrialmente representa una disminución de costos para el proceso de oxidación de compuestos azufrados presentes en el diesel. La buena actividad obtenida a través del catalizador de 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350 puede ser atribuida a la buena dispersión del cobre en la superficie del soporte como se observa en el estudio de DRX (Fig. 5). Kim y Park [2] encontraron un comportamiento similar a 290, 320 y 350°C; en donde la diferencia en la oxidación de tolueno con concentraciones entre 5 y 15% de Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es insignificante.

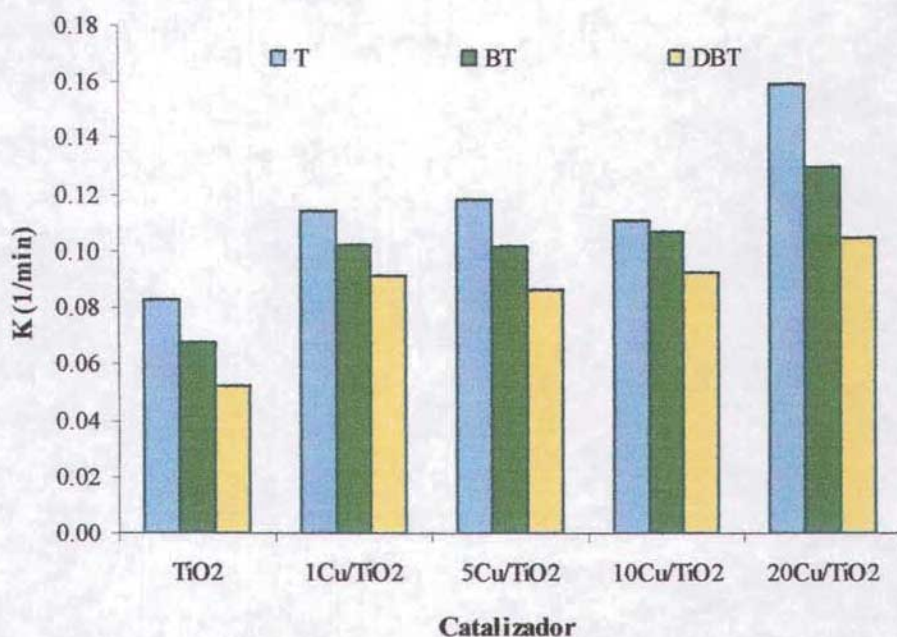


Fig. 3-12 Comparación del coeficiente de actividad (K) en función de la concentración de Cu soportado en TiO<sub>2</sub> calcinados a 350°C.

De acuerdo con lo anteriormente descrito y una vez elegido el catalizador de 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350 como el más viable para este proceso, se llevaron a cabo diferentes pruebas para optimizar su comportamiento.

### 3.3.3 Comportamiento de catalizadores con una concentración de 5% Cu

Se efectuaron experimentos con catalizadores 5% de Cu soportado en  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $350^\circ\text{C}$  y  $120^\circ\text{C}$ . Así como 5% de Cu soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinado a  $350^\circ\text{C}$ , además de una prueba tomando el equivalente a 5% de Cu de una solución de  $\text{CuCl}_2$  (3.25 g Cu/mL) en agua.

Al término de estas reacciones, se analizó la fase del disolvente para determinar la cantidad de compuestos de azufre que fueron extraídos sin haber sido oxidados, teniendo así un análisis completo el cual nos permite conocer la conversión, es decir la cantidad de compuestos azufrados que fueron oxidados a su correspondiente sulfona, y la extracción directa de dichos compuestos hacia el disolvente, lo que conforma la cantidad total de azufre que ha sido eliminada del DS. Los resultados se presentan en la tabla 3-10 en donde la reactividad de compuestos de azufre para todos los catalizadores es  $\text{T} > \text{BT} > \text{DBT}$ .

**Tabla 3-10** Efecto de la concentración de 5% de cobre sobre la eliminación total de compuestos de azufre (conversión-extracción) presentes en el DS.

Catalizador	Compuesto de azufre	Extracción (%)	Conversión (%)	Eliminación Total (%)
5Cu/TiO <sub>2</sub> -350	T	17.9	49.6	67.5
	BT	14.5	41.6	56.1
	DBT	11.6	28.3	39.9
5Cu/TiO <sub>2</sub> -120	T	20.0	56.7	76.7
	BT	17.5	49.4	66.9
	DBT	19.5	32.9	52.4
5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -350	T	27.0	49.6	76.6
	BT	26.7	41.5	68.2
	DBT	31.4	19.1	50.4
5Cu/CuCl <sub>2</sub>	T	12.2	69.1	81.3
	BT	12.1	61.0	73.2
	DBT	14.8	40.5	55.3



Analizando los datos de la tabla 3-10 y la figura 3-13 al comparar los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede observar que la eliminación total de compuestos de azufre es mayor para el catalizador de  $5\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$  que para el de  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-350}$  esto se debe a que existe una mayor extracción directa de los compuestos de azufre por parte del disolvente, lo que podría representar un problema en la posterior recuperación y recirculación del disolvente. Con respecto a las conversiones, en el caso de T y BT se observa que son iguales, mientras que para el DBT, uno de los más difíciles de eliminar a través de procesos alternos como HDS, se obtiene una mayor conversión con el catalizador soportado en titania.

Si la extracción directa de los componentes es debido a cuestiones de polaridad entre los disolventes (hexadecano-acetonitrilo) que se encuentran en reacción, es posible que la naturaleza del soporte modifique en cierta magnitud la capacidad de extracción de los compuestos de azufre. Además la titania puede participar de forma activa en la oxidación de compuestos de azufre debido a que la titania posee un carácter semiconductor y ayuda al intercambio de oxígeno favoreciendo a este tipo de reacción.

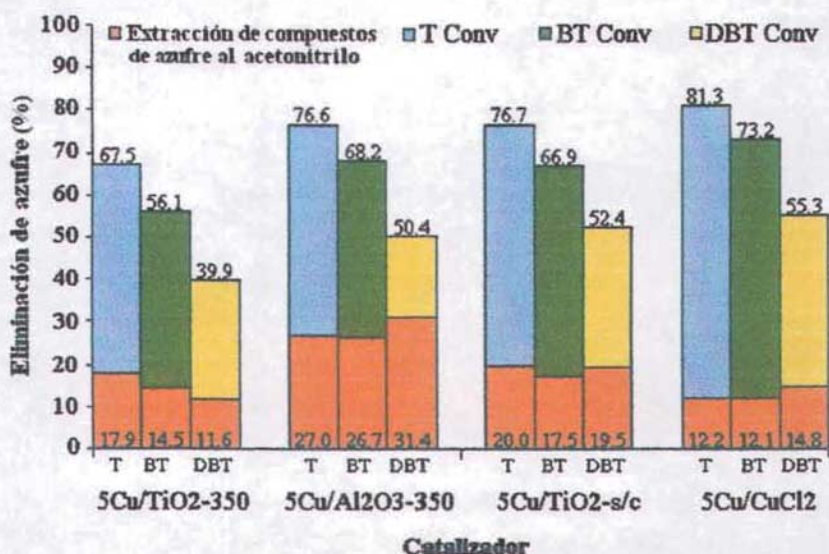
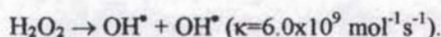


Fig. 3-13 Perfil de concentraciones de eliminación total de compuestos de azufre (conversión-extracción) presentes en el DS con una concentración de 5% Cu en el medio de reacción.

Con respecto a los catalizadores 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350 y 5Cu/TiO<sub>2</sub>-120, se observa que el catalizador calcinado a 120°C presenta eliminaciones de compuestos tiofénicos mayores al calcinado a 350°C, tanto en extracciones como en conversiones, por lo que se podría pensar que la calcinación realizada a 350°C inactiva de cierta forma al catalizador por que se forma CuO estable (CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> → calor → CuO/TiO<sub>2</sub>). El aumento en dicha eliminación puede ser explicado debido a que la temperatura de calcinación de 120°C permite que el cobre en solución se comporte como un ion, con lo que algunos de estos "átomos de Cu" que no están fijos en el soporte si no que se encuentran como iones Cu<sup>2+</sup> dentro del sistema de reacción, interactuando con mayor fuerza en el proceso de oxidación de compuestos de azufre.

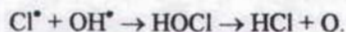
Para tratar de explicar de mejor forma esta hipótesis esto fue corroborado con la carga de 5% Cu, pero esta vez en solución, añadiendo a un sistema de reacción su equivalente en mL de una solución de CuCl<sub>2</sub> (3.25 mg Cu/mL) con lo que se obtienen aún mejores eliminaciones, tanto por extracción como por conversión, lo cual se debe a que cuando se realiza la adición externa de un sistema de iones metálicos como sal metálica (CuCl<sub>2</sub>), en donde los iones cloruro pueden interactuar con los radicales libres OH\* generados de la descomposición catalítica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, según la reacción reportada por Borah et al. [7].



De acuerdo con Uri [8], los iones cloruro reaccionan con OH\* formando el radical libre clorina (Cl\*), un oxidante



El radical Cl\* reacciona con OH\* formando HOCl el cual en descomposición libera oxígeno como un fuerte agente oxidante



El catalizador de 5Cu/TiO<sub>2</sub> calcinado a 120°C y su equivalente de Cu en solución ocasionan la aparición de los iones Cu<sup>2+</sup>, ya sea por un lavado de átomos de Cu de la superficie del catalizador lo cual provoca el desprendimiento de dichos átomos, así como por su adición directa en solución de CuCl<sub>2</sub> a la mezcla de reacción. La recuperación de las sales remanentes de cobre puede ser objeto de futuras investigaciones.

Para comprobar que el aumento en la conversión de los compuestos de azufre a sus correspondientes sulfonas esta ligada a la cantidad de agente oxidante ( $H_2O_2$ ) consumido en el transcurso de la reacción para cada uno de los catalizadores, se realizaron titulaciones por la técnica de yodometría descrita en el inciso 4.2.3 del capítulo II.

Al medir la concentración de  $H_2O_2$  en función del tiempo se obtienen los datos que se resumen en la tabla 3-11.

**Tabla 3-11** Efecto de los catalizadores con una concentración 5% de cobre sobre el consumo de  $H_2O_2$ .

Tiempo (min)	Concentración de $H_2O_2$ en el medio de reacción (mL)			
	5Cu/TiO <sub>2</sub> -350	5Cu/TiO <sub>2</sub> -120	5Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -350	5Cu/CuCl <sub>2</sub>
0	3.0	3.0	3.0	3.0
0.5	2.4	2.6	2.5	2.4
10	2.3	1.9	1.7	1.5
20	2.1	1.6	1.3	0.7
30	1.8	1.4	1.1	0.6
50	1.3	1.1	0.8	0.6

Analizando los datos de la tabla 3-11 y el perfil comparativo sobre el consumo de  $H_2O_2$  por parte de los cuatro catalizadores (Fig. 3-14), es evidente que el catalizador que tuvo mayores conversiones ( $CuCl_2$ ) también registró el mayor consumo de  $H_2O_2$  a los 50 minutos de reacción, lo mismo ocurre al comparar las conversiones realizadas por los catalizadores 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350 y 5Cu/TiO<sub>2</sub>-120°C en donde este último logra tanto mayores conversiones como consumo de  $H_2O_2$ .

El comportamiento con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual presenta mayores consumos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que el  $\text{TiO}_2$ , puede explicarse por la forma en que la alúmina descompondría el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en donde lo que podría ocurrir es que se transforme en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\frac{1}{2}\text{O}_2$  como lo reporta Palomeque [9], suponiendo que el oxígeno atómico, una especie altamente inestable, reacciona de forma inmediata con otra entidad de sus mismas características formando así  $\text{O}_2$  molecular, el cual rápidamente se escapa a la atmósfera consumiendo así más  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero no “utilizable como reactivo” para la reacción de oxidación de este tipo, mientras que el  $\text{TiO}_2$  lo podría realizar de la forma  $\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet$  [7] el cual promueve la inserción de un  $\text{OH}^\bullet$  a la molécula de azufre formando así el primer producto de oxidación, el sulfóxido del compuesto de azufre y  $\text{H}_2\text{O}$ , y una posterior inserción de la misma naturaleza para obtener la correspondiente sulfona lo cual se ve reflejado en mayores conversiones para el catalizador de  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-350}$  con menores consumos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con respecto al catalizador de  $5\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

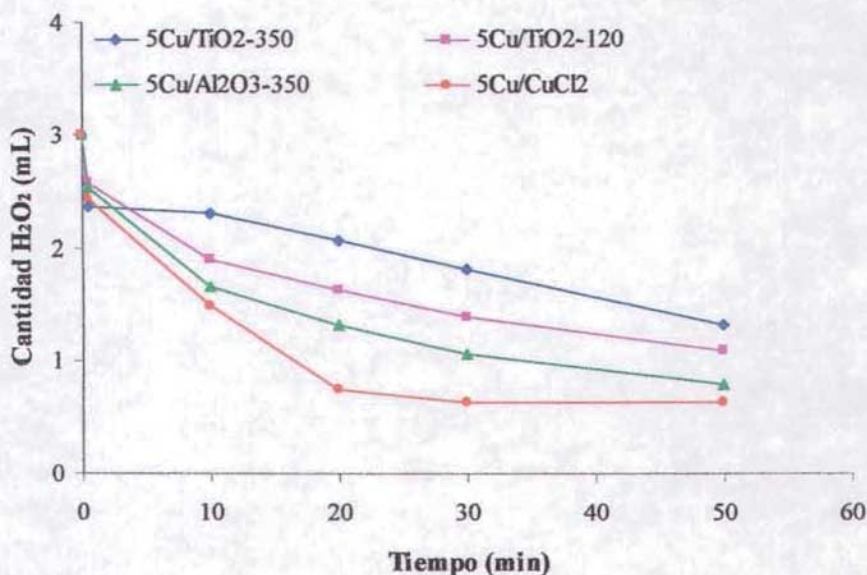


Fig. 3-14 Perfil comparativo sobre el consumo de agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para cada uno de los catalizadores con una concentración de 5% Cu.

### 3.3.4 Efecto de la concentración de $H_2O_2$ en la reacción de oxidación

Se realizaron dos pruebas con el catalizador de  $5Cu/TiO_2-350$  pero esta vez variando la cantidad de  $H_2O_2$  con el fin de establecer su comportamiento al tener una diferente concentración disponible de agente oxidante en el medio de reacción. En la tabla 3-12 se compara la actividad cuando se usa una relación S/O de 1:3 y 1:6.

**Tabla 3-12** Efecto de la relación S/O sobre la eliminación total (conversión-extracción) de compuestos de azufre presentes en el DS.

Relación S/O	Compuesto de azufre	Extracción (%)	Conversión (%)	Eliminación Total (%)
(1:3)	T	44.6	23.5	68.1
	BT	34.3	24.2	58.5
	DBT	23.0	24.1	47.0
(1:6)	T	17.9	49.6	67.5
	BT	14.5	41.6	56.1
	DBT	11.6	28.3	39.9

De acuerdo con estas pruebas la eliminación total de compuestos de azufre para las dos relaciones S/O son un tanto similares como se muestra en la figura 3-15, en donde la relación 1:6 obtiene mayores conversiones lo cual se debe a que existe una mayor cantidad de agente oxidante en esta relación, además se observa que la relación 1:3 presentó mayores extracciones lo cual puede explicarse si tomamos en cuenta que en reacciones de oxidación de este tipo no se sabe ciertamente en donde se lleva a cabo dicha reacción, si en los compuestos azufrados presentes en el DS o en los que se encuentran en el disolvente (acetonitrilo) por extracción directa, por lo que puede haber extracciones directas de compuestos de azufre similares en ambas relaciones, pero debido a que existe mayor cantidad de agente oxidante en la relación 1:6 se puede oxidar mayor número de compuestos azufrados que se encuentran en el acetonitrilo disminuyendo así la cantidad de compuestos de azufre extraída directamente presente en este.

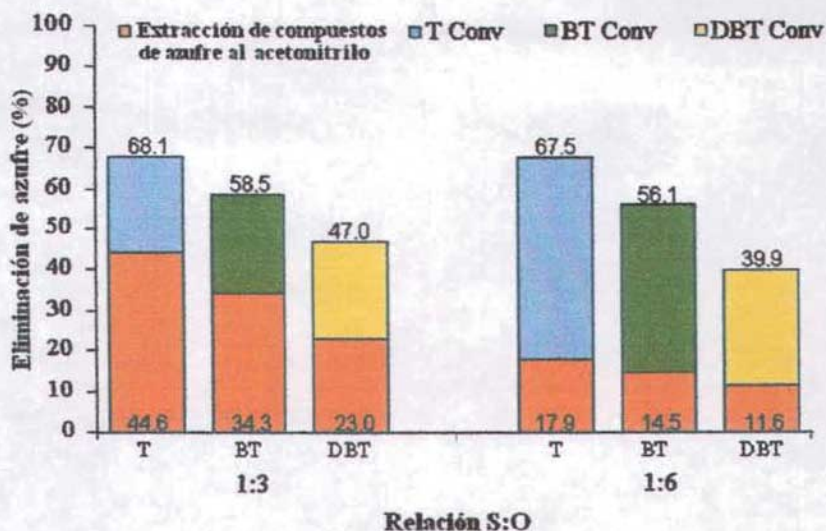


Fig. 3-15 Perfil de porcentajes de eliminación total (conversión-extracción) de los compuestos de azufre presentes en el DS para cada una de las relaciones S/O empleadas con el catalizador de 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350.

Cedeño et al. [10] reporta que la conversión de compuestos de azufre se ve favorecida al aumentar la cantidad de agente oxidante; así mismo Wang [11] llevó a cabo la reacción de oxidación con diferentes relaciones S/O a 80°C con *tert*-butil hidroperóxido (TBHP), para determinar el efecto que tiene la concentración de oxígeno en el medio de reacción, encontrando que para relaciones S/O menores a 3 la actividad aumenta, a pesar de que la relación estequiométrica es de 2, pero para relaciones mayores a 4 la actividad es constante; por lo que la relación de 1:6 usada en esta investigación garantiza la disposición de oxígeno suficiente para llevar a cabo la reacción oxidativa. Además Matsusawa [12] encontró en su trabajo de fotooxidación, que la velocidad de reacción disminuye cuando se adiciona más de un 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, esto debido al incremento del contenido de agua en el acetonitrilo; según Moeini et al. [13] la solubilidad de oxígeno en acetonitrilo disminuye con el incremento del contenido de agua con lo cual una disminución en el contenido de oxígeno resultará en una baja velocidad de reacción. Asimismo, en términos de seguridad y pérdida de la calidad del crudo, el uso de peroxiacidos y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en altas concentraciones tiene que ser evitado [14].

Para completar el análisis se realizaron titulaciones por la técnica de yodometría, en donde al medir la concentración de  $H_2O_2$  en función del tiempo se conoce el consumo de agente oxidante para cada una de las relaciones, obteniendo los datos que se presentan en la tabla 3-13.

**Tabla 3-13** Efecto de las relaciones S/O sobre el consumo de  $H_2O_2$  con el catalizador de 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350.

Tiempo (min)	Concentración de $H_2O_2$ en el medio de reacción			
	Relación (1:3)		Relación (1:6)	
	(mL)	(%)	(mL)	(%)
0	1.5	100	3.0	100
0.5	1.4	95.3	2.4	80.0
10	1.3	86.7	2.3	76.7
30	1.1	73.3	1.8	60.0
50	0.8	53.3	1.3	43.3

La tabla anterior y su representación gráfica en la figura 3-16, muestran que el consumo de  $H_2O_2$  en la relación 1:6 es 10% mayor que la 1:3, lo cual se ve reflejado en mayores conversiones por lo que se comprueba que la cantidad de agente oxidante consumida esta relacionada con la conversión de compuestos de azufre a su correspondiente sulfona.

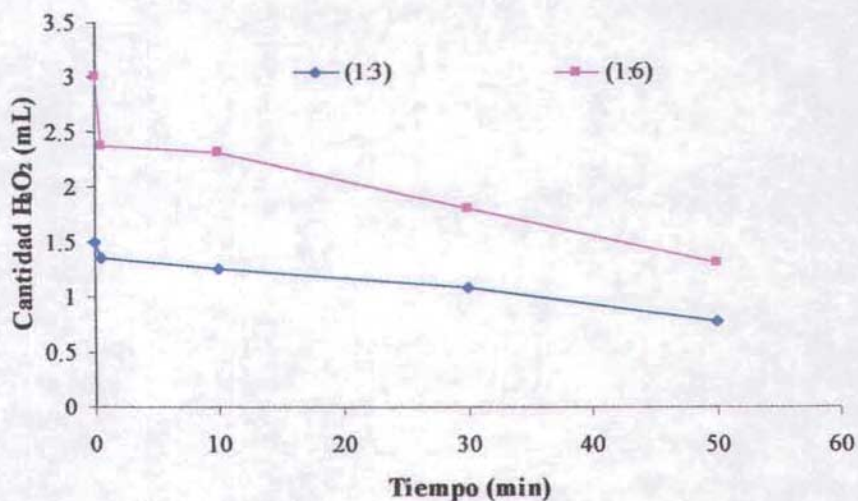


Fig. 3-16 Perfil comparativo sobre el consumo de agente oxidante ( $H_2O_2$ ) para cada una de las relaciones S/O con el catalizador de  $5Cu/TiO_2-350$  a  $60^\circ C$ .

### 3.3.5 Efecto del agente oxidante en la oxidación de compuestos de azufre

Se realizaron reacciones con el catalizador de  $5Cu/TiO_2-350$  utilizando otro tipo de agente oxidante para conocer el efecto de este en la oxidación de compuestos de azufre presentes en el DS, para lo cual se utilizó TBHP, los resultados fueron comparados con los obtenidos utilizando  $H_2O_2$  bajo las mismas condiciones de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3-14.



**Tabla 3-14** Efecto del agente oxidante sobre la eliminación total (conversión-extracción) de compuestos de azufre presentes en el DS.

Agente Oxidante	Compuesto de azufre	Extracción (%)	Conversión (%)	Eliminación Total (%)
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	T	17.9	46.6	64.5
	BT	14.5	39.7	54.3
	DBT	11.6	28.0	39.5
<b>TBHP</b>	T	52.9	15.1	68.0
	BT	46.3	15.1	61.4
	DBT	28.2	21.6	49.8

En la figura 3-17 se aprecia claramente que la reacción con TBHP presenta mayor eliminación de moléculas de azufre con respecto a la de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin embargo, esto es ocasionado por la elevada extracción directa que se obtiene al usar TBHP la cual es aproximadamente del 80% de la eliminación total para T y BT y más del 50% para DBT, mientras que en el caso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> las conversiones obtenidas son mucho mayores.

Esto puede deberse a que el acetonitrilo extrae compuestos de azufre del DS directamente, con lo que al utilizar TBHP que es un agente oxidante soluble en el DS se inhibe la oxidación de dichos compuestos debido a que no hay un contacto adecuado entre el agente oxidante y los compuestos de azufre presentes en el disolvente polar mientras que, empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oxidante acuo-soluble, este puede interactuar con los compuestos de azufre que han sido extraídos por el disolvente.

Se conoce que al utilizar TBHP se requiere de una relación S/O 1:2 de la misma forma que con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya que el DBT reacciona con el TBHP para producir el sulfóxido de DBT que reacciona nuevamente con TBHP para formar la sulfona correspondiente y terbutil alcohol, esto es reportado por Sheldon [15] y Wang [11]. Además Aida y Yamamoto [16] reportan el

uso de  $H_2O_2$  como un oxidante acuo-soluble muy positivo para la DSO en reacciones tipo batch con agitación constante, mientras que el uso de TBHP es reportado por Wang [11] en reactores de flujo por su característica de oxidante aceite soluble.

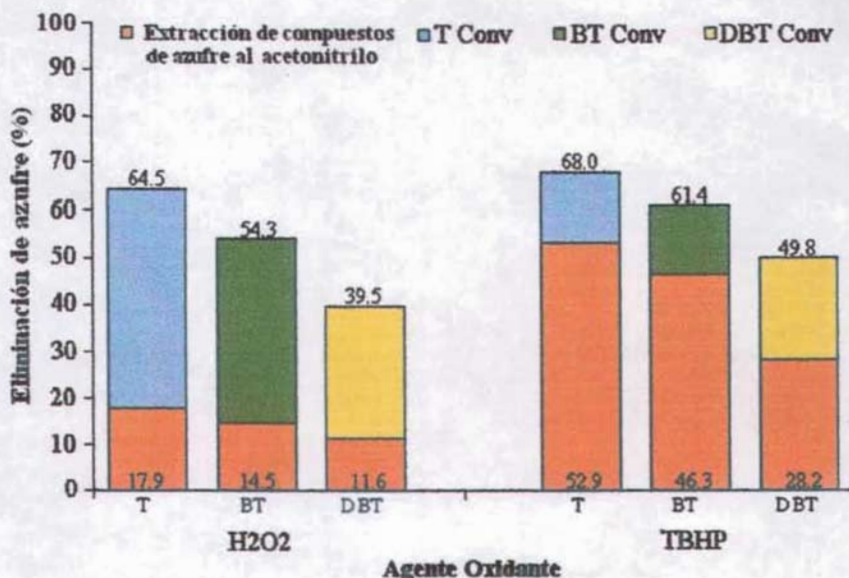


Fig. 3-17 Perfil de porcentajes de eliminación total (conversión-extracción) de los compuestos azufre presentes en el DS para cada uno de los agentes oxidantes empleados.

### 3.3.6 Efecto de la temperatura de reacción en la oxidación de compuestos de azufre

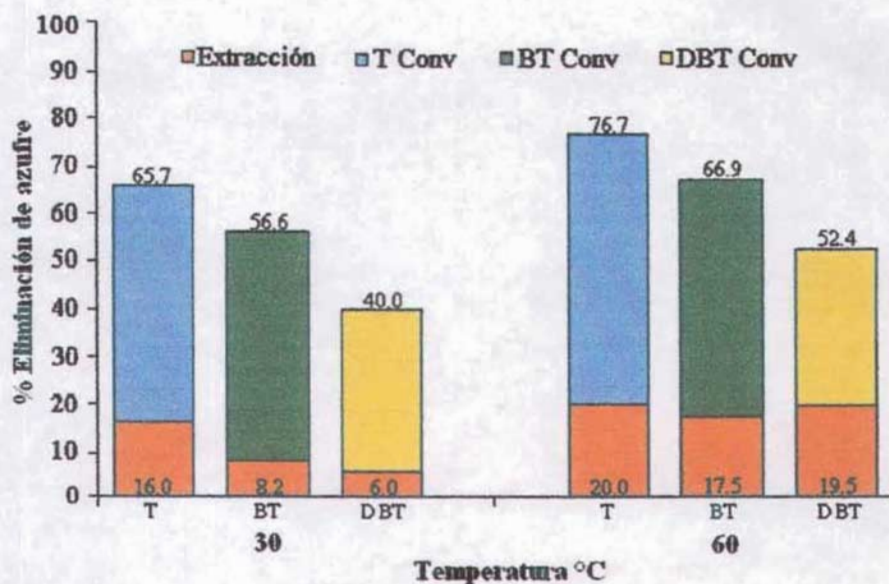
Se realizó la evaluación del catalizador  $5Cu/TiO_2-350$  a diferentes temperaturas de reacción, 30 y 60°C, de acuerdo con las condiciones descritas en el inciso 2.4.2 del capítulo de metodología experimental, con el fin de conocer el efecto que tiene sobre el sistema de reacción y de esta forma observar la actividad que presenta el catalizador bajo estas condiciones. La tabla 3-15 muestra los resultados de esta evaluación.

**Tabla 3-15** Efecto de la temperatura de reacción sobre la eliminación total (conversión-extracción) de compuestos de azufre presentes en el DS.

Temperatura (°C)	Compuesto de azufre	Extracción (%)	Conversión (%)	Eliminación Total (%)
30	T	16.01	49.69	65.70
	BT	8.16	48.45	56.61
	DBT	5.97	33.99	39.96
60	T	20.03	56.66	76.69
	BT	17.52	49.36	66.88
	DBT	19.49	32.94	52.43

La figura 3-18 muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la eliminación de compuestos de azufre, donde se puede observar que a medida que aumenta la temperatura la eliminación de azufre del DS se ve favorecida, por lo que temperaturas menores a 60°C no son adecuadas para el proceso, mientras que el empleo de temperaturas mayores no es recomendable pues se puede promover la evaporación de los compuestos de azufre en sistemas abiertos provocando contaminación del aire, además si el proceso es llevado a cabo a bajas temperaturas puede ser ventajoso tecnológicamente. También se observa que a mayor temperatura incrementa la extracción directa de los compuestos de azufre, lo cual puede deberse a que aumenta la energía cinética de la reacción provocando una mayor interacción de las moléculas de azufre con las del disolvente ocasionado una mayor extracción.

La reactividad de los compuestos de azufre es igual para ambas temperaturas, correspondiendo la máxima eliminación al T y la menor al DBT (T>BT>DBT).



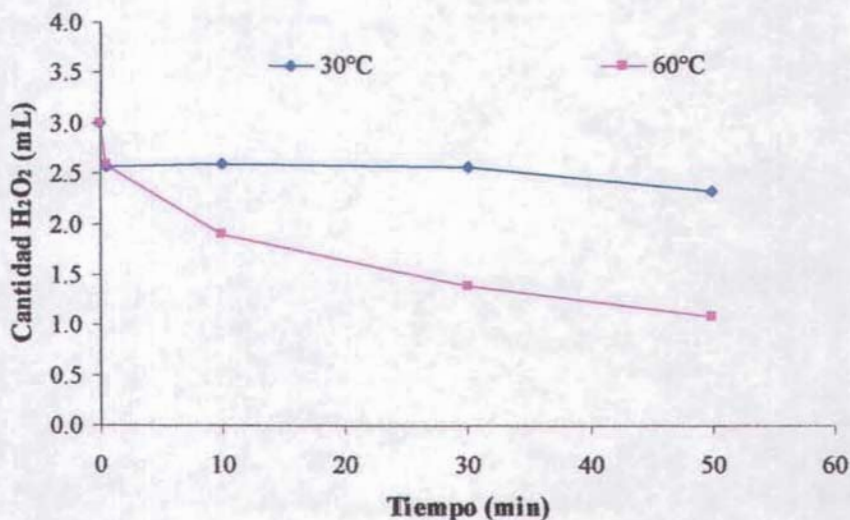
**Fig. 3-18** Perfil de porcentajes de eliminación total (conversión-extracción) de los compuestos azufre presentes en el DS en función de la temperatura.

Se realizaron titulaciones por la técnica de yodometría, para conocer el efecto que tiene la temperatura sobre el consumo de  $H_2O_2$  en la eliminación de compuestos de azufre obteniendo los datos que se presentan en la tabla 3-16.

**Tabla 3-16** Efecto de la temperatura de reacción sobre el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con el catalizador de  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-350}$ .

Tiempo (min)	Concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$ en el medio de reacción (mL)	
	30°C	60°C
0	3.0	3.0
0.5	2.6	2.6
10	2.6	1.9
30	2.6	1.4
50	2.3	1.1

De acuerdo con la tabla 3-16, y la figura 3-19, un incremento en la temperatura de reacción provoca que el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sea mayor, teniendo que a  $60^\circ\text{C}$  al final de la reacción solo queda 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mientras que a  $30^\circ\text{C}$  hay 2.3 mL de agente oxidante sin reaccionar, lo anterior se ve reflejado en un aumento en la eliminación de azufre.



**Fig. 3-19** Perfil comparativo sobre el consumo de agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en función de la temperatura con el catalizador de  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-350}$ .

## REFERENCIAS

- [1] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press (1999) USA.
- [2] S.C. Kim y C.Y. Park, *Res. Chem. Intemed.*, 28 (2002) 441-449.
- [3] E.M. Cordi, P.J. O'Neill, J.L. Falconer, *Appli. Catal. B: Environmental*, 14, (1997) 23.
- [4] D.F.S. Natusch, B.A. Tomkins, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1429-1434.
- [5] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 203-211.
- [6] Y.J. Kuo, R.A. Cocco, B.J. Tatarchuk, *Symposium on fundamental chemistry of promoter and poisons in heterogeneous catalysis. N.Y. Meeting* (1986).
- [7] D. Borah, M.K. Baruah, I. Haque, *Fuel*, 80 (2001) 1475-1488.
- [8] N. Uri, *N.Y: Interscience*, (1961) 55.
- [9] J. Palomeque, J-M Clacens, F. Figueras, *J. Catal.*, 211 (2002) 103-108.
- [10] L. Cedeño, E. Hernández, F. Murrieta, y F. Pedraza, *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, (2004) México.
- [11] D. Wang, E. W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *A. Catal. A: Gral.*, 253 (2003) 91-99.
- [12] S. Matsusawa, J. Tanaka, S. Sato, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 149 (2002) 183-189.
- [13] L. Moeini-Nombel, S.Matsusawa, *J. Photochem. Photobiol. A*, 119 (1998) 15-23.
- [14] K. Yazu, Y. Yamamoto, T. Furuya, K. Miki, K. Ukegawa, *Energy & Fuel*, 15 (2001) 1535-1536.
- [15] R.A. Sheldon, *J. Mol Catal.*, 7 (1980) 107.
- [16] T. Aida, D. Yamamoto, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 39 (1994) 623.

---

**DISCUSIÓN GENERAL**

En la reacción de oxidación de T, BT y DBT, la formación de la sulfona correspondiente puede explicarse de la siguiente forma. El T, BT o DBT reacciona con el  $H_2O_2$  para producir el sulfóxido correspondiente el cual reacciona nuevamente con el  $H_2O_2$  para formar la sulfona y agua. Generalmente, se considera que la oxidación es una reacción consecutiva, es decir, compuestos que contienen azufre  $\rightarrow$  sulfóxido  $\rightarrow$  sulfona convirtiendo al azufre divalente en un azufre hexavalente el cual aumenta la polaridad de la molécula que lo contiene, la cual es extraída por el disolvente (acetonitrilo) favoreciendo así la reacción de oxidación al extraer el producto de la reacción. En las pruebas realizadas no se observó la presencia de sulfóxidos, sólo el producto final, la sulfona correspondiente. Por lo tanto, la etapa controlante del proceso es la formación del sulfóxido.

Al determinar la capacidad de disolventes, como acetonitrilo, butirolactona y 2-etoxietanol, para extraer compuestos de azufre se encontró que el acetonitrilo es el más adecuado por sus capacidades de extracción y costo, además tiene un punto de ebullición relativamente bajo ( $82^\circ\text{C}$ ) y es separado fácilmente de las sulfonas por destilación a diferencia de los otros disolventes. Heimilch [1], Shiraishi et al. [2] y Palomeque et al. [3] encontraron en sus investigaciones que este disolvente es uno de los más adecuados para el proceso de oxidación de compuestos de azufre. En esta investigación el BT es el compuesto que más se extrae en los tres disolventes, lo cual está de acuerdo con lo reportado por Shiraishi et al. [4] quien menciona que el BT se extrae más que el DBT con acetonitrilo.

La nula actividad de los catalizadores derivados de cloruro de rutenio ( $Ru/TiO_2$ ), obtenida en este proceso de DSO, es muy diferente a la reportada por Harvey y Matheson [5] en HDS de DBT en sistemas tipo batch empleando  $Al_2O_3$  y zeolitas como soportes, lo cual se debe principalmente a que el rutenio se desactiva por la adsorción de moléculas de azufre en su superficie, de acuerdo a lo escrito por Kuo et al. [6], impidiendo así que se desarrolle su posible actividad en procesos de oxidación de compuestos de azufre.

Los catalizadores de Cu/TiO<sub>2</sub> muestran coeficientes de actividad superiores a los de Ru/TiO<sub>2</sub> encontrando que la reactividad de los compuestos de azufre disminuye en el orden T>BT>DBT. Además a partir de 5% de Cu el aumento en la actividad es insignificante indicando con esto que la dispersión de la monocapa de cobre en el soporte ya no se mantiene, Kabe et al. [7] y Kim y Park [8] encontraron resultados similares.

La conversión de compuestos de azufre disminuye, alrededor de 20% para DBT y 50% para T y BT, al reducir la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de una relación molar S/O 1:6 a 1:3 lo cual está de acuerdo con lo reportado por Cedeño et al. [9]; sin embargo estos resultados difieren con lo encontrado por Wang et al. [10], quien reporta que para relaciones mayores a 4 la actividad es constante usando TBHP como agente oxidante.

La oxidación de los compuestos de azufre, T y BT, es dos veces mayor con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que con TBHP debido a que existe una mejor interacción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el medio de reacción, ya que el TBHP (a diferencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) es soluble en el DS, por lo que no hay un contacto adecuado entre el agente oxidante y los compuestos de azufre presentes en el disolvente polar inhibiendo así la oxidación de dichos compuestos. Aida y Yamamoto [11] usan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como un oxidante acuo-soluble muy positivo para la DSO.

Con el propósito de elucidar la actividad de una concentración de 5% de Cu en el medio de reacción se efectuaron experimentos comparando el catalizador 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350 con 5Cu/TiO<sub>2</sub>-120, 5Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-350, así como el equivalente a 5% de Cu de una solución de CuCl<sub>2</sub> (3.25 g Cu/mL) en agua, obteniendo que el soporte tiene un papel importante dentro de la oxidación de compuestos de azufre, ya que al tener una disposición de 5% de Cu soportada en TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encontró que el catalizador 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350 presenta mayores conversiones que 5Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-350 debido a que el TiO<sub>2</sub> participa de forma activa en la oxidación porque posee un carácter semiconductor y ayuda al intercambio de oxígeno favoreciendo a este tipo de reacción. Cabe mencionar que estos resultados difieren de los reportados por Otsuki et al. [12] quien obtuvo mejores conversiones de DBT con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que con TiO<sub>2</sub>.



Tanto el catalizador 5Cu/TiO<sub>2</sub>-120 como el equivalente a 5% de Cu de una solución de CuCl<sub>2</sub> presentan mejores conversiones de compuestos de azufre que el catalizador 5Cu/TiO<sub>2</sub>-350 ya que se tiene la aparición de iones Cu<sup>2+</sup>, ya sea por un lavado de átomos de Cu de la superficie del catalizador como por su adición directa en solución de CuCl<sub>2</sub> a la mezcla de reacción, los cuales podrían interactuar con mayor fuerza en el proceso de oxidación de compuestos de azufre.

---

**REFERENCIAS**

- [1] B.N. Heimilch, T.J. Wallace, *Tetrahedron*, 51 (1995) 12363.
- [2] Y. Shiraishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Gem Chem. Res.*, 41 (2002) 4362-4375.
- [3] J. Palomeque, J. Marc-Clacens, F. Figueras, *J. Catalysis*, 211 (2002) 103-108.
- [4] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 203-211.
- [5] T.G. Harvey T.W. Matheson, *J. Catal.*, 101, (1986) 253.
- [6] Y.J. Kuo, R.A. Cocco, B.J. Tatarchuk, *Symposium on fundamental chemistry of promoter and poisons in heterogeneous catalysis. N.Y. Meeting (1986).*
- [7] W. Danhong, W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 91-99.
- [8] S.C. Kim y C.Y. Park, *Res. Chem. Intemed.*, 28 (2002) 441-449.
- [9] L. Cedeño, E. Hernández, F. Murrieta, y F. Pedraza, *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, (2004) México.
- [10] D. Wang, E. W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *A. Catal. A: Gral.*, 253 (2003) 91-99.
- [11] T. Aida, D. Yamamoto, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 39 (1994) 623.
- [12] S. Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi*, 44 (1) (2001) 18-24.

---

---

## CONCLUSIONES

1. El  $\text{TiO}_2$  tipo anatasa disminuye su área específica con el aumento en la temperatura de calcinación ya que se promueve la fusión de los cristales, y que los catalizadores de  $\text{Cu/TiO}_2$  presentan una disminución del área específica con el aumento en la concentración de cobre debido a la formación de cristales de óxido de cobre altamente estables, que provoca la obstrucción de los poros del soporte.
2. El estudio de difracción de rayos X realizado a los catalizadores muestra picos característicos de cristales de óxido de cobre para concentraciones de 10 y 20% de Cu, los cuales incrementan su intensidad con el aumento en la concentración del metal. Para cantidades de cobre menores a 5% estos picos no se observan, lo que sugiere que existe una buena dispersión de cobre en la superficie del soporte. Sin embargo, no existe una correlación entre la concentración superficial de  $\text{CuO}$  y la actividad del catalizador.
3. El ATG para los catalizadores de  $\text{Cu/TiO}_2$  muestra la evaporación de cloro, proveniente de la sal de cobre impregnada en el soporte, entre 650 y 770°C. En el ATD se observa una transición a 730°C debida a la descomposición de  $\text{CuCl}_2$ , además para 10 y 20% de Cu se presentó un pico alrededor de 350°C que se refiere a la oxidación del cobre y una transición a 790°C correspondiente a la recristalización de  $\text{CuO}$ .
4. La capacidad de extraer compuestos de azufre con un disolvente, disminuye en el orden butirolactona>2-etoxietanol>acetonitrilo. Sin embargo, la diferencia no es muy significativa lo que hace al acetonitrilo el más conveniente para este proceso por su costo y ventajas operacionales. El BT es el compuesto que más se extrae en los tres disolventes.
5. La actividad que presentan los catalizadores de  $\text{Ru/TiO}_2$  es similar a la del soporte  $\text{TiO}_2$ , debido a un inmediato envenenamiento del catalizador por azufre. Lo que no ocurre con los catalizadores de  $\text{Cu/TiO}_2$ , los cuales cuentan con actividades catalíticas superiores. Para concentraciones mayores a 5% de Cu se presenta un aumento insignificante en la actividad para la oxidación de T, BT y DBT.

6. La reactividad de los compuestos de azufre, en la reacción de oxidación con el catalizador  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-}350$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, disminuye en el orden  $\text{T}>\text{BT}>\text{DBT}$ .
7. La relación S/O tiene un efecto importante en la oxidación de compuestos de azufre, ya que al disminuir en un 50% la cantidad de agente oxidante se obtienen decrementos del 20% en la conversión de DBT y más de 50% para T y BT. Además, la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que se consume durante la reacción está relacionada directamente con la conversión de compuestos de azufre, más que con el proceso de extracción.
8. Empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante, la oxidación de los compuestos de azufre es dos veces mayor que con TBHP debido a que existe una mejor interacción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con el medio de reacción.
9. El soporte tiene un papel importante dentro de la oxidación de compuestos de azufre ya que el catalizador  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-}350$  es más activo que  $5\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}350$ . Sin embargo, tanto el catalizador  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-}120$  como el equivalente a 5% de Cu de una solución de  $\text{CuCl}_2$  presentan una mayor actividad que el catalizador  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-}350$ , dado que en ambos casos, se tiene la presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , los cuales tienen una mayor interacción en el proceso de oxidación.
10. Debido a que el nivel de desulfuración de diesel que se obtuvo, con el sistema de DSO realizado en esta investigación es del 65% y tomando en cuenta que este proceso sería un post-tratamiento a HDS, se puede asegurar que si se lleva a cabo dicho proceso en dos etapas se alcanzarán niveles de desulfuración por debajo de las 50 ppm de azufre, los cuales cumplen con la norma NOM-086-ECOL en México y con las regulaciones requeridas por Europa y Estados Unidos de América.

---

# *APÉNDICES*

---

## APÉNDICE A

### FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

La textura de un sólido es conocida si su arquitectura espacial puede ser descrita en un intervalo de dimensiones entre 0.3 y 1 nm, además de tener que saber su área superficial y la localización y magnitud de todas las ondulaciones. El área superficial de catalizadores heterogéneos tiene un papel muy importante en el desarrollo de procesos catalíticos.

Las propiedades texturales de un sólido comprende el área superficial, volumen de poro, tamaño de poro y distribución de volumen de poro por tamaño. Estos parámetros pueden ser determinados mediante la técnica de fisisorción de  $N_2$  a 77 K y aplicando ecuaciones como la de Beunnauer-Emmet-Teller (BET) para calcular áreas.

La IUPAC clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño como [1]:

- > Microporos. Poros en el intervalo de 0.3 a 2 nm.
- > Mesoporos. Aquellos que se encuentran dentro del intervalo de 2 a 50 nm.
- > Macroporos. Poros mayores a 50 nm de ancho.

De acuerdo con el tipo de poro la IUPAC también clasifica a los poros como:

1. Poros cerrados.
2. Poros abiertos. Los cuales a su vez se clasifican en poros discontinuos, continuos, cilíndricos, de entrada angosta y con forma de rendija.

La adsorción física y la desorción en macroporos se asume que se efectúa en general mediante un mecanismo de capa por capa. Si este tipo de mecanismo ocurre en una superficie plana (ideal), está descrito por la ecuación BET.

## Isotermas de Adsorción

Se dice que ocurre fisisorción si el calor liberado es del orden de 20 Kcal/mol. La adsorción química o quimisorción es irreversible, se lleva a cabo solamente en sitios activos y en una monocapa. El calor liberado en este proceso se encuentra en el intervalo de 30 a 100 kcal/mol.

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  a baja temperatura son una herramienta útil en la caracterización de las propiedades texturales de los materiales. Los datos de adsorción del gas son generados midiendo en equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa ( $P/P_0$ ) donde  $P$  es la presión del adsorbato en el equilibrio y  $P_0$  la presión de saturación del gas en equilibrio con el líquido. La forma de la isoterma varía dependiendo el tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente. Generalmente la isoterma de adsorción se ajusta a uno de los 6 tipos que se presentan en la figura 1 [2].

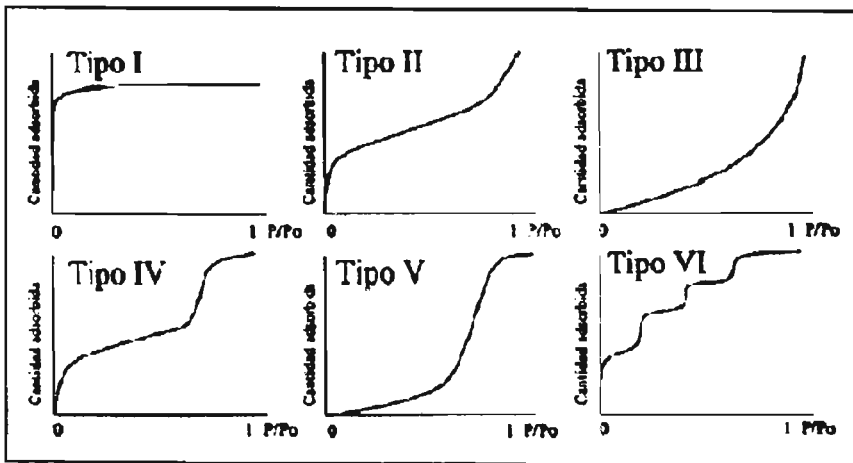


Fig 1. Clasificación de isotermas de adsorción según la IUPAC.

**Isoterma tipo I:** son características de adsorbentes microporosos, en este caso la isoterma de adsorción es hiperbólica, alcanzando un valor constante asintótico a una relación  $P/P_0$  relativa igual a uno. La explicación de este comportamiento es que la adsorción está restringida a una capa superficial del espesor de una molécula.

**Isotema tipo II y III:** son observadas en adsorbentes macroporosos. En el tipo II la curva de adsorción tiene forma de S y aumenta hasta infinito cuando la relación  $P/P_0$  (saturación relativa) se acerca a la unidad. La explicación de este comportamiento es la formación de una capa multimolecular de espesor definido. En el tipo III la curvatura de la isoterma de adsorción es convexa hacia el lado de la abscisas. La segunda derivada de la curva es , por tanto, siempre positiva. La cantidad de gas adsorbido aumenta sin límite cuando su saturación relativa se acerca a la unidad. En este caso es posible un capa molecular infinita, como en el tipo II. La curvatura convexa puede explicarse por que los calores de adsorción de la primera capa se hacen menores que el calor de condensación normal, debido a la interacción que tiene lugar en la primera capa. Son poco frecuentes.

**Isoterma tipo IV y V:** se obtiene con adsorbentes mesoporosos. El tipo IV es semejante al tipo II en los intervalos inferior e intermedio de saturación relativa, pero los valores de V se aproximan a un valor finito máximo de saturación relativa igual a uno. Los valores altos de V se explican por la condensación capilar, correspondiendo el valor máximo a la ocupación completa de los capilares.

El tipo V es similar a tipo III a intervalos bajos e intermedios de saturación relativa, pero alcanza un valor finito máximo para V a la saturación relativa unidad. Este comportamiento tiene su explicación por la condensación capilar y la formación de una capa de espesor finito en la saturación. La curvatura convexa inicial puede explicarse por que el calor de adsorción de la primera capa se hace menor que el calor de condensación normal, debido a la interacción.

**Isoterma tipo VI.** Es poco frecuente, este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

Los 6 tipos de isotermas de la clasificación de la IUPAC son base útil para la discusión de varios mecanismos de fisorción, pero como resultado de recientes investigaciones ahora es posible extender y refinar esta clasificación por una subdivisión de los tipos I, II y IV (Fig. 2). Esta clasificación está relacionada con los ciclos de histéresis de la clasificación de De Boer.



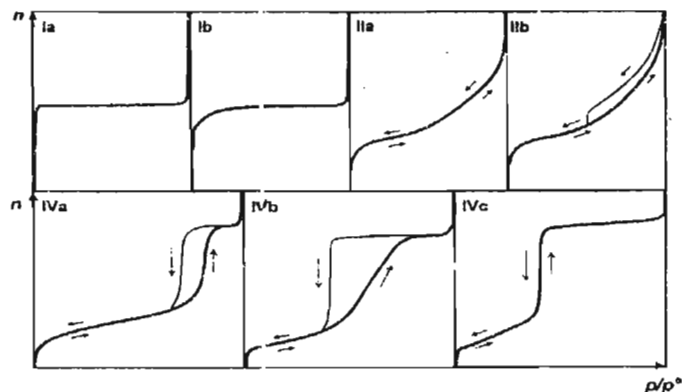


Fig. 2. Subdivisión de las isothermas de adsorción de tipo I, II y IV [1]

### Área Superficial

La teoría de BET describe la adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos asumiendo lo siguiente:

- › La adsorción se desarrolla sobre sitios bien definidos, todos estos sitios tienen la misma energía y en cada uno de ellos se puede acomodar solamente una molécula de adsorbato.
- › La superficie del adsorbente es plana.
- › La adsorción en multicapas ocurre aún a muy baja presión, las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y así sucesivamente, no existe interacción lateral entre las moléculas adsorbidas.
- › Un equilibrio de adsorción-desorción ocurre entre las moléculas que llegan y abandonan la superficie sólida expuesta. La desorción es un proceso activado, la energía de activación  $E_1$  para las moléculas adsorbidas en la primera capa y  $E_L$  para las moléculas adsorbidas en las siguientes capas. El valor  $E_1$  se toma del calor diferencial de adsorción de las moléculas de adsorbato sobre la superficie sólida. El valor  $E_L$  corresponde al calor de licuefacción del adsorbato a la temperatura de desorción. Excepto para la primera capa, las interacciones entre las moléculas adsorbidas se supone son similares a las interacciones en el estado líquido.
- › Las fuerzas de adsorción son de corto alcance.

El tratamiento físico y matemático de esta hipótesis lleva a la siguiente ecuación [3]

$$W = \frac{W_m c \frac{P}{P_o} \left[ 1 - (n+1) \left( \frac{P}{P_o} \right)^n + n \left( \frac{P}{P_o} \right)^{n+1} \right]}{1 - \frac{P}{P_o} \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_o} \right) + c \left( \frac{P}{P_o} \right) \left( 1 - \left( \frac{P}{P_o} \right)^n \right) \right]} \quad (1)$$

Donde:

W= masa de gas adsorbido a la presión  $P_o$ .

$W_m$ = masa de adsorbato que constituye una monocapa en el sólido.

n= número total de capas que pueden adsorberse parcial o completamente.

c= constante que varía con las interacciones adsorbente-adsorbato. Es proporcional al calor

diferencial de adsorción  $E_1$  y al calor de licuefacción  $E_L$  por la relación  $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$

Cuando el número de capas adsorbidas es muy grande, el valor  $P/P_o$  es siempre menor a 1, entonces la ecuación (1) se transforma en:

$$W = \frac{W_m c \frac{P}{P_o}}{\left( 1 - \frac{P}{P_o} \right) \left( 1 - \frac{P}{P_o} + c \frac{P}{P_o} \right)} \quad (2)$$

La cual se conoce como la ecuación BET, y es la encargada de describir el fenómeno de una isoterma de tipo 2 en el intervalo de presión relativa de 0 a 1.

Arreglando la ecuación (2) se llega a:

$$\frac{1}{W \left( \frac{P_o}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m c} + \frac{c-1}{W_m c} \frac{P}{P_o} \quad (3)$$

La ecuación (3) representa una línea recta para  $1/[W((P_0/P)-1)]$  contra  $P/P_0$ , que para la mayoría de los sólidos, utilizando  $N_2$  como adsorbato, está restringida a una región de adsorción en la isoterma, generalmente en el intervalo de presión relativa de 0.05 a 0.3, llamándose a éste “región BET” [3]. Realizando una regresión lineal sobre este intervalo se puede calcular  $W_m$  y con esto calcular la superficie total de sólido mediante la siguiente relación:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (4)$$

Donde:

$N$ = número de avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol).

$A_{cs}$ = área seccional de la molécula de adsorbato (  $16.2 \text{ \AA}^2$  para  $N_2$  a 77K)

$M$ = peso molecular del adsorbato.

Por último, el área específica del sólido se conoce dividiendo el área total entre el peso de la muestra. Adicionalmente, la forma de la isoterma permite concluir sobre la forma de los poros. Cada mesoporo puede adsorber en un patrón capa por capa, pero su tamaño capilar fuerza a que la desorción ocurra desde un menisco esférico en vez de una pared plana, induciendo el fenómeno llamado histéresis.

Diferentes tipos de ciclos de histéresis han sido reportados en la literatura, pero los tipos más representativos se encuentran en la clasificación de la IUPAC (fig. 3) [1]. Los tipos H1, H2 y H3 fueron incluidos en la primera clasificación propuesta por De Boer. La tipo H1 (originalmente conocida como tipo A) es un ciclo bastante estrecho, las líneas de adsorción y desorción son casi verticales y cercanamente paralelas. En contraste, la histéresis tipo H2 (antes tipo E) es ancha, la línea de desorción tiene mayor número de pasos que la de adsorción formando una meseta plana. La tipo H3 (antes tipo B) y la H4 no terminan en una meseta a altas relaciones  $P/P_0$  y el límite de la curva de desorción es más difícil de establecer.

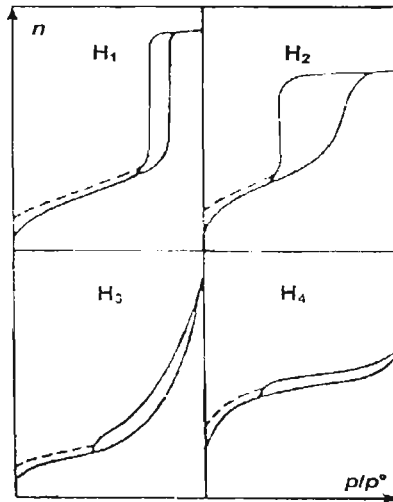


Fig. 3. Clasificación de los ciclos de histéresis de la IUPAC

Dentro de la clasificación de De Boer el tipo A se presenta en los poros cilíndricos, el tipo B es característico de poros en forma de rendija, el tipo C aparece en poros cuneiformes, el tipo D aparece en poros cuneiformes con entrada cercana y el tipo E aparece en los poros tipo cuello de botella.

### Volumen de poro

El volumen total de poro se deriva de la cantidad de vapor adsorbido a la presión relativa cercana a uno, asumiendo que los poros están llenos de adsorbato líquido. El volumen de nitrógeno adsorbido ( $V_{ads}$ ) puede ser convertido al volumen de nitrógeno líquido ( $V_{liq}$ ) contenido en los poros mediante la siguiente ecuación.

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (5)$$

Donde  $P_a$  y  $T$  son la presión ambiente y la temperatura respectivamente y  $V_m$  es el volumen molar del adsorbato líquido ( $34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para  $\text{N}_2$ ).

## Tamaño de poro

A medida que se continúa con el experimento de adsorción de  $N_2$  a temperaturas bajas hasta llegar a presiones más altas, se presenta una adsorción en capas múltiples, hasta que se llena completamente el poro de adsorbato. Esto resultará finalmente en una condensación capilar. Puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño capilar se hace más pequeño, dicha condensación se presentará primero en los poros más pequeños y será completa cuando la totalidad de la región de espacios vacíos esté llena de nitrógeno, lo cual sucede conforme la presión relativa tiende a la unidad. Si la presión se reduce en una cantidad pequeña, se evaporará un poco del nitrógeno del menisco formado en los extremos de los poros más grandes. Los poros que queden vacíos serán aquellos en los que la presión de vapor del nitrógeno sea mayor a la presión seleccionada.

La ecuación Kelvin proporciona la relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco del líquido. Puesto que parte del nitrógeno se adsorbe en la superficie y no está presente en la condensación capilar, se corrige la ecuación de Kelvin respecto a las capas adsorbidas. Con esta relación, el radio de poro queda expresado en función de la relación de presión por medio de la ecuación de Kelvin [4].

$$a - \delta = \frac{-2\sigma V_1 \cos \theta}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (6)$$

Donde:

$V_1$  = volumen molar de líquido condensado.

$\sigma$  = tensión superficial.

$\theta$  = ángulo de contacto entre la superficie y el condensado.

Puesto que el nitrógeno moja perfectamente la superficie cubierta con la capa adsorbida  $\cos\theta=1$ . El espesor  $\delta$  depende de  $P/P_0$ . La relación exacta ha sido motivo de muchos estudios, pero la forma más usada es:

$$\delta (\text{Å}) = 9.52[\log(P_0/P)]^{-1/n} \quad (7)$$

Para nitrógeno en su punto de ebullición normal la ecuación (6) se transforma en

$$a-\delta = 9.52[\log(P_0/P)]^{-1} \quad (8)$$

Con el valor de  $\delta$  determinado por la ecuación (7). Para un valor determinado de  $P/P_0$ , las ecuaciones (7) y (8) dan el radio de poro por encima del cual todos los poros están vacíos del condensado capilar. Por lo tanto, si se mide la cantidad de desorción para varios valores de  $P/P_0$ , se puede determinar el volumen de poro correspondiente a diversos valores de radio. La curva de la derivada del volumen de poro acumulativo respecto del radio proporciona la distribución de volumen de poro (BJH).

---

---

## APÉNDICE B

### CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Los análisis térmicos son un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción es medida en función de la temperatura, mientras que la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlada [5].

#### **Análisis Térmico Gravimétrico, ATG**

La técnica de análisis térmico gravimétrico (ATG) se basa en la detección del cambio de peso de una muestra (pérdida o ganancia) en función de la temperatura o del tiempo. La curva resultante del cambio de peso vs. temperatura se denomina curva termogravimétrica, la cual provee información relacionada a la estabilidad térmica y composición de la muestra al inicio, estabilidad y composición de compuestos que puedan ser formados durante el proceso térmico así como la composición de algunos residuos que pueden existir [6].

Esta técnica tiene muchos factores que afectan la naturaleza, precisión y exactitud de los resultados experimentales. Básicamente los factores que pueden incluir en la curva de cambio de masa de una muestra son los siguientes: velocidad de calentamiento del horno, atmósfera del horno, geometría del portamuestras, con respecto a las características de la muestra tenemos cantidad de muestra, tamaño de partícula, calor de reacción, etc.

#### **Análisis Térmico Diferencial, ATD**

El análisis térmico diferencial (ATD) se basa en la detección de calor cedido o absorbido por una determinada sustancia cuando es sometida a un proceso de enfriamiento o calentamiento. Dicha detección se basa en la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ), registrada a lo largo del proceso, entre la sustancia y una muestra de referencia que tenga la característica de permanecer estable (sin transiciones de fase) en el rango de temperaturas en el que se trabaje y durante todo el tiempo que dure el proceso [6,7].

El ATD es una técnica muy útil ya que se pueden conocer los estados inicial y final, en el proceso adicionalmente se pueden analizar como se llevó a cabo cualquier transformación que involucre variación en la energía.

En general las características de la muestra de referencia y la sustancia que se desea estudiar son diferentes, es decir, tienen diferentes características como los son el calor específico, densidad y conductividad térmica, entre otros. Por tal motivo se esperaría que los cambios de temperatura entre ambas también se dieran de distinta manera. Sin embargo, el portamuestras se elige con alta conductividad térmica, y si el experimento se lleva a cabo lo suficientemente lento, se puede asegurar que si la sustancia a analizar no sufre cambios de fase u otras transiciones energéticas, la temperatura de ambas muestras será la misma. De esta forma, si en este punto se grafica  $\Delta T$  contra el tiempo, se obtendría una línea recta paralela al eje del tiempo.

Esta gráfica se conoce como línea base y representa el comportamiento ideal; el experimento real representa algunas fluctuaciones de esta horizontal, y en general, aunque la línea se estabiliza, lo hace en un valor ligeramente diferente de cero, debido principalmente a las diferencias térmicas intrínsecas de las muestras y al equipo de ATD que se utilice.

Si durante el proceso de calentamiento la muestra sufre alguna transformación, como fusión o alguna transición de fase, el calor que reciba de las paredes del horno ya no va a ser utilizado para elevar su temperatura, sino para llevar a cabo dicha transformación. De esta manera, la línea base se verá afectada, ya que mientras la referencia está aumentando su temperatura en forma lineal, la muestra se estabiliza en la temperatura crítica, por lo que  $\Delta T$  será diferente a cero durante toda la transición. Existirán picos hacia abajo en la curva de ATD si existe una transición endotérmica,  $\Delta T < 0$ , en el caso de existir transiciones exotérmicas,  $\Delta T > 0$ , aparecerá un pico hacia arriba en la curva ATD [7].

Dado que durante un cambio de estado la temperatura de la muestra permanece estrictamente constante, un pico aparecerá en la curva de ATD y éste tenderá a ser más drástico que en el caso de otro tipo de transiciones de fase, como lo es el caso de transiciones cristalinas.



Una manera más cómoda y útil de graficar un proceso en ATD, es tomar  $\Delta T$  vs.  $T$ . la utilidad principal de hacer esto, radica en que se resume toda la información del experimento en una sola gráfica y se tiene una información inmediata del rango de temperaturas a los cuales se lleva a cabo las transiciones que presente una muestra.

Para estudios cuantitativos de las curvas de ATD, se basa en el conocimiento teórico y experimental de que el área bajo la curva de un pico de ATD esta relacionada con la cantidad de calor absorbida o cedida por la muestra durante la transición, así como con el tamaño de la muestra empleada.

Existen varios factores que influyen en los resultados e interpretaciones de una curva de ATD, como lo son: geometría del portamuestras, ubicación de los termopares, velocidad de calentamiento, tamaño, características y empaquetamiento de la muestra [6,7].

## APÉNDICE C

### DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más utilizadas, la cual se emplea con dos objetivos fundamentales: a) analíticamente, para la identificación y determinación, a veces cuantitativa, de las fases presentes en las mezclas y b) conociendo la estructura, en ocasiones es posible conocer la constitución de compuestos puros tales como minerales, compuestos inorgánicos, orgánicos, etc.

Algunas de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X por polvos son a) determinación cuantitativa de fases cristalinas en mezcla, b) determinación de parámetros de celda, c) estudio de soluciones sólidas, d) estimación de texturas, e) determinación de diagramas de fase, f) medidas del tamaño de “cristalito”, g) determinación de estructura cristalina y h) identificación de sustancias cristalinas puras o en mezclas [8]

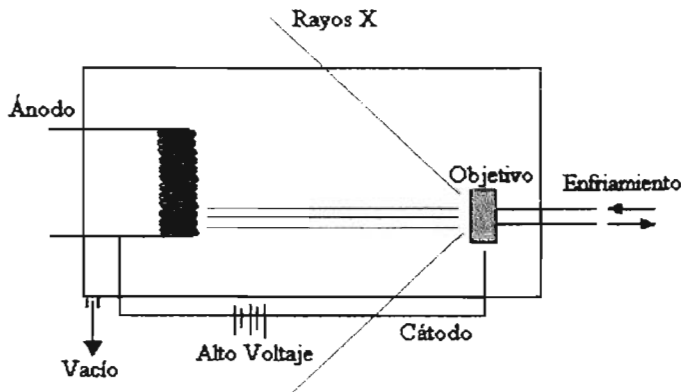


Fig. 1 Esquema de una fuente de rayos X

Los rayos X tienen longitudes de onda del orden de  $\text{\AA}$  y son suficientemente energéticos para penetrar sólidos. Los rayos X son producidos por la colisión de electrones muy energéticos con un objetivo. En la figura 1 se puede observar una representación simplificada de una fuente de rayos X. Cuando los electrones golpean el objetivo provocan transiciones en los electrones de los átomos del material de un nivel de baja energía a uno de alta energía. Cuando

los electrones excitados de esta manera regresan a sus niveles energéticos originales emiten cuantos de rayos X. Los rayos X se originan en dos procesos. Los electrones frenados por el objetivo emiten un espectro continuo de fondo. Sobrepuesto a éste existen dos señales características. Por ejemplo, si el objetivo está hecho de cobre, existe una señal llamada Cu  $K\alpha$  generada por un electrón que sufre una transición de la capa L a la K. También existe la Cu  $K\beta$  generada por la transición de un electrón de la capa M a la capa K. Para los experimentos de difracción se utiliza generalmente la  $K\alpha$ , para eliminar el espectro continuo y la  $K\beta$  se utilizan filtros (por ejemplo Zr, Ni, Fe).

La difracción de rayos X es la dispersión de fotones de rayos X por los átomos en una red periódica. La dispersión de rayos X monocromáticos que están en fase crea interferencia constructiva. La distancia ( $d$ ) entre planos de un cristal puede ser determinada midiendo los ángulos de difracción bajo los cuales un rayo X de longitud de onda  $\lambda$  tiene interferencia constructiva mediante la ley de Bragg [9]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad n= 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Un difractograma de una muestra en polvo se realiza con una fuente estacionaria de rayos X (generalmente Cu  $K\alpha$ ) y un detector movable que mide la intensidad de la radiación difractada como una función del ángulo  $2\theta$  entre el rayo incidente y el rayo difractado. Cuando se trabaja con polvos, una imagen de líneas difractadas se presenta por que una pequeña fracción de las partículas del polvo están orientadas de cierta forma que un plano está en el ángulo orientado con el haz incidente para la interferencia constructiva.

Los difractogramas pueden ser usados para la identificación de fases en un material, así como su cristalinidad. El ensanchamiento de las señales de los rayos X difractados puede dar información rápida sobre el orden en un material. Un ensanchamiento en las señales puede significar un desorden en el material, o puede significar una disminución en el tamaño de partícula del material. Fases amorfas y/o partículas pequeñas pueden ocasionar líneas de difracción anchas y débiles o no presentar líneas de difracción.

**REFERENCIAS:**

- [1] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press (1999)
- [2] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem*, 57 (1985) 603.
- [3] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [4] J.M. Smith, *Ingeniería de la cinética química*, Ed. Continental, México, D.F. (1991).
- [5] G. Leofanti, G. Tozzola, M. Padovan, G. Petrini, S. Bordiga, A. Zecchina, *Cat. Today*, 34 (1997) 307.
- [6] W.Wm. Wendlandt, *Chemical analysis "thermal analysis"* Vol. 19, Ed. John Wiley & Sons, Canada (1974).
- [7] González, "Análisis térmico diferencial y otras técnicas termoanalíticas" Ed. Científico-Técnica, La Habana, Cuba (1985).
- [8] H.H. Willar, "Instrumental methods of analysis" 7a ed., U.S.A. (1992).
- [9] G.W. Castellan, "Fisicoquímica" 2ª ed., Addison-Wesley, México (1987).

---

**ABREVIATURAS**

<b>ACL</b>	Aceite cíclico ligero
<b>AFT</b>	Ácido fosfotúngstico
<b>ALC</b>	Aceite ligero comercial
<b>BT</b>	Benzotiofeno
<b>CCL<sub>4</sub></b>	Tetracloruro de carbono
<b>CG-ADE</b>	Cromatografía de gases con análisis difractoeléctrico
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno
<b>DCA</b>	Dicianoantraceno
<b>DCE</b>	Desulfuración por conversión/extracción
<b>DEDBT</b>	Dietildibenzotiofeno
<b>DE-GOL</b>	Directamente encontrados en el gasóleo ligero
<b>DI</b>	Disolvente
<b>DMDBT</b>	Dimetildibenzotiofeno
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DOAU</b>	Desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido
<b>DS</b>	Diesel sintético
<b>DSO</b>	Desulfuración oxidativa
<b>EM</b>	Espectroscopia de masas
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>GOV</b>	Gasóleo de vacío

---

<b>HBP</b>	Hidroxibifenilo
<b>HDEBP</b>	Hidroxidiethylbifenil
<b>HDS</b>	Hidrodesulfuración
<b>HPLC</b>	Cromatografía de líquidos de alta resolución
<b>HT</b>	Hidrotalcitas
<b>MDBT</b>	Metildibenzotiofeno
<b>RCS</b>	Reducción catalítica selectiva
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>T</b>	Tiofeno
<b>TBHP</b>	<i>ter</i> -butil hidroperóxido
<b><i>t</i>-BuOCL</b>	<i>ter</i> -butil hipoclorito
<b>TS</b>	Titanosilicatos