



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

OXIDACION DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS CCN
CATALIZADORES DE VANADIO SOPORTADO PARA LA
REDUCCION DE AZUFRE EN DIESEL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

LICENCIADA EN QUIMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

MATILDE NALLEHI GOMEZ DIAZ

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

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2005

m 344975



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 CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

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



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
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:

Oxidación de compuestos organoazufrados con catalizadores de vanadio soportado para la reducción de azufre en diesel.

que presenta la pasante: Matilde Nallehí Gómez Díaz
con número de cuenta: 9950991-2 para obtener el título de:
Licenciada en Química Industrial

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 02 de Febrero de 2005

PRESIDENTE	<u>I.O. Guadalupe Franco Rodríguez</u>	
VOCAL	<u>Dr. Luis Cedeño Caero.</u>	
SECRETARIO	<u>MC. Gabriel A. Arroyo Razo.</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>MC. Ma. del Rosario Rodríguez Hidalgo</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>MC. César Soto Figueroa.</u>	

DEDICATORIA

*A mis padres por alentarme a ser mejor
cada día, pero sobre todo por
demostrarme su confianza y su amor
incondicional apoyándose en cada una
de mis decisiones.*

*A mi hermano por conservar su
sensibilidad y nobleza a pesar de la rudeza
de su profesión.*

*A Edgar por complementar mi vida de
esa forma tan especial y hacer que mis
días sean maravillosos. Gracias por
comprenderme y ayudarme siempre.*

AGRADECIMIENTOS

- Al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo económico otorgado y las facilidades prestadas para el desarrollo de la tesis.

- 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.

- Dr. Luis Francisco Pedraza Archila y Dr. Luis Cedeño Caero por su guía y colaboración.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	<i>i</i>
Referencias	<i>iii</i>
Objetivo General	<i>1</i>
Hipótesis	<i>1</i>
CAPÍTULO 1:	
ANTECEDENTES	<i>2</i>
1.1 Biodesulfuración	<i>3</i>
1.2. Desulfuración homogénea	<i>8</i>
1.3. Procesos de oxidación comerciales	<i>20</i>
1.4. Desulfuración heterogénea	<i>23</i>
1.4.1. Influencia del vanadio en la desulfuración heterogénea	<i>33</i>
Referencias	<i>39</i>
CAPÍTULO 2:	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	<i>46</i>
2.1 Síntesis de catalizadores	<i>46</i>
2.1.1. Preparación del soporte TiO ₂ tipo rutilo con clave (TiOR15B1)	<i>46</i>
2.1.2. Preparación del soporte TiO ₂ tipo anatasa con clave (TiO ₂ AE)	<i>46</i>
2.1.3. Preparación del soporte alúmina con clave (γ -Al ₂ O ₃)	<i>47</i>
2.1.4. Soporte sílice con clave (SiO ₂)	<i>47</i>
2.1.5. Preparación del soporte magnesia con clave (MgO)	<i>47</i>
2.1.6. Preparación de los catalizadores de vanadio	<i>47</i>

2.2. Caracterización de catalizadores	49
2.2.1. Propiedades texturales	49
2.2.2. Propiedades estructurales	49
2.2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	49
2.2.3. Análisis térmico	50
2.2.3.1. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)	50
2.2.3.2. Análisis Térmico Diferencial (ADT)	50
2.3. Evaluación catalítica	51
2.3.1. Preparación del Diesel Sintético (DS)	51
2.3.2. Reacción de desulfuración oxidativa	51
2.3.2.1. Determinación del avance de reacción	52
2.3.3. Determinación del consumo de H ₂ O ₂ en la reacción de oxidación	52
Referencias	54
CAPÍTULO 3:	
RESULTADOS	55
3.1 Caracterización de catalizadores	55
3.1.1. Propiedades texturales	55
3.1.1.1. Propiedades texturales de TiO ₂ tipo rutilo (TiOR15B1)	55
3.1.1.2. Propiedades texturales de los catalizadores de vanadio	58
3.1.1.2.1. Catalizadores V/TiOR15B1	58
3.1.1.2.2. Catalizadores V/ γ -Al ₂ O ₃	61
3.1.1.2.3. Catalizadores 10% V en diferentes soportes	64
3.1.2. Propiedades estructurales	67
3.1.2.1. DRX para la serie de V/TiOR15B1	67
3.1.2.2. DRX para la serie de V/ γ -Al ₂ O ₃	68
3.1.3. Análisis térmico	69
3.1.3.1. ATG y ATD para la serie V/TiOR15B1	69
3.1.3.2. ATG y ATD para la serie V/ γ -Al ₂ O ₃	73

3.2. Evaluación catalítica	76
3.2.1. Evaluación de la serie de catalizadores V/TiOR15B1	77
3.2.2. Evaluación de la serie de catalizadores V/ γ -Al ₂ O ₃	78
3.2.3. Efecto del disolvente en la reacción de oxidación	81
3.2.4. Efecto de la temperatura de reacción en la oxidación de compuestos de azufre	82
3.2.4.1. Efecto de la adición de H ₂ O ₂ durante la reacción a diferentes temperaturas	85
3.2.5. Efecto de la relación S/O en la oxidación de compuestos de azufre	90
3.2.6. Efecto del soporte sobre la oxidación de compuestos de azufre con una concentración de 10% vanadio	93
Referencias	98
DISCUSIÓN GENERAL	99
Referencias	101
CONCLUSIONES	102
APÉNDICES	
Apéndice A: FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	105
Apéndice B: CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	114
Apéndice C: DIFRACCIÓN DE RAYOS X	117
Referencias	119
ABREVIATURAS	120

INTRODUCCIÓN

Los Estados Unidos de América y la comunidad Europea introducirán en el 2005 nuevas limitaciones de contenidos de azufre para gasolina y diesel (menos de 50 ppm), de hecho cero contenido de azufre serán requeridos en 5 a 10 años [1, 2], lo que implica el requerimiento para las refinerías de combustibles con bajos contenidos de azufre.

En México se ha estado revisando la modificación a la norma NOM-086-ECOL y se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 80 ppm para gasolina Premium y de 15 ppm para diesel. Como consecuencia de esta propuesta el Sistema Nacional de Refinerías ha considerado algunas mejoras al proceso de hidrodesulfuración (HDS); sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé sean muy elevados. Lo anterior, ha motivado la investigación y el desarrollo de tecnologías alternas que permitan obtener diesel con bajos contenidos de azufre, minimizando los costos de operación y de inversión.

En comparación con la HDS catalítica convencional, la desulfuración oxidativa (DSO) puede ser considerada como una alternativa para una desulfuración profunda, dado que esta se lleva a condiciones suaves: a temperaturas menores de 70°C y presión atmosférica [3]. En la oxidación de compuestos como tiofeno (T), benzotiofeno (BT) o dibenzotiofeno (DBT) a sus respectivos sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, el azufre divalente puede ser oxidado por adición electrofílica de átomos de oxígeno para obtener un azufre hexavalente de sulfonas. Las propiedades fisicoquímicas de las sulfonas son considerablemente diferentes de sus hidrocarburos precursores, las cuales siendo solubles en compuestos polares se pueden remover fácilmente por extracción y/o adsorción. Dado que este proceso se realiza prácticamente a temperatura ambiente, presión atmosférica y no consume hidrógeno, tiene considerables ventajas económicas y técnicas sobre los procesos de hidrotratamiento profundo.

Se ha reportado [4] que los compuestos refractarios en HDS son los más reactivos en oxidación, lo cual muestra otra considerable ventaja para el proceso de DSO sobre la HDS.

Varios estudios sobre el proceso de DSO reportan el uso de diferentes agentes oxidantes efectivos, tales como peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en combinación con ácido acético (CH_3COOH) [5, 6], H_2O_2 con ácido fórmico [4, 7], y ter-butil-hidroperóxido (TBHP) [8].

Todos estos estudios se han realizado con un catalizador líquido y dado que los metales soportados tienen un efecto importante como catalizadores de la reacción de desulfuración y 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, el uso de catalizadores soportados se ha generalizado debido a las ventajas que encierra, las cuales incluyen entre otras: mayor estabilidad y un contacto más efectivo entre los componentes activos y la fase líquida.

En la presente investigación se estudia la reacción de oxidación de compuestos de azufre presentes en un diesel sintético empleando catalizadores de vanadio soportado en $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 , SiO_2 y MgO , y el efecto que tiene el disolvente, la temperatura de reacción, la cantidad de agente oxidante (H_2O_2) y el tipo de soporte.

REFERENCIAS:

- [1] K.L. Dishman, P.K. Doolian, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 4631.
- [2] F. Andersson, M. Pirjamali, S.G. Jaras, M. Bnet-Kizling, *Cat. Petr. Ref. & Petr. Ind.*, 2 (1995) 563.
- [3] D. Wang, E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *A. Catal. A: Gral.*, 253 (2003) 91-99.
- [4] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 1232-1239.
- [5] F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas, *Technology*, 42 (1995) 35.
- [6] T. Aida, D. Yamamoto, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 39 (1994) 623.
- [7] T. Aida, D. Yamamoto, K. Sakata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 18A (1994) 391.
- [8] T.A. Koch, K.R. Krause, L.E. Manzer, M. Mehdizadhe, J.M. Odom, S.K. Sengupta, *J. Chem.*, 20, (1996) 163-173.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar catalizadores de vanadio soportado en diferentes materiales, para el desarrollo de un proceso de oxidación de compuestos de azufre en la producción de diesel con menos de 15 ppm de azufre.

Objetivos particulares

- Investigar el efecto de la concentración metálica en la oxidación de compuestos de azufre.
- Estudiar el efecto del soporte sobre la oxidación de compuestos de azufre.
- Evaluar el efecto del disolvente en la reacción de oxidación.
- Comparar el efecto de la temperatura de reacción.
- Evaluar el efecto de la relación azufre/oxígeno (S/O).
- Analizar la relación que tienen las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores con la actividad catalítica.

HIPÓTESIS

Si el V_2O_5 tiene un buen desempeño en la oxidación de compuestos de azufre, entonces, al soportar vanadio en diferentes materiales se tendrán catalizadores con una actividad catalítica sobresaliente para la obtención de diesel con bajo contenido de azufre.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

La tecnología para el procesamiento de combustibles busca exhaustivamente la manera de obtener diesel y gasolinas cada vez más limpios y con mayor eficiencia, con el único objetivo de que sean menos agresivos para el medio ambiente; para lo cual es fundamental desarrollar novedosos proyectos que impliquen la producción de nuevos catalizadores, innovadores diseños de procesamiento y la combinación de nuevos métodos de eliminación de azufre. Con esto la obtención de combustibles con bajos contenidos de azufre empleando métodos convencionales se hace más difícil, pues se necesita eliminar eficientemente el azufre por debajo de los valores requeridos en las regulaciones establecidas para el 2006 por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U. S. EPA por sus siglas en inglés) [1].

Para el 2005, en Europa y Estados Unidos de América, el contenido de azufre en la gasolina y el diesel deberá ser menor a 50 ppm; y en 5 a 10 años el requerimiento a nivel mundial será de cero emisiones de azufre en los combustibles [2].

Para poder desarrollar combustibles suficientemente limpios, se requiere de la participación conjunta de catálisis, adsorción, formulación de material, configuración de reactores, procesamiento y estudios en ingeniería.

La desulfuración oxidativa (DSO) ha adquirido una gran importancia debido a que el proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) no satisface los requerimientos de bajos contenidos de azufre, por lo cual se requiere incrementar la eficiencia de las tecnologías de desulfuración como parte esencial para alcanzar las expectativas.

Desde 1954 es reportada en la literatura la DSO [3], no obstante, antes de que se establecieran las regulaciones que necesitan de la producción de combustibles con bajos niveles de azufre, no fueron expuestas las ventajas que ofrece esta tecnología. Las nuevas regulaciones que requieren combustibles bajos en azufre, enfocaron nuevamente el interés en la DSO.

Es necesario desarrollar una opción de desulfuración para racionalizar las fuentes de energía y minimizar los costos; por tal motivo, deben ser investigados ciertos procesos de DSO que incluyen la oxidación de dibenzotiofeno (DBT) por medio de oxidantes y la posterior eliminación de los productos de oxidación [4], entre los cuales se encuentran la desulfuración bio-catalítica, la foto-oxidación, la oxidación asistida por ultrasonido, o aquella que emplea catalizadores heterogéneos, etc.

1.1 BIODESULFURACIÓN

La biodesulfuración es un proceso utilizado para eliminar el azufre de combustibles fósiles mediante una serie de reacciones catalizadas por enzimas [5]. Debido a que las regulaciones para azufre en combustibles se hacen más severas, las desulfuraciones químicas existentes comienzan a ser inadecuadas sin nuevos e innovadores procesos de una “desulfuración profunda” para producir combustibles bajos en azufre. La biodesulfuración es nombrada como uno de los candidatos, recientemente el uso de subproductos de biodesulfuración ha sido reportado y el proceso es investigado [6]. La eliminación biocatalítica de azufre de los combustibles es aplicable para la producción de gasolinas y diesel bajos en azufre. Los biocatalizadores microbianos han sido identificados, los cuales pueden biotransformar compuestos de azufre que se encuentran en los combustibles, incluyendo una selectividad para la eliminación de azufre de compuestos heterocíclicos dibenzotiofénicos [7].

Energy Biosystems [5] ha desarrollado un proceso de biodesulfuración que involucra la eliminación de azufre contenido en compuestos hidrocarbonados por destilación o usando bacterias en el flujo de la nafta. El destilado se mezcla con un medio acuoso que contiene a la bacteria, carbonato de sodio cáustico y nutrientes. Las enzimas que se encuentran en la bacteria inicialmente oxidan los átomos de azufre y después rompen uno de los enlaces carbono-azufre. El azufre que se retira en el proceso en forma de hidroxifenil benceno sulfonato, puede usarse comercialmente para producir surfactantes. El diseño se basa en estudios de una planta piloto combinando la biodesulfuración con un hidrotreamiento convencional para producir combustible diesel con un contenido de 50 ppm de azufre [8].

La atención se ha enfocado en la vía de la química microbiana, la cual puede remover azufre de DBT sustituido por grupos alquil que impiden la catálisis química y resisten la remoción por HDS. La actividad ha sido observada en muchas especies de bacterias desde el primer aislamiento por Kilbane en 1988 [5]; en la mayoría de los casos, la bacteria ha sido estrechamente relacionada y cataliza la misma reacción.

Para entender mejor el mecanismo de biodesulfuración, podemos apoyarnos en algunos estudios recientes [4-7, 9-18]. Gallagher et al. [15] reportó un azufre-específico por la vía de una desulfuración microbiana de DBT. El género *Rhodococcus* del tipo IGTS8 metaboliza el DBT en forma de azufre específico, bajo condiciones de crecimiento, los intermediarios son DBT sulfóxido, DBT sulfona, 2-hidroxibifenil-2-sulfonato, y 2,2'-hidroxibifenil [15]. Las células de la fase estacionaria originan como producto desulfurado al 2-hidroxibifenil (2-HBP por sus siglas en inglés) y usan 2-hidroxibifenil-2-sulfinato, en lugar del sulfonato, como un intermediario importante [15].

Piddington et al. [17] 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 [17]. Izumi et al. [19] aisló un DBT degradado por la bacteria *Rhodococcus erythropolis* D-1, la cual utiliza el DBT como única fuente de azufre. El DBT es metabolizado a (2-HBP) por esta bacteria, y el 2-HBP es casi estequiométricamente acumulado como 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 durante 2 días de cultivo. Un DBT con 2.2 mM es rápidamente degradado por las demás células en menos de 150 minutos; sin embargo, este género de bacterias tiene una gran habilidad para desulfurar DBT comparado con otros microorganismos reportados previamente.

Como lo menciona Piddington et al. [17], la complementación de un cambio en la desulfuración (ds) es ocasionado 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 se encuentra en ambos complementos de esta mutación y le confiere la

desulfuración a *Rhodococcus fascians*, la cual normalmente es incapaz de desulfurar al DBT. La expresión de este fragmento en *E. coli* también aporta la habilidad para desulfurar DBT. Un análisis molecular del fragmento clonado muestra que esta simple 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 los análisis correspondientes muestran que el gen dsC convierte al DBT directamente en DBT sulfona y que los dsA y dsB llevan a cabo la conversión de DBT sulfona a 2-HBP.

Gray et al. [18] reportó un mecanismo molecular de biodesulfuración de DBT. La *Rhodococcus sp.* IGTS8 tiene la habilidad 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 dos monooxigenasas y una desulfinasa. La reacción final catalizada por la desulfinasa parece ser el paso que limita la velocidad en esta vía [17]. Cada una de las enzimas son purificadas para homogenizarlas y sus propiedades físicas y cinéticas fueron estudiadas. Gray et. al. [18] describió un sistema de adquisición de azufre por la *Rhodococcus*, el cual usa para obtener azufre de moléculas heterocíclicas estables. De acuerdo con Denome et al. [16], la *Rhodococcus sp.* IGTS8 posee una ruta enzimática que puede eliminar covalentemente el azufre de DBT sin romper los enlaces carbono-carbono.

Kobayashi et al. [20] estudió el mecanismo de reacción de biodesulfuración usando células completas de *Rhodococcus erythropolis* KA2-5-1, las cuales tienen la habilidad de convertir DBT a 2-HBP. Los patrones de desulfuración de DBT alquilado fueron expresados por medio de la ecuación de Michaelis-Menten. Las constantes de velocidad, la velocidad máxima (V_{max}) y la constante de Michaelis (K_m), para la desulfuración de DBT alquilado fueron calculadas. Las relativas actividades de desulfuración de varios DBT alquilados son bajas en proporción al número total de carbonos de los grupos alquilo sustituidos. Los DBT alquilados con un total de seis carbonos en los grupos alquilo no son desulfurados. El tipo de veneno de los grupos alquilo sustituidos presentan un escaso efecto en la actividad de desulfuración [20]. La actividad en la desulfuración de cada DBT alquilado es reducida cuando se mezclan; este fenómeno es causado por la aparente inhabilitación competitiva de los substratos. Usando el modelo de la aparente inhabilitación competitiva se aclara el patrón de desulfuración para un

sistema de componentes múltiples que contienen DBT alquilados, este modelo también es adaptable a la desulfuración de gasóleo ligero (GOL) [20].

Lee et al.[21] estudió la desulfuración microbiana de DBT con sustituciones alquilo adyacentes al átomo de azufre, tal como 4,6-dietildibenzotiofeno (4,6-DEDBT), el cual es citado como un impedimento estérico con respecto al acceso a la mitad de azufre. Se obtuvieron aislamientos bacterianos los cuales eliminan selectivamente el azufre de DBT impedido 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 (HDEBF) es identificado como producto final [21].

Omori et al. [22] aisló el tipo SY1, referido como *Corynebacterium sp.* en base a la cualidad de utilizar DBT como la única fuente de azufre. El tipo SY1 puede utilizarse en un extenso rango de compuestos de azufre orgánicos e inorgánicos, tales como DBT sulfona, dimetil sulfona, dimetil sulfóxido, dimetil sulfuro, CS₂, FeS₂, e incluso azufre elemental. El tipo SY1 metaboliza al DBT en DBT-5-dióxido, DBT sulfona y 2-HBP, el cual es subsecuentemente nitrado para obtener por lo menos dos diferentes hidroxinitrobifenilos durante el cultivo [22]. Estos metabolitos fueron separados en una columna cromatográfica de sílica gel e identificados por UV, espectroscopia de masas (EM) y resonancia magnética nuclear (RMN), de acuerdo a estos resultados se propuso una nueva vía de degradación de DBT [22].

Varias revisiones dan una idea del progreso en los estudios de la desulfuración microbiana desde el punto de vista básico y práctico [5, 7, 23]. La eliminación biocatalítica de azufre de los combustibles tiene una fuerte aplicabilidad para la producción de gasolinas y diesel con bajos niveles de azufre. Los biocatalizadores microbianos pueden ser identificados por su capacidad de biotransformar compuestos de azufre contenidos en los combustibles, incluyendo asimismo la eliminación selectiva de azufre de compuestos DBT heterocíclicos para formar 2-HBP y compuestos similares. Ellos son biocatalizadores prometedores en la desulfuración microbiana de petróleo debido a que sin la asimilación del contenido de carbono, estos eliminan solamente azufre de los compuestos heterocíclicos los cuales son inmunes para la

desulfuración química convencional [23]. Varios diseños de procesos y bioreactores son probados para su uso con biocatalizadores, incluyendo la recombinación de biocatalizadores, para la eliminación de azufre en los combustibles y en los alimentadores de flujo en la refinería del petróleo [7]. Estudios genéticos moleculares y enzimológicos se encuentran en desarrollo 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 está dada a la vía 4S de *Rhodococcus* la cual puede eliminar azufre de DBT sustituidos y no sustituidos, incluyendo compuestos de azufre que impiden la catálisis química y que resisten la eliminación por hidrotratamientos suaves [7]. Ha sido probado que la desulfuración microbiana actúa en elevadas concentraciones de hidrocarburos, y los DBT más complicados son también desulfurados por los microorganismos [23].

Como es referido por McFarland et al. [7], 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 mediante genes de biodesulfuración, con la limitante de retirar los productos finales, y/o por la combinación pertinente de las características industriales y del medio ambiente con los progresos en el diseño de bioprocesos [7, 24]. 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 aumentar la especificidad del sustrato para atacar un extenso intervalo de compuestos heterocíclicos, los biocatalizadores pueden ser de un costo eficaz para lograr la producción de gasolinas con bajo contenido de azufre [7]. El reto estará en lograr 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 [7].

1.2. DESULFURACIÓN HOMOGÉNEA

La DSO a recibido mucha atención como una tecnología adicional para una desulfuración profunda de crudo ligero [25, 26]. Varios estudios en los procesos de DSO homogénea han sido reportados con el uso de diferentes agentes oxidantes, tal como peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en combinación con ácido acético [27, 28], H_2O_2 con ácido fórmico [29, 30], NO_2 [31], ozono [32] y ter-butil-hidroperóxido (TBHP) [33]. Los compuestos de azufre en crudo ligero son oxidados por medio de agentes oxidantes, bajo condiciones relativamente ligeras a 30-100°C y presión atmosférica, para obtener un aumento en las sulfonas correspondientes. [34, 35]. Estos compuestos altamente polarizados son removidos del petróleo por una subsiguiente extracción usando disolventes tales como el acetonitrilo, dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF), o por adsorción usando sílica gel y óxido de aluminio [36]. Con la combinación de los procesos el azufre contenido en los petróleos 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 Heimilch y Wallace [34], los cuales reportan que el DBT es oxidado para obtener el correspondiente sulfóxido, el cual es posteriormente oxidado a sulfona. Asimismo la velocidad de oxidación de DBT es acelerada con el incremento de la temperatura y exhibe una dependencia de primer orden en la concentración de DBT. El benzotiofeno (BT) en tetradecano es encontrado por un análisis de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC) el cual es oxidado por la reacción de oxidación con el agente oxidante a la correspondiente sulfona, la cual es removida 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 [36]. La desulfuración de BT y DBT en tetradecano es acelerada con el incremento de la temperatura de reacción, esto soportado en información disponible. 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 [34] respectivamente.

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

Como es reportado en la literatura correspondiente al proceso de DSO [27-30], es necesario remover las sulfonas remanentes en crudos ligeros seguido de la reacción con H_2O_2 y acetonitrilo. La técnica de extracción líquido-líquido usando agua-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 [36]. 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 [36].

Como se describió previamente [37], 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 petróleos 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 bipolar [36]. Asimismo, la reactividad de desulfuración para DBT y BT 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 [36].

Dentro de la DSO se encuentran aquellas reacciones químicas previamente asistidas por ultrasonido [38-42], Mei et al. reporta un proceso de desulfuración oxidativa catalítica denominada como **Desulfuración Oxidativa Asistida por Ultrasonido (DOAU)** [43, 44]. En donde, usando los oxidantes y catalizadores apropiados con la asistencia de irradiación de ultrasonido, compuestos como DBT con adición de bromuro de tetraoctilamonio, ácido fosfotúngstico (AFT) y H_2O_2 acuoso son emulsificados con 20 KHz de ultrasonido durante varios minutos a $75^\circ C$ [43], los resultados obtenidos 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 sonicación.

Para combustibles diesel que comprenden varios niveles de contenido de azufre y a través del uso de oxidación catalítica y ultrasonicación 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. Este simple acercamiento puede ser la base para obtener diesel con un contenido bajo de azufre.

Gunnerman [45] 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 (H_2O_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°C . La fase orgánica tiene como constituyente el combustible desulfurado el cual es realmente removible de la fase acuosa por simple decantación, teniendo como producto un combustible con menos de 15 ppm de azufre.

El agente de superficie activa mencionado anteriormente es un hidrocarburo alifático líquido de C_{15} - 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 tungstico, AFT, etc).

En este procedimiento 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°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 watts/cm^2 , con un tiempo de residencia es de 0.5 a 5 minutos.

Por otro lado, Yazu et al. [46] reportó 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 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 la fase del 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 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.

Otsuki et al. [47] investigó acerca de la oxidación de compuestos modelo de azufre (derivados del tiofeno (T), BT, y DBT), directamente encontrados en el gasóleo ligero (DE-GOL, S: 1.35 % peso) y gasóleo 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 sustituidos y DBT con altas densidades electrónicas pueden ser oxidados. Los compuestos de azufre DE-GOL y GOV aparentemente son oxidados a niveles detectables (c.a., 0.01% peso S) por análisis de cromatografía de gases (GC-FPD). 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 grandemente. El solvente más efectivo para remover los compuestos de azufre es DMF, sin embargo, el restablecimiento de crudo es bajo con DMF.

Otro tipo de DSO homogénea es la oxidación de DBT con H_2O_2 y ácido fórmico, la cual es reportada por Aída et al. [48-51]. 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 [52]. Los átomos de azufre en 2,5-dimetil tiofeno, 2-metil tiofeno 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. La remoción incompleta de compuestos de azufre, por lo tanto, no es atribuida a la oxidación insuficiente pero sí a la baja capacidad de extracción de los disolventes y bajas polaridades de sulfonas con altos pesos moleculares. Sin embargo, la remoción de azufre puede ser mejorada usando un disolvente con alta polaridad.

Aída patentó 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) del aceite mineral líquido obtenido del petróleo, carbón, entre otros [53]. 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 haciendo reaccionar varios compuestos de azufre con un sistema de oxidación de ácido fórmico/ H_2O_2 (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 [54] describe un proceso de desulfuración de combustibles tales como diesel y productos de petróleo similares para reducir su contenido de azufre a un intervalo 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%) en baja concentración, cerca de 0.5 a 4% peso, preferiblemente 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.

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 [55]. 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 [55], es pobre en sus capacidades 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 y DBT.

Adicionalmente, Kralik y Corcoran [56] patentaron un proceso para remover azufre de combustibles fósiles, tales como carbón, lignita y combustible, el cual incluye un tratamiento térmico con NO_2 disuelto, como agente oxidante, en tetracloruro de carbono (CCl_4) a temperatura y presión atmosférica, seguido de un lavado con solución básica diluida de compuestos básicos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos Na_2CO_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 NaSO_4).

Asimismo, en el método de desulfuración por **fotooxidación** los hidrocarburos que contienen azufre son suspendidos en un disolvente acuoso-soluble e irradiados con luz UV o luz visible en un fotorreactor especialmente diseñado, la reacción fotoquímica es asistida por un fotosensibilizador, 9, 10-dicianoantraceno (DCA), provocando la oxidación de los compuestos de azufre. Los compuestos polares formados son rechazados por la fase no-polar del hidrocarburo y se concentran en el disolvente; se ha encontrado que el acetonitrilo es el disolvente más apropiado, debido a que proporciona una solubilidad relativamente alta de compuestos organoazufrados tanto iniciales (sin oxidar) como oxidados.

Después de la fotooxidación, se separa el disolvente del hidrocarburo como en la desulfuración extractiva. Además para incrementar el rendimiento del producto y economizar la eficiencia deben recuperarse los aromáticos y el fotosensibilizador del disolvente y 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 [57, 58]. 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 que pueden ser fácilmente integrados en la refinería y no requieren de equipo o condiciones especiales.

El proceso de fotooxidación muestra una alta selectividad para remover azufre de los crudos ligeros [12, 57], gasolina craqueada catalíticamente [59], y GOV [58]. El azufre contenido en aceite líquido comercial (ALC) puede ser reducido hasta 50 ppm aproximadamente [57],

mientras que para combustibles con alto contenido de aromáticos la eficiencia es ligeramente más baja [58].

Actualmente, el método de desulfuración por fotooxidación extractiva está bastante lejano de ser aplicado ampliamente en la industria, ya que existen problemas que deben ser resueltos para hacerlo técnica y económicamente factible. Sin embargo, la reacción fotoquímica con luz solar es interesante ya que es un producto prometedor: Si bien el DBT es estable contra la fotólisis directa [60, 61], la lenta fotooxidación ocurre en forma natural y simulada en el ambiente marino [60-63]. Patel et al. [62] observó la formación de compuestos de sulfóxidos con trazas de DBT, esto es C1-, C2- y C3-alquilhomólogos. Payne y Phillips [61], Berthou y Vignier [63] reportan que los DBT sulfóxidos y DBT sulfonas son formados por fotólisis de DBT. Andersson [64] más tarde reportó detalles acerca de la degradación fotoquímica y degradación de productos de DBT. De acuerdo con Berthou y Vignier [63] y Andersson [64], los DBT alquilados son más estables que los DBT no alquilados.

Varios grupos de investigación han demostrado recientemente la DSO de petróleo, entre los cuales Hirai et al. [12, 65-70] ha llevado a cabo una profunda desulfuración de gasóleo por fotooxidación de DBT. Ellos desarrollaron varios procesos incluyendo la fotooxidación en solución, seguida de una extracción líquido-líquido de los productos de oxidación. Meille et al. [71] y Shiraishi et al. [57, 72] usaron una reacción de transferencia de carga (oxidación) para desulfuración.

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 reducir el tiempo de tratamiento. Sin embargo la oxidación fotocatalítica, solamente se reporta por Abdel-Wahab et al. [73] para DBT usando 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 TiO_2 en acetonitrilo aireado. Asimismo, el grupo metileno en (IV) y (V), 9,10-dihidroantraceno y grupos metano activos en (VI) antraceno pueden ser oxidados a

carbonil con una alta producción bajo las mismas condiciones. El mecanismo de electrotransferencia en el cual un par de espacios es generado en la superficie de TiO_2 por iluminación, el que 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 TiO_2 (anatasa), la mezcla es sonicada por ultrasonido por 15 minutos con agitación y fluido lento de 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 del 75% (de los cuales el 75% es sulfóxido y 21% sulfona).

Los resultados obtenidos por Abdel-Wahab et al. [73] mediante el procedimiento anteriormente descrito, revelan que la oxidación fotocatalítica de sulfuros heterocíclicos poli nucleares 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.

Por otro lado, los descubrimientos de Fujishima y Honda [74] cerca de los años 70 motivaron a numerosos esfuerzos e investigaciones minuciosas del entendimiento de la fotoelectroquímica de semiconductores [75-80], especialmente óxidos metálicos semiconductores tales como TiO_2 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 y Pt, de los cuales el TiO_2 fue el más usado [79-81]. El TiO_2 es un fotocatalizador superior debido a el gran poder de oxidación de sus espacios fotogenerados (larga banda de material hueco), la química inerte, su resistencia a la fotocorrosión y a las reacciones de descomposición, su bajo costo, disponibilidad y la no toxicidad de su adición [79]. Varios artículos y revisiones han escrito sobre el uso de la titania (TiO_2) como fotocatalizador [79-81].

Al establecer un sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ se ha observado que un decremento en la reacción puede ocurrir cuando 2 aceleradores de reacción son combinados. Nakamo [82] obtiene algo similar en el caso del estudio de decoloración del agua. Él reporta que el decremento en la actividad del TiO_2 ocurre cuando el H_2O_2 es adicionado al TiO_2 tipo anatasa. Envenenándose la superficie de la anatasa por efecto del H_2O_2 , causando probablemente un efecto adverso.

La alta eficiencia con H_2O_2 solamente se puede deber a la oxidación directa. Se confirmó que el DBT en una solución 3% de H_2O_2 -acetonitrilo alcanza un 42% de conversión bajo agitación por 8 h sin irradiación, por lo tanto el incremento en la velocidad de reacción para el sistema de anatasa comercial P25- H_2O_2 puede atribuirse a la oxidación directa por el H_2O_2 . En este caso la eficiencia de la oxidación directa por el H_2O_2 es abatida por la presencia del TiO_2 .

Con lo que se ha encontrado que el DBT es más estable que el DBT disustituido y que la velocidad de fotooxidación difiere dependiendo del tipo de TiO_2 . Si bien el TiO_2 P25 presentó una velocidad de fotooxidación más elevada, la conversión de DBT (menos del 40% después de 10 h de fotoirradiación) es inadecuada para la aplicación (e.g. desulfuración de crudos). Adicionando H_2O_2 al 3% en TiO_2 P25 o irradiando el sistema con ultrasonido la reacción de fotooxidación es acelerada. Sin embargo, estos métodos no son superiores a la fotooxidación usando H_2O_2 solamente en solución. Esto hace que la oxidación del grupo metilo de los DBT disustituidos pueda ocurrir solamente cuando el TiO_2 es usado y la adición del oxígeno al átomo de azufre en el anillo ocurre cuando es empleado el H_2O_2 .

Otsuki et al. [83] estudió la oxidación de DBT usando *t*-butil hipoclorito (*t*-BuOCL) en presencia de varios catalizadores. En un reactor para fluidos bajo presión ambiente 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene relativamente altas actividades. De la misma forma las actividades de los catalizadores de metales soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan las mismas actividades que el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Indicando esto que dicho soporte posee tal actividad por si mismo [83]. Otsuki, igualmente ha examinado 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.

Asimismo, Shiraishi y colaboradores [59, 71] investigaron la producción fotoquímica y el proceso de recuperar los bifenilos producidos por DSO de petróleos ligeros. Los DBT oxidados (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 convirtiéndolos exitosamente a sus correspondientes bifenilos por fotoirradiación a una longitud de onda $\lambda > 280$ nm usando altas temperaturas con una lámpara de Hg, bajo condiciones de atmósfera de nitrógeno y con temperatura. 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 dióxido de aluminio y su subsiguiente elusión con una mezcla diclorometano/*n*-hexano (20/80 v/v). La combinación de ambos procesos disminuye el contenido de azufre en crudos 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. [84-86] encontró que la DBT sulfona, cuando son disueltas en 2-propanol, son convertidas cuantitativamente en bifenilo por fotoirradiación a una longitud de onda de $\lambda > 300$ nm con lámpara de Xe.

Igualmente, Shiraishi et al. [12] 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 contiene azufre del crudo ligero al disolvente polar acuoso-soluble. Esto es seguido por una fotooxidación y foto descomposición de los compuestos que contiene azufre en el disolvente por irradiación UV, usando altas temperaturas y una lámpara de Hg. Las operaciones fueron llevadas a cabo bajo condiciones de temperatura y presión atmosféricas. El acetonitrilo ha sido encontrado como el disolvente polar más apropiado para este proceso.

Posteriormente Shiraishi et al. [67] reportó 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 crudos 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 crudo/ H_2O_2 y un sistema de extracción líquido-líquido fue investigada [67]. 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 ACL. 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 [67]; el análisis por medio de cromatografía de gases y el análisis difractoeléctrico (CG-ADE) mostraron que los BT en todas las cargas de ACL son más fáciles de desulfurar que los DBT. Los DBT altamente sustituidos en ACL, especialmente aquellos sustituidos en los carbonos 4-6, son difíciles de desulfurar mediante este método propuesto.

1.3. PROCESOS COMERCIALES DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA

Respecto a las tecnologías desarrolladas para los procesos de oxidación comerciales, por lo menos dos compañías son promotoras del uso de perácidos y una tercera utiliza ultrasonido para oxidar los compuestos de azufre y convertirlos en sulfonas. La conversión de azufre a sulfonas requiere de dos equivalentes de oxidante.

Por medio de estas tecnologías se pueden obtener combustibles con bajo contenido de azufre cambiando el punto de ebullición de los compuestos organoazufrados para posteriormente separarlos por extracción o adsorción, y por descomposición vía oxidación selectiva [87].

La tecnología de **Lyondell Chemical Company's** para el proceso de DSO emplea TBHP como oxidante, que es completamente soluble en el combustible, evitando la necesidad de utilizar los catalizadores ácidos orgánicos que son corrosivos. El combustible y el TBHP son co-alimentados sobre una cama fija de catalizador a temperaturas y presiones bajas, menos de 93°C y 100 psi; la oxidación tiene lugar en menos de 10 minutos con una conversión cuantitativa de tiofeno a sulfona, obteniendo como subproducto *t*-butil alcohol que se remueve fácilmente del combustible mediante un post-tratamiento. Este proceso tiene la capacidad para producir un diesel claro, descolorido y con menos de 10 ppm de azufre [88].

Petrostar Inc. recientemente anunció una tecnología de desulfuración que remueve el azufre del diesel usando una oxidación química [89], la cual se denomina como desulfuración por conversión/extracción (DCE) y nace en 1996 cuando esta compañía combina la conversión y la extracción para remover azufre del combustible [90, 91]. La desulfuración es acompañada en primera instancia por la formación de una emulsión de agua con diesel, donde el azufre es oxidado a sulfona usando ácido peroxiacético catalizado, seguida de una extracción líquido-líquido; la oxidación requiere de una cantidad estequiométrica del oxidante y se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas menores a 100°C. Con el átomo de oxígeno atacando al átomo de azufre, el azufre contenido en las moléculas del hidrocarburo las hace polares e hidrofílicas trasladándose así a la fase acuosa. En experimentos realizados a nivel laboratorio el diesel con 4200 ppm de azufre fue tratado hasta llegar a menos de 10 ppm de azufre [90].

Una manera de mejorar la factibilidad económica de esta tecnología es reduciendo el costo del oxidante. Asimismo, un disolvente combinado podría ser más conveniente que un disolvente individual, pero se requieren investigaciones adicionales para determinar la composición apropiada. 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.

Además, de forma semejante a la biodesulfuración, algunas sulfonas pueden ser convertidas a surfactantes los cuales podrían ser empleados por la industria del jabón a un precio económicamente deseable; las ganancias de las ventas de estos surfactantes podrían cubrir algunos de los costos de la DSO [92].

La EPA ha señalado otro proceso de oxidación química, el cual se encuentra en proceso de patentarlo [93], este proceso es similar al proceso de Petrostar Inc. excepto que se mantiene a la sulfona intacta, este proceso separa al átomo de azufre oxidado inmediatamente después de la reacción. El sulfato resultante es fácilmente separado del petróleo, mientras que este proceso no crea un subproducto de valor, probablemente usará un menor capital para realizar la separación de azufre que el proceso Petrostar [93].

La tecnología **UniPure** consiste también en la oxidación de compuestos de azufre aromáticos antes de que estos sean extraídos; este proceso difiere principalmente de la tecnología DCE de Petrostar Inc. en 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 bajo presión casi atmosférica y temperatura suave (hasta 120°C) con tiempos de residencia cortos (cerca de 5 minutos) [87]. Después de la separación del flujo acuoso y del 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 principal restricción de las tecnologías de desulfuración por conversión/extracción es la oxidación de los compuestos organoazufrados; sin embargo, la cinética de la reacción de oxidación puede ser perfeccionada empleando fotones o ultrasonido.

Por ejemplo, el proceso **SulphCo** impulsa una tecnología que aplica energía de ultrasonido para oxidar los compuestos de azufre en una emulsión de agua-combustible que contiene un catalizador de peróxido de hidrógeno. Análogo a los procesos DCE y UniPure, la tecnología SulphCo opera de 70-80°C bajo presiones atmosféricas, pero además el tiempo de residencia reportado para el reactor de ultrasonido es sólo de un 1 minuto.

Los autores afirman eficiencias de desulfuración para petróleo crudo y diesel cerca de 80 a 98% de remoción de azufre, respectivamente. Para el combustible 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 [94].

La primera unidad de desulfuración ultrasónica se instaló en la refinería de petróleo IPLM cerca de Génova en Italia, presentando una desulfuración del combustible 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, debido a que las patentes están pendientes y ya que aún se están perfeccionando algunas de sus fases, como la elucidación del mecanismo de las reacciones de oxidación bajo la excitación del ultrasonido, la optimización del disolvente y la composición del catalizador [94].

1.4. DESULFURACIÓN HETEROGÉNEA

La catálisis heterogénea se aplica a sistemas de reacción catalizados por un sólido en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes.

Los soportes de los catalizadores fueron empleados originalmente para dispersar el material catalíticamente activo. Se suponía que el soporte era inerte y que sus funciones se limitaban simplemente a portar el catalizador. La mayoría de los soportes retardan o evitan la sinterización del catalizador y por lo tanto alargan su vida útil. Algunos soportes no son inertes, en realidad forman parte vital del catalizador. El uso de catalizadores soportados se ha generalizado debido las ventajas que encierra, las cuales incluye entre otras: mayor estabilidad (particularmente 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 [95] y de sulfóxidos a sulfonas [96] 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. [97]. La oxidación estereoselectiva en fase líquida de tioéteres también es reportada por Iwamoto et al. [98] 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 la lixiviación del Ti [99].

Asimismo, 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 [100], Ti-ZSM-12 [101], TAPSO-5 [101] o silicatos de titanio mesoporosos Ti-MCM-41 [102] y Ti-SMH(sílica mesoporosa hexagonal) [103]. Así, la zeolita Ti-beta es mucho más activa que TS-1 para la oxidación de cíclicos y alcanos lineales largos o alcanos ramificados [104].

Las actividades catalíticas de muestras de TS-1 y Ti-beta fueron estudiadas por Hulea et al. [95] 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 [105]. 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 forma-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 [106] 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 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 moléculas tamizadas muestra que los materiales catalíticos de poro grande, tal como Ti-beta y Ti-SMH, son activos para la oxidación selectiva de derivados de T, BT y DBT a sus correspondientes sulfóxidos 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 inactivo en la oxidación de compuestos de azufre poli aromáticos 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 [107]. 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. [108] patenta 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 di-olefinas, 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 alúmino-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.

El proceso es llevado a cabo en la alimentación de naftas a temperaturas entre 38 y 70°C y presiones entre la atmosférica y 7000 Kpa, la temperatura preferente es de 149–204°C.

Un método para mejorar crudo que contiene contaminantes como ácido nafténico y azufre es protegido por Ohsol et al. [109], como primer paso el fluido de crudo es mezclado con óxidos metálicos alcalinotérreos (óxido de calcio, con bario o magnesio son viables alternativas) 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 adicionalmente incluir el paso de adicionar una cantidad efectiva de agua para desalinizar al crudo. Preferiblemente demulsificando, floculando y con agentes de complejación pueden ser adicionados.

La patente 3,341,448 es revelada por Ford [110] 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 de azufre orgánico 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 MoO₃, 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. [111] los cuales encontraron que la quimioselectividad y la eficiencia del H₂O₂ 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 Mo_8O_{23} .

Para sulfóxidos de Mo se consiguió la mejor eficiencia con Mo_8O_{23} , lo cual sugiere que los catalizadores eficientes son aquellos que poseen Mo en un estado de oxidación reducido y la alta eficiencia del H_2O_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 es claramente establecida pues se observó una tendencia inversa para la mezcla de óxidos Mo-Sb. Obteniendo que la adición de Sb a óxidos de molibdeno 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 Sb_2MoO_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 [112] 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 practicado antes o después de HDS.

En el primer paso, el hidrocarburo líquido fluye para ser tratado con un agente oxidante. La oxidación es realizada a una temperatura de 40 a 120°C y una presión absoluta entre 0.5 y 15 atmósferas. Algunos agentes oxidantes apropiados son alquil hidroperóxidos (e.g. TBHP), peróxidos (e.g. H_2O_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, moléculas tamizadas 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 H₂, CO u otra. Estas condiciones son más suaves que las utilizadas en HDS. 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 [113] un proceso de reformación el cual incluye el contacto de azufre contenido en hidrocarburo por lo menos en una fase líquida, con un mínimo de manganeso el cual es soportado del 50-95% en alúmina mediante una solución acuosa que contiene una sal de Mn como MnCl o MnNO₃ 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, MnO₂, MnO₃. 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 [114] 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. [115].

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. [116] 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, +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 del 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 por H_2O_2 es realizada por Palomeque et al.[117] 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.

Asimismo, 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 (0.0-0.12 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. [118] reporta que la descomposición de H_2O_2 ocurre en acetonitrilo en ausencia de tioéter.

La descomposición 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. [117] 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 disolvente 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. [119] 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) [120], CF_3COOH [121], ácido fórmico [122] y recientemente titanio silicatos [106]. Cuando se usan nitrilos como disolventes, el H_2O_2 forma ácido peroxicarboximídico en presencia de una base sólida tales como las HT's. Schirmann et al. [123], menciona que la HT actúa como catalizador para formar especies aniónicas perhidroxil (HOO^-), los cuales realizan un ataque nucleofílico al nitrilo generando ácido peroxicarboximídico el cual es un intermediario que actúa como oxidante.

Kabe et al.[4] realizó la oxidación de DBT disuelto en decalina usando t-BuOCl en presencia de catalizadores de Al_2O_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 $50^\circ C$ y presión atmosférica, 2) La conversión de DBT decrece en el orden $\gamma-Al_2O_3 > TiO_2$ Dianion $> SiO_2 > ZnO \gg MgO$. Además, las actividades de los catalizadores a base de metales soportados en $\gamma-Al_2O_3$ fueron aproximadamente las mismas que la actividad del soporte $\gamma-Al_2O_3$. Estos resultados sugirieron que los sitios ácidos de los catalizadores actúan como sitios activos para la oxidación de DBT, y que la $\gamma-Al_2O_3$ 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 \gg aromáticos y parafinas.

Otros resultados obtenidos [4] muestran que la conversión de DBT se incrementa con el aumento de la cantidad de catalizador, sin embargo casi 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 termoestabilidad. Al mismo tiempo, la DBT sulfona generada por encima del catalizador puede cubrir los sitios activos de éste actuando como un veneno catalítico.

De la misma forma, la oxidación de compuestos de azufre en el queroseno también es llevada a cabo por Kabe et al. [124] 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 γ -Al₂O₃ 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-MDBT, y 4,6-DMDBT disueltos en decalina, también llevaron a cabo reacciones con el catalizador de Mo/Al₂O₃ 16% peso con TBHP. Los resultados indicaron que las reactividades de la oxidación de éstos compuestos de azufre disminuyeron en el orden DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT >> BT. La actividad de oxidación de cada compuesto de azufre aumentó con el incremento en la relación O/S hasta alcanzar una relación molar O/S de 3 y entonces mantenerse constante cuando está más allá de este valor. La adición de Co y Ni en el catalizador de Mo/Al₂O₃ conduce a una disminución significativa en la actividad de oxidación de DBT. El catalizador de Mo soportado en Al₂O₃ presentó la actividad catalítica más alta que los soportados en TiO₂ y SiO₂. 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, por lo tanto está en discusión el mecanismo de la oxidación.

1.4.1. Influencia del vanadio en la oxidación de compuestos

Los óxidos de vanadio soportados forman un grupo de catalizadores heterogéneos industrialmente importantes para la oxidación parcial de hidrocarburos, y además han sido usados ampliamente para la amoxidación de aromáticos y compuestos heteroaromáticos, deshidrogenación oxidativa de alcanos y en la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO con NH_3 . Muchas investigaciones han sido realizadas para entender la naturaleza de los sitios activos así como el papel jugado por el soporte (para favorecer la formación de ciertos sitios activos) de los catalizadores soportados [125]. También, la vanadia ha sido soportada en diferentes materiales dependiendo de la naturaleza de la reacción que será catalizada: en sílica para oxidar naftaleno [126], en titanía, principalmente anatasa, para oxidar *o*-xileno [127], o en alúmina para oxidar benceno [128], además, otros compuestos que contienen vanadatos son empleados para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno [129].

Estos catalizadores generalmente son obtenidos por impregnación del soporte con soluciones inorgánicas o acuosas que contienen una sal de vanadio precursora tal como NH_4VO_3 o VOCl_3 . Previamente se ha reportado la preparación de los sistemas $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ [130, 131] y $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ [132] usando la impregnación convencional y métodos de reacción gas-sólido, así como fusión de vanadia en el soporte.

Como algunos otros grupos de investigación, Rives et al. [132] concluyó que la reactividad de las especies de vanadia con el soporte depende de la naturaleza del soporte, del punto de vista químico (superficies básicas o ácidas) y también de la fase cristalográfica del soporte (por ejemplo, rutilo o anatasa).

Las monocapas de óxidos de vanadio (VO_x) son particularmente estables en TiO_2 y Al_2O_3 , pero no son fácilmente formadas en SiO_2 en donde ocurre una agregación de V_2O_5 . Las especies V_2O_5 en la monocapa son efectivos catalizadores para la oxidación de *o*-xileno a anhídrido ftálico, para la amoxidación de aromáticos y para la reducción selectiva de óxido nítrico por amonía. Enseguida se presentan algunas investigaciones realizadas acerca del catalizadores de vanadio soportado en Al_2O_3 .

Akbas y colaboradores [133], investigaron los sitios ácidos de Brönsted and Lewis de los catalizadores de $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ (preparados por el método grafting o adsorción de las especies que contienen el elemento activo que se encuentran en solución por los grupos hidroxil en la superficie del soporte) por adsorción de piridina usando técnicas espectroscópicas de IR. Concluyendo que cuando incrementa el componente activo V_2O_5 en la composición de los catalizadores el material de soporte $\gamma-Al_2O_3$ es cubierto por una monocapa de V_2O_5 y, cuando la cantidad de componente activo está por encima de 11.8% p, el material de soporte es cubierto como multicapas. Se ha concluido también que después de la adsorción de piridina, el número de sitios ácidos de Lewis del catalizador $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ disminuye con el incremento en el contenido de V_2O_5 , mientras que el número de sitios ácidos de Brönsted se incrementa y alcanza un máximo para el catalizador con 11.8% p de V_2O_5 .

Chery y Kishan [134] reportan la caracterización de catalizadores de óxido de vanadio soportado en γ -alúmina usando varias técnicas espectroscópicas. Los resultados de difracción de rayos X sólo muestran la presencia de picos de γ -alúmina debajo de 11.9% de V_2O_5 y aparece vanadia cristalina a altas concentraciones, Por otro lado, mencionan que los resultados de RMN sugieren la presencia de dos tipos de especies de vanadia en alúmina; el primer tipo de complejo existe arriba de 3-5% V_2O_5 y puede ser atribuido tentativamente a la superficie deformada de las estructuras vanadio-oxígeno rodeada por átomos de oxígeno tetraédricos distorsionados; en tanto que, un incremento de la cantidad de vanadia (5-15% de V_2O_5) en la superficie conduce a la formación de conglomerados superficiales vanadio-oxígeno con diferentes estructuras altamente distorsionadas del de V_2O_5 y, más allá del 15% de V_2O_5 lleva a la formación de la fase vanadia cristalina.

Ha sido reportado que catalizadores de V_2O_5 soportado en TiO_2 y Al_2O_3 son capaces de catalizar la oxidación selectiva de 1-buteno, 1,3-butadieno, furano y benceno a anhídrido maléico, cuando el soporte es TiO_2 , la actividad y selectividad varían con respecto a aquellas observadas con V_2O_5 puro. La actividad y selectividad de los catalizadores de VO_x/TiO_2 para la oxidación de butadieno a anhídrido maléico incrementa con el aumento en el contenido de vanadio hasta un 10% peso de V_2O_5 . El *n*-butano no es selectivamente oxidado a anhídrido

maléico por VO_x/TiO_2 , pero cuando la cantidad de vanadio depositada excede la cantidad de la monocapa, se obtienen bajas producciones de ácido acético.

Los catalizadores usados en la amoxidación de hidrocarburos aromáticos son usualmente promovidos y soportados por óxidos de vanadio. Murakami et al. [135] usó V_2O_5 puro y $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la amoxidación de tolueno. El catalizador es bifuncional ya que el tolueno es adsorbido oxidativamente en el V_2O_5 y estabilizado como ion benzoato en la Al_2O_3 y el cual subsecuentemente reacciona con amoníaco para dar benzonitrilo. Los óxidos de vanadio sin soportar son activos para la amoxidación de 3-picolina, con una secuencia de actividad de V_6O_{13} , $\text{VO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{V}_2\text{O}_9$. Los VO_x/TiO_2 y VO_x/SnO_2 son catalizadores efectivos para esta reacción y las especies de monocapas de VO_x en la anatasa parecen ser una de las más activas.

La oxidación selectiva de metanol a formaldehído ha sido muy estudiada. La producción industrial fue inicialmente basada en catalizadores de plata pero posteriormente es reportada la correlación entre la actividad para la formación de formaldehído y la acidez de catalizadores que contienen V_2O_5 donde se encontraron altas selectividades hacia formaldehído, mayores a 90%, con catalizadores de VO_x/SiO_2 y VO_x/SnO_2 .

Los óxidos vanadio-titanio constituyen un ya conocido sistema catalítico para las reacciones de oxidación selectiva. El sobresaliente comportamiento catalítico de la vanadia soportada en titanía en comparación con otros óxidos tales como SiO_2 o Al_2O_3 , se atribuye a la fuerte interacción que existe entre la fase activa y el soporte.

Algunos estudios recientes han mostrado que el V_2O_5 soportado en TiO_2 es un catalizador superior para una variedad de reacciones de oxidación de hidrocarburos. [136, 137]. El TiO_2 modifica las propiedades del V_2O_5 formando una monocapa de especies de vanadia superficiales coordinada con el soporte TiO_2 . La superficie vanadia es el sitio activo para algunas de estas reacciones de oxidación de hidrocarburos debido a que la superficie vanadia es más activa y selectiva que el V_2O_5 cristalino [138].

Con el fin de comprender mejor la diferencia entre la interacción de V_2O_5 con TiO_2 (anatasa) y TiO_2 (rutilo), *Saleh* et al. [139] examinó el desempeño catalítico de las muestras 7% V_2O_5/TiO_2 (anatasa y rutilo) para la oxidación de *o*-xileno a anhídrido ftálico, obteniendo que la selectividad para anhídrido ftálico de la muestra de V_2O_5/TiO_2 (anatasa) es superior a la del V_2O_5/TiO_2 (rutilo), lo que coincide con lo anteriormente encontrado en la literatura. Concluyen que las diferentes selectividades para estos catalizadores están relacionadas con las interacciones V_2O_5/TiO_2 , teniendo que la débil interacción V_2O_5/TiO_2 (rutilo) corresponde a su baja selectividad y las fuertes interacciones V_2O_5/TiO_2 (anatasa) corresponde a una alta selectividad [139]. Los resultados muestran que las propiedades catalíticas de la fase vanadia-soportada son remarcablemente influenciadas por la naturaleza de los soportes titania además la presencia de impurezas superficiales pueden modificar la interacción vanadia-titania.

El mecanismo de promoción de los catalizadores de óxido de vanadio (V) por óxido de titanio (IV) (anatasa, bruquita y rutilo) ha sido investigado por *Cole, Cullis y Hucknall* [140]. Encontrando que con mezclas binarias de óxido de vanadio (V) y anatasa o bruquita, existe una transformación de fase gradual de ambas modificaciones de dióxido de titanio a rutilo. En el caso de bruquita, un cambio de fase inicial a anatasa es seguido por un posterior cambio de fase a rutilo. Ellos reportan que en los tres sistemas, 10-15% mol V_2O_5 representa la concentración óptima para la oxidación de *o*-xileno a alta temperatura entre los componentes; esta composición coincide con la máxima actividad catalítica de tales mezclas. Estudios de otras propiedades de los sistemas indican que, durante este proceso, iones V^{4+} son incorporados dentro del rutilo y son subsecuentemente estabilizados. Los resultados obtenidos, junto con otras consideraciones, sugieren que en esta composición, es el contacto máximo entre dos tipos de óxido particular, a tal grado que el área superficial efectiva del V_2O_5 es incrementada. Si bien esto parece ser el principal papel del TiO_2 , la titania también debilita el enlace $V=O$ en vanadia, proporcionando así una acción promotora adicional.

Durante las décadas pasadas la química de los peroxocomplejos de vanadio ha atraído la atención debido a sus posibles aplicaciones como catalizadores para la oxidación de varios compuestos orgánicos. Los peroxocomplejos de vanadio son solubles tanto en disolventes

orgánicos polares como en agua, teniendo así la posibilidad de usar estos catalizadores en sistemas bifásicos.

Anisimov et al. [141] investigó la oxidación de tioles y sulfuros por H_2O_2 en sistemas bifásicos usando conceptos combinados de transferencia de fase y catálisis por complejos metálicos de V, W y Mo, encontrando que los peroxocomplejos de vanadio presentan una gran selectividad en la oxidación de sulfuros por H_2O_2 donde sólo se producen sulfóxidos y no se forman sulfonas.

Los peroxocomplejos de vanadio muestran ser catalizadores apropiados para la DSO del diesel debido a su alta actividad y selectividad en la oxidación de compuestos orgánicos de azufre y, el sistema bifásico muestra ser un buen procedimiento debido a lo simple de la técnica de oxidación para la fase de hidrocarburo [142]. Para probar la actividad catalítica de los peroxocomplejos de vanadio en la desulfuración, Asimov utilizó un diesel (fracción 180-350°C) con una cantidad total de azufre de 0.86% obteniendo que, después del proceso, ésta se reduce a 0.2%. Estos resultados van de acuerdo con los requerimientos de las legislaciones rusas concernientes a la cantidad total de azufre en el diesel. Además para demostrar la reciclabilidad de los catalizadores de vanadio, se empleó varias veces la fase acuosa con compuestos de vanadio y se adicionó una porción de H_2O_2 después de cada experimento de oxidación, teniendo que después de cuatro ciclos, la cantidad de azufre detectada en el diesel está dentro de 0.22% [141].

Por otro lado, diferentes investigaciones han reportado que las moléculas tamizadas de vanadosilicatos (que contienen especies de V altamente dispersadas en la estructura de la sílica) catalizan la oxidación de aromáticos, alquenos, olefinas y alquilsulfuros más efectivamente que los titanossilicatos [143-146].

Un proceso de DSO para crudo ligero ha sido investigado por Shiraishi et al. [147] usando moléculas tamizadas de vanadosilicatos como catalizador y H_2O_2 como agente oxidante. Las actividades catalíticas para tres especies de vanadosilicatos, que tienen diferentes estructuras y distribuciones del tamaño de poro, fueron comparados con su correspondiente titanossilicato.

La oxidación de DBT y BT en acetonitrilo es catalizada más efectivamente por vanadosilicatos que por titanosilicatos, donde los vanadosilicatos mesoporosos muestran una alta actividad. Los vanadosilicatos también aceleran la desulfuración del actual crudo ligero en un sistema de dos fases crudo/acetonitrilo: el contenido de azufre del petróleo decrece de 425 ppm a menos de 50 ppm (nivel de desulfuración profunda). Durante el proceso, compuestos que contienen nitrógeno también son removidos del petróleo. Sin embargo, los vanadosilicatos, recuperados después de la reacción, no pueden ser reutilizados para tratamientos posteriores del petróleo. Esto se debe a que la actividad catalítica de los vanadosilicatos decrece significativamente durante la reacción, debido a la disolución de las especies de vanadio que se encuentran en la estructura de la sílica en la solución de acetonitrilo.

REFERENCIAS

- [1] US EPA, Diesel Fuel Quality: Advance Notice of Proposed Rulemaking, EPA420-F-99-011, Office of Mobile Sources, May 1999.
- [2] Dishman K.L, Doolian P. K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 4631.
- [3] British Patent 713,740 (8/18/1954).
- [4] S. Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi*, 44(1) (2001) 18-24.
- [5] D.J. Monticello, *Chemtech*, 28(7) (1998) 38-45.
- [6] E.A. Lange, Q. Lin, *Chemistry of Diesel Fuels*, 9 (2000).
- [7] B.L. McFarland, D.J. Boron, W. Deever, J.A. Meyer, A.R. Johnson, R.M. Atlas, *Crit. Rev. Microbiol.*, 24(2) (1998) 99-147.
- [8] EPA-Diesel RIA, Regulatory impact Analysis: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements, United States Environmental Protection Agency, Air and Radiation, EPA420-R-00-026, December 2000.
- [9] R.I. Irvine, US Patent 5,730,860 (1998)
- [10] A. Milenkovic, E. Schulz, V. Meille, D. Loffreda, M. Forissier, M. Vrinat, P. Sautet, M. Lemaire, *Energy Fuels*, 13(4) (1999) 881-887.
- [11] T. Aida, D. Yamamoto, M. Iwata, K. Sakata, *Rev. Heteroatom Chem.*, 22 (2000) 241-256.
- [12] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(1) (1998) 203-211.
- [13] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 32(1) (1999) 158-161.
- [14] D. Chapados, Proceedings of the Paper Presented at the 2000 NPRA Annual Meeting, San Antonio, 2000.
- [15] J.R. Gallagher, E.S. Olson, D.C. Stanley, *FEMS Microbiol. Lett.*, 107(1) (1993) 31-36.
- [16] S.A. Denome, C. Oldfield, L.J. Nash, K.D. Young, *J. Bacteriol.*, 176(21) (1994) 6707-6716.
- [17] C.S. Piddington, B.R. Kovacevich, J. Rabosek, *Appl. Environ. Microbiol.*, 61(2) (1995) 468-475.

- [18] K.A. Gray, O.S. Pogrebinsky, G.T. Mrachko, L. Xi, D.J. Monticello, C.H. Squires, *Nat. Biotechnol.*, 14(13) (1996) 1705-1709.
- [19] Y. Izumi, T. Ohshiro, H. Ogino, Y. Hine, M. Shima, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60(1) (1994) 223-226.
- [20] M. Kobayashi, K. Horiuchi, O. Yoshikawa, K. Hirasawa, Y. Ishii, K. Fujimo, H. Sugiyama, K. Maruhashi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 65(2) (2001) 298-304.
- [21] M.K. Lee, J.D. Senius, M.J. Grossman, *Appl. Environ. Microbiol.*, 61(12) (1995) 4362-4366.
- [22] T. Omori, L. Monna, Y. Saiki, T. Kodama, *Appl. Environ. Microbiol.*, 58(3) (1992) 911-915.
- [23] T. Ohshiro, Y. Izumi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 63(1) (1999) 1-9.
- [24] B.L. McFarland, *Curr. Opin. Microbiol.*, 2(3) (1999) 257-264.
- [25] A. Attar, W.H. Corcoran, *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17 (1978) 102.
- [26] G.E., Dolbear, E.R. Skov, *Prepr.-Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 45 (2000) 375.
- [27] F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas, *Technology*, 42 (1995) 35.
- [28] T. Aida, D. Yamamoto, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 39 (1994) 623.
- [29] T. Aida, D. Yamamoto, K. Sakata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 18A (1994) 391.
- [30] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 1232.
- [31] P.S. Tam, J.R. Kittrel, J.W. Eldridge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 321.
- [32] S. Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi*, 42 (1999) 315.
- [33] T.A. Koch, K.R. Krause, L.E. Manzer, M. Mehdizadhe, J.M. Odom, S.K. Sengupta, *J. Chem.*, 20, (1996) 163-173.
- [34] B.N. Heimilch, T.J. Wallace, *Tetrahedron*, 51 (1995) 12363.
- [35] H. Gilman, D.L. Esmay, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2021.
- [36] Y. Shiraishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasa, *Ind. Gem Chem. Res.*, 41 (2002) 4362-4375.
- [37] Y. Shiraishi, H. Hara, T. Hirai, I. Komasa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 1589-1595.
- [38] S-P Tu, T.F. Yen, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 1168-1175.
- [39] S-P Tu, D. Kim, T.F. Yen, *J. Environ. Engng. Sci.*, 1 (2002) 237-246.

- [40] J-R Lin, T.F. Yen, *Energy & Fuels*, 7 (1993) 111-118.
- [41] K.M. Sadeghi, M-A Sadeghi, T.F. Yen, *Energy & Fuels*, 4 (1990) 604-608.
- [42] 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.
- [43] H. Mei, B.W. Mei, T.F. Yen, *Fuel*, 82 (2003) 405-414.
- [44] T.F. Yen, H. Mei, S. H-M Lu, US, Patent 6,402,939 B1 (06,11,2002).
- [45] R.W. Gunnerman, US Patent 6,500,219 B1 (12,31,2002).
- [46] K. Yazu, Y. Yamamoto, T. Furuya, K. Miki, K. Ukegawa, *Energy & Fuels*, 15 (2001) 1535-1536. (Communications)
- [47] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels*, 14 (2000), 1232-1239.
- [48] T. Aida, *Catalysts & Catalysis*, 37(3) (1995) 243.
- [49] T. Aida, D. Yamamoto, K. Sakata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 18^a (1993) 391.
- [50] T. Aida, D. Yamamoto, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 39(2) (1994) 623.
- [51] T. Aida, I. Funakoshi, JP Patent 197 035, (1995).
- [52] J. F. Ford, V. O. Young, *Prepr. Div. Petro. Chem. Am. Chem. Soc.*, 10(2) (1965) C-111.
- [53] T. Aida, Koubukuro, Itzuka-shi, Fukuoka-Ken, European Patent 0 565 324 A1 (13,10,1993).
- [54] A.S. Rappas, US Patent 6,402,940 B1 (11,6,2002).
- [55] D. Alexander, J. Noble, US Patent 2,749,284 (06,5,1956).
- [56] J.G. Kralik, W.H. Corcoran, US Patent 4,492,588 (01,8,1985).
- [57] Y. Shiraishi, Y. Taki, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Engng. Chem. Res.*, 38 (1999) 3310-3318.
- [58] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Engng. Chem. Res.*, 40 (2001) 293.
- [59] Y. Shiraishi, Y. Taki, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Engng. Chem. Res.*, 38 (1999) 4538.
- [60] T. Mill, W.R. Mabey, B.Y. Lan, A. Bareze, *Chemosphere*, 10 (1981) 1281-1290.
- [61] J.R. Payne, C.R. Phillips, *Environ. Sci. Technol.*, 19 (1985) 569-579.
- [62] J.R. Patel, E.B. Overton, J.L. Laseter, *Chemosphere*, 8 (1979) 557-561.
- [63] F. Berthou, V. Vignier, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 27 (1986) 81-96.
- [64] J.T. Andersson, *Chemosphere*, 27 (1993) 2097-2102.
- [65] T. Hirai, K. Ogawa, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 25 (1996) 586-589.

- [66] T. Hirai, Y. Shiraishi, K. Ogawa, I. Kosawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1997) 530-533.
- [67] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 32(1) (1999) 158-161.
- [68] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, 6 (1999) 137-143.
- [69] Y. Shiraishi, H. Hara, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 1589-1595.
- [70] Y. Shiraishi, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 3300-3309.
- [71] V. Meille, E. Schulz, M. Virinat, M. Lemaire, *Chem. Commun.*, (1998) 2601-2602.
- [72] Y. Shiraishi, Y. Taki, H. Hara, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1998) 2601-2602.
- [73] Aboel-Magd A. Abdel-Wahab, Abd El-Aal, M. Gaber, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 114 (1998) 213-218.
- [74] A. Fujihama, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [75] A.J. Bard, *J. Photochem.*, 10 (1979) 50.
- [76] A.J. Bard, *Science*, 207 (1980) 139.
- [77] A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 172.
- [78] M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 314.
- [79] M. A. Fox, in: N. Serpone, E. Pelizzetti, (Eds.), *Photo Catalysis and Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, New York, (1990) 421.
- [80] P.V. Kamat, in: J. Mayer (Ed.), *Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials*, Progress in Organic Chemistry Series, Wiley, New York, 44 (1996) 273.
- [81] S. S. Moon, K.O. Kada, S. Tabata, XI International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-11), (1996) 123.
- [82] H. Nakano, Proceedings of the 35th Annual Meeting of the Japan Society on W. Enviroment, (2001) 544.
- [83] S. Otsuki, T. Nonaka, W.H. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi*, 44(1) (1998) 203-211.
- [84] W.S. Jenks, L.M. Taylor, Y. Guo, Z. Wan, *Tetrahedron Lett.*, 35 (1994) 7155-7158.
- [85] W.S. Jenks, W. Lee, D. J. Shutters, *Phys. Chem.*, 98 (1994) 2282-2289.
- [86] D. D. Gregory, Z. Wan, W. S. Jenks, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 94-102.
- [87] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel*, 82 (2003) 607-631.
- [88] F.J. Liotta, Y.Z. Han, NPRA 2003 Annual Meeting, AM-03-23.

-
-
- [89] D. Chapados, NPRA 2000 Annual Meeting.
- [90] J.C Gentry, F.M. Lee, NPRA 2000 Annual Meeting, AM-00-35.
- [91] G.E Dolber, E.R. Skov, ACS Division of Petroleum Chemistry, ACS National Meeting, 2000, 7.
- [92] C. Song, X. Ma, Applied Catal. B: Environmental, 41 (2003) 207-238.
- [93] EPA-Diesel, Regulatory Impact Analysis: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements, United States Environmental Protection Agency, Air and Radiation, EPA420-R-00-026, December 2000.
- [94] J. Packham, Octane Week, 15, 01, 2001.
- [95] V. Hulea, P. Moreau, F. Di Renzo, J. Molecular Catalysis A: Chemical, 111 (1996) 325-332.
- [96] V. Hulea, P. Moreau, F. Di Renzo, Stud. Surf. Sci. Catal. A, 108 (1997) 361.
- [97] 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.
- [98] M. Iwamoto, Y. Tanaka, K. Hirosumi, N. Kita, Chem. Lett., (2001) 226.
- [99] L. Davies, P. McMorn, D. Bethell, P.C.B. Page, F. King, F.E. Hancock, G.J. Hutchings, Chem. Commun., (2000) 1807.
- [100] M.A. Cambor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, J. Chem. Soc. Chem Commun., (1992) 589.
- [101] A. Tuel, Zeolites, 15 (1995) 236.
- [102] A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, J. Chem. Soc. Chem Commun., (1984) 147.
- [103] P.T. Tanev, M. Chibwe, J. Pinnavaia, Nature, 368 (1994) 321.
- [104] A. Corma, M.A. Cambor, P. Esteve, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, J. Catal., 145 (1994) 151.
- [105] C.B. Khouw, C.B. Dartt, J.A. Labinger, M.E. Davis, J. Catal., 149 (1994) 195.
- [106] V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, J. Catal., 198 (2001) 179-186.
- [107] A. Rabion, F. Fajula, J.R. Bernard, V. Hulea, French Patent Appl., 99 16559 (1999).
- [108] N.A. Collins, J.C. Trewella, US Patent 5,599,441 (02,4,1997).
- [109] E.O. Ohsol, T.E. Gisellpie; J.W. Pinkerton, US Patent 5,985,137 (11,16,1999).
- [110] J.F. Ford, T. Rayne, D. Adlington, US Patent 3,341,448 (09,12,1967).

-
-
- [111] D.C. Radu, V. Câmpeanu, F. Bertinchamps, E.M. Gaigneaux, V.I. Pârvulescu, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 5-9.
- [112] J.A. Kocal, T.A. Brandvold, US Patent 6,368,495 B1 (04,9,2002).
- [113] T.J. Nelson, US Patent 4,329,220 (05,11,1982).
- [114] V.R. Choudhary, P.A. Chaudhari, V.S. Narkhede, *Catalysis Comunications*, 4 (2003) 171-175.
- [115] V.R. Choudhary, D.K. Dumbre, V.S. Narkhede, S.K. Jana, *Catal. Lett.*, 86 (2003) 229.
- [116] J.G. Verkade, T. Mohan, R.J. Angelici, US Patent 5,437,696 (08,1,1995).
- [117] J. Palomeque, J. Marc-Clacens, F. Figueras, *J. Catalysis*, 211 (2002) 103-108.
- [118] E. Dumitriu, C. Guimon. A. Cordoneanu, S. Casenave, V. Hulea, C. Chelaru, H. Martinez, V. Hulea, *Catalysis Today*, 66 (2001) 529.
- [119] S. E. Bonde, D. Chapados, W. L. Gore, NPRA 2000 Meeting.
- [120] K. N. Brown, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 35, (1996) 7211.
- [121] 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.
- [122] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 1232.
- [123] J.P. Schirman, S.Y. Delavarenne, *Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry*, Edition et Documentation Industrielle, Paris, 1979.
- [124] D. Wuang, E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 91-99.
- [125] P.J. Gellings, G.C. Bond, G. Webb, *The Royal Society of Chemistry: London*, 7 (1985) 105.
- [126] D.W.B. Westerman, N.R. Foster, M.S. Wainwright, *Appl. Catal.*, 3 (1982) 151.
- [127] I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan, C.C. Chersich, *Appl. Catal.*, 15 (1985) 339.
- [128] J. Lucas, D. Vanderwell, K.C. Waugh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1 (1981) 77, 15; 1981 77, 31.
- [129] J. Hanuza, B. Jezowska-Trzebiatowska, W.J. Organowski, *Molec. Catal.*, 29 (1985) 109.
- [130] M. Del Arco, M.J. Holgado, C. Martín, V. Rives, *J. Catal.*, 19 (1986), 998.

-
- [131] C. Martín, V. Rives, *Adsorption Sci. Technol.*, 2 (1985) 241; *J. Colloid Interface Sci.*, 120 (1987) 469.
- [132] M. Del Arco, M.J. Holgado, C. Martín, V. Rives, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 (1987) 616.
- [133] A. Akbas, H. Mitzel, D. Hönicke, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 59 (1), (1996) 59-65.
- [134] K.V.R. Chery, G. Kishan, Catalysis Section, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad 500 007, India.
- [135] Y. Murakami, M. Inomata, K. Mori, T. Ui, Z. Suzuki, A. Miyamoto, Y. Hattori, *Preparation of Catalysts III*, Elsevier (1983) 531.
- [136] Y. Murakami, M. Inomata, A. Miyamoto, K. Mori, *Cong. Catal., Tokio*, Elsevier, (1981) 1344.
- [137] G.C. Bond, P. Konig, *J. Catal.*, 77 (1982) 309.
- [138] I.E. Wachs, S.S. Chan, C.C. Chersich, R.Y. Saleh, *Appl. Catal.*, 15 (1985) 339.
- [139] R.Y. Saleh, I.E. Wachs, S.S. Chan, C.C. Chersich, American Chemical Society, New York Meeting, (1986).
- [140] D.J. Cole, C. F. Cullis, D.J. Hucknall, Paper 5/2542. Received 30th December, 1975.
- [141] A.V. Anisimov, E.V. Fedorova, A.Z. Lesnugin, V.M. Senyavin, L.A. Aslanov, V.B. Rybakov, A.V. Tarakanova, *Catalysis Today*, 78 (2003) 319-325.
- [142] M.C. Jugmham, R.B. Warden, SAE Technical Paper Series, No. 870556.
- [143] W.C.E.A. Isabel, R.A. Sheldon, M. Wallao, U. Schuchardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 1144.
- [144] P. Ratnasamy, R. Kumar, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 97 (1995) 367.
- [145] N. N. Trukhan, A. Yu. Darevyankin, A.N. Shomakov, E.A. Paukshtis, O.A. Kholdeeva, V.N. Romannikov, *Microporous Mesoporous Mater.*, 603 (2001) 44-45.
- [146] P. Kumar, R. Kumar, B. Pandey, *Synlett*, (1995) 289.
- [147] Y. Shiraishi, T. Naito, T. Hirai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 6034-6039.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la forma de preparación de los soportes y los catalizadores utilizados en el presente trabajo, además se presenta la metodología de aplicación de las técnicas de caracterización empleadas y de la reacción de DSO realizada para llevar a cabo la evaluación catalítica.

2.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

2.1.1. Preparación del soporte TiO₂ tipo rutilo con clave (TiOR15B1)

Para sintetizar el soporte de TiO₂ fase rutilo se utilizó el método de precipitación reportado por Bokhimi, et al [1]. Este consiste en disolver cloruro de titanio (TiCl₃) (Fluka, al 15% en peso en ácido clorhídrico) en agua desionizada con agitación continua a temperatura y en contacto con oxígeno atmosférico durante 60 h, ajustando el pH a 1 con HCl. El precipitado blanco fue filtrado y secado a 100°C por 15 h.

2.1.2. Preparación del soporte TiO₂ tipo anatasa con clave (TiO₂AE)

Para obtener 100 g del soporte sólido, se pesaron 345.82 g de TiOSO₄•H₂SO₄•H₂O el cual se disolvió en agua bidestilada, 1800 mL aproximadamente, con agitación constante a temperatura ambiente hasta la disolución total; posteriormente, se agregó un volumen de 700 mL de hidróxido de amonio (NH₄OH) 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°C durante 8 h y calcinado a 350°C durante 4 h.

2.1.3. Preparación del soporte alúmina con clave (γ - Al_2O_3)

El soporte γ - Al_2O_3 utilizado fue una alúmina comercial del tipo bohemita la cual fue calcinada a 550°C durante 4 h, para obtener la gamma alúmina.

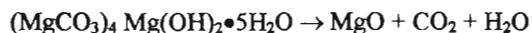


2.1.4. Soporte sílice con clave (SiO_2)

El soporte SiO_2 utilizado fue una sílice comercial (aerosil) tal y como se recibió.

2.1.5. Preparación del soporte magnesia con clave (MgO)

El soporte MgO utilizado fue obtenido a partir de una sal de carbonato hidróxido de magnesio pentahidratado (Aldrich, 99%) la cual fue calcinada a 500°C durante 4 h para eliminar el agua y los carbonatos, obteniendo MgO .



2.1.6. Preparación de los catalizadores de vanadio

Cada uno de los soportes obtenidos se impregnaron con vanadio mediante la técnica de mojado incipiente durante 4 h con agitación constante y a temperatura ambiente, posteriormente se eliminó el agua por evaporación a 70°C , se terminó de secar en una estufa a 120°C durante 8 h y finalmente se calcinó a 350°C por 4 h.

Se prepararon 3 g de catalizador de vanadio al 1%, 5%, 10% y 20% en peso soportado en TiO_2 tipo rutilo (TiOR15B1), tomando 68.9 mg, 344.4 mg, 688.9 mg y 1377.7 mg de NH_4VO_3 disueltos en NH_4OH . Una segunda serie de catalizadores de vanadio soportado en γ - Al_2O_3 se preparó tomando las mismas cantidades que en TiO_2 para obtener 5%, 10% y 20%, y 2755.5 mg de NH_4VO_3 para el catalizador al 40% en peso de vanadio en el soporte.

Los soportes TiO₂ tipo anatasa, SiO₂ y MgO sólo se impregnaron con la cantidad de NH₄VO₃, correspondiente al 10% en peso de vanadio, disuelto en NH₄OH. Todos los catalizadores al 10% también se calcinaron a 500°C.

Tabla 2-1. Tabla de catalizadores de vanadio preparados.

Soporte	Concentración de Vanadio (% peso)	Catalizador (clave)	T. de calcinación (°C)
TiO ₂ rutilo	1	1V/TiOR15B1-350	350
	5	5V/TiOR15B1-350	350
	10	10V/TiOR15B1-350	350
	10	10V/TiOR15B1-500	500
	20	20V/TiOR15B1-350	350
γ-Al ₂ O ₃	5	5V/γ-Al ₂ O ₃ -350	350
	10	10V/γ-Al ₂ O ₃ -350	350
	10	10V/γ-Al ₂ O ₃ -500	500
	20	20V/γ-Al ₂ O ₃ -350	350
	40	40V/γ-Al ₂ O ₃ -350	350
TiO ₂ anatasa	10	10V/TiO ₂ AE-350	350
	10	10V/TiO ₂ AE-500	500
SiO ₂	10	10V/SiO ₂ -350	350
	10	10V/SiO ₂ -500	500
MgO	10	10V/MgO-350	350
	10	10V/MgO-500	500

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La caracterización de los catalizadores comprendió; el análisis de las propiedades texturales de la muestra empleando la técnica de fisiorción de nitrógeno, el análisis estructural mediante difracción de rayos X (DRX) y el análisis térmico gravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD).

2.2.1. Propiedades texturales.

Es importante la caracterización del catalizador para conocer sus propiedades texturales como el área específica, la distribución del diámetro de poros y el volumen de poros. La fisiorción de nitrógeno 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 vanadio en los diferentes soportes con diferentes concentraciones metálicas, fueron determinados empleando la ecuación de BET, utilizando un aparato de fisiorción 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 esta investigación se utilizó la técnica de DRX para identificar fases cristalinas en los catalizadores de vanadio empleando un difractómetro de rayos X Siemens D5000 con radiación de $\text{Cu K}\alpha$, analizando la muestra a temperatura entre 2 y 80° con intervalo de 0.020° 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. Se obtiene la temperatura a la que una sustancia pierde peso, lo que 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°C bajo flujo de aire de 20 cm³/min. y con una velocidad de calentamiento de 10°C /min.

2.2.3.2. Análisis Térmico Diferencial (ADT)

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 y reacciones homogéneas en estado sólido de la muestra.

Las curvas de ATG 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 cm³/min. y con una velocidad de calentamiento de 10°C /min. usando α -Al₂O₃ como patrón.

2.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Para evaluar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores se realizó una reacción de desulfuración oxidativa utilizando una mezcla de compuestos de azufre como diesel sintético (DS), un agente oxidante (H_2O_2 <Fermont, 30%>) y un disolvente (acetonitrilo <Fermont, 99.9%, HPLC>, butirolactona <Aldrich, 99+%>, 2-etoxietanol <99%>) para extraer los compuestos de oxidación.

2.3.1. 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 9.6652 g de dibenzotiofeno (DBT <Aldrich, 95%>) correspondientes a 2062.5 ppm de azufre.

2.3.2. Reacción de desulfuración oxidativa

La reacción se realizó en un reactor de vidrio con enchaquetado para flujo de agua que mantiene la temperatura constante. Se colocaron 30 mL de DS (8062.5 ppm), 30 mL de disolvente, 3 mL de H_2O_2 y 100 mg de catalizador a una temperatura de 60°C con agitación constante durante 50 minutos.

Se probó el catalizador de 10%V/ γ - Al_2O_3 -350 con diferentes relaciones S/O (1:6 y 1:40), diferentes disolventes (acetonitrilo, butirolactona, 2-etoxietanol y agua) y a varias temperaturas de reacción (30, 45 y 60°C).

Se tomaron muestras de 1.5 mL de la fase correspondiente al DS a los 3, 5, 10, 20, 30, 50 y 75 minutos para monitorear el avance de la reacción, y a los 0, 0.5, 10, 20, 30, 50 y 75 minutos de la fase del disolvente para determinar el consumo de agente oxidante durante la oxidación.

2.3.2.1. Determinación del avance de reacción

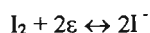
El avance de la reacción de oxidación se determinó por análisis cromatográfico de todos los componentes en un cromatógrafo de gases HP5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna capilar PONA de 50 m. A las condiciones de operación usadas, los productos 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.

Los análisis de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) se realizaron utilizando un cromatógrafo HPLC Waters provisto de una columna Envirosep PP de Phenomenex (125x4.6mm) con una fase móvil de acetonitrilo-agua (60-40 v/v), volumen de inyección de 20 μL 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.

2.3.3. 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 redox, 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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). 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 se puede conocer con exactitud haciendo uso de su acción sobre el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y con ayuda de un indicador de almidón el cual es el más empleado en yodometría 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentración conocida adicionando el indicador de almidón ya cerca del final de la reacción (solución amarillo pálido), teniendo la solución un cambio de color a azul intenso, se sigue titulado hasta el vire a incolora.

El gasto de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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.

REFERENCIAS:

- [1] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J.A. Toledo, F. Pedraza, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 1279-1287.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización y evaluación de los catalizadores, lo que permitirá correlacionar las propiedades texturales y estructurales con la actividad catalítica.

Los resultados de actividad de los catalizadores en la reacción de desulfuración oxidativa y su comportamiento al modificar algunas variables de la reacción son también presentados y discutidos en este capítulo.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.1.1. Propiedades texturales

3.1.1.1. Propiedades texturales de TiO₂ tipo rutilo (TiOR15B1)

Los resultados de la caracterización por fisiorción de nitrógeno del soporte TiO₂ tipo rutilo se presentan en la tabla 3-1.

Tabla 3-1. Propiedades texturales del soporte TiO₂ tipo rutilo a diferentes temperaturas.

Soporte	T. Tratamiento (°C)	Área Específica (m ² /g)	Volumen de Poro (cc/g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)	Diámetro de Poro Predominante (Å)
TiOR15B1	150*	146	0.31	84	192
	350*	68	0.34	186	272
	350	45	0.33	279	324
	650	23	0.20	201	518

* tratado a 350°C *insitu* en BET para des-gasificación y limpieza de la muestra seca a 150°C.

De acuerdo con la tabla 3-1, los resultados obtenidos para el área específica del soporte TiO_2 tipo rutilo muestran que la temperatura de calcinación tiene un efecto en el área específica del soporte, pues ésta disminuye de $146 \text{ m}^2/\text{g}$ para la temperatura de calcinación de 150°C^* a $23 \text{ m}^2/\text{g}$ para el soporte calcinado a 650°C .

En la fig. 3-1 se observa que las isothermas de adsorción/desorción del soporte TiO_2 tipo rutilo son relativamente estrechas y las líneas son casi verticales y paralelas para todas las preparaciones, por lo que son del tipo IVa, según la IUPAC [1]. Lo que significa que la forma de los poros no se modifica, y por lo tanto corresponden a capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos. Las isothermas de este tipo son características de sólidos mesoporosos.

Asimismo, la capacidad de adsorción (volumen máximo de gas adsorbido por el material) para las temperaturas de calcinación de 150° , 350° y 350°C es similar siendo aproximadamente de 212.0 cc/g mientras que la temperatura de 650°C disminuye a 125.2 cc/g .

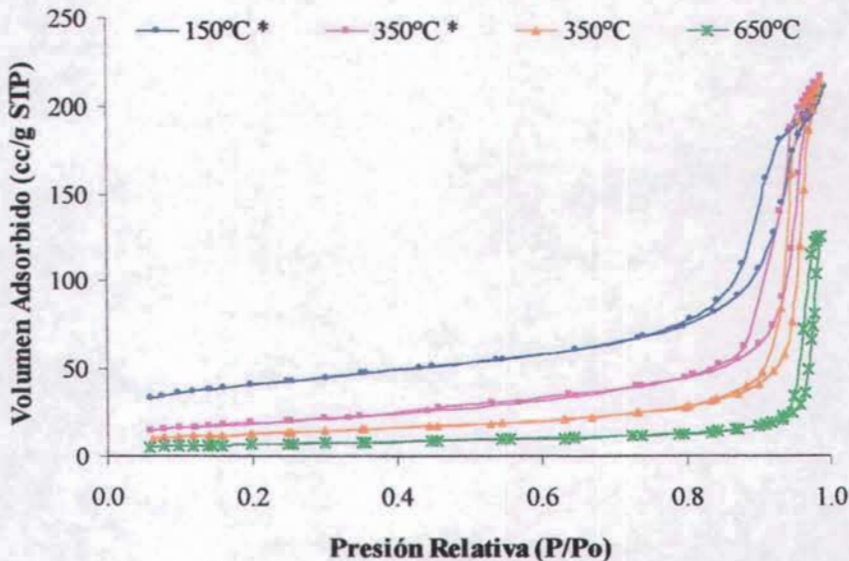


Fig. 3-1. Isothermas adsorción/desorción de N_2 a -196°C para TiOR15B1 (TiO_2 tipo rutilo) a diferentes temperaturas de calcinación. (*) tratado a 350°C *insitu* en BET para desgasificación y limpieza de la muestra seca a 150°C .

Como se observa en la tabla 3-1, el promedio del diámetro de poro aumenta de 84 Å para TiO₂ a 150°C* hasta 201 Å para el soporte calcinado a 650°C., respecto al volumen de poro se observa que el TiO₂ a 350°C de calcinación presenta el mayor volumen. De acuerdo con la fig. 3-2 la temperatura de calcinación afecta tanto el volumen como el diámetro de los poros, sin embargo la distribución de poro para todas las temperaturas de calcinación es unimodal.

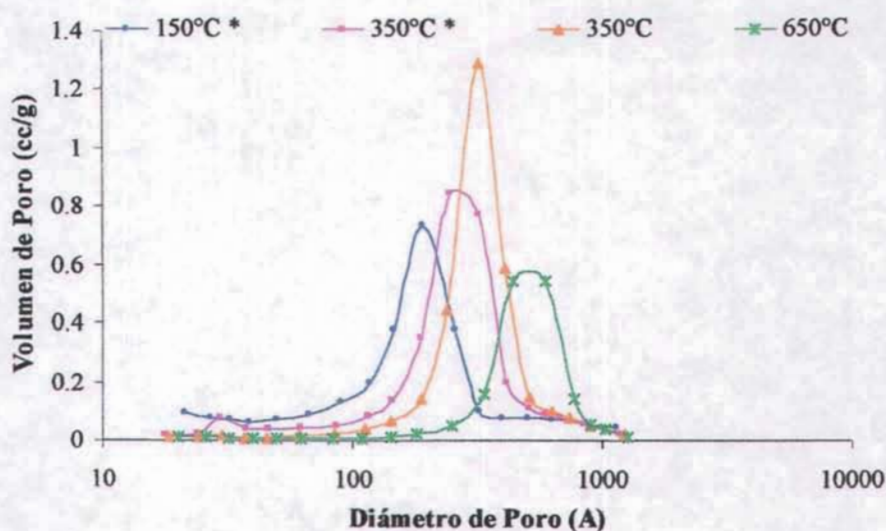


Fig. 3-2. Distribución de tamaño de poro para TiOR15B1 (TiO₂ tipo rutilo) a diferentes temperaturas de calcinación.

3.1.1.2. Propiedades texturales de los catalizadores de vanadio

3.1.1.2.1. Catalizadores V/TiOR15B1

En la tabla 3-2 se presentan los resultados de fisisorción de nitrógeno para la serie de catalizadores de vanadio soportado en TiO₂ tipo rutilo, donde se observa que el área específica del soporte aumenta al incrementar la concentración de vanadio, siendo la concentración de 20% V el único catalizador que no cumple con esta tendencia.

Tabla 3-2. Propiedades texturales de los catalizadores de vanadio soportado en TiO₂ tipo rutilo.

Catalizador	Área Específica (m ² /g)	Volumen de Poro (cc/g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)	Diámetro de Poro Predominante (Å)
Soporte TiOR15BI-350	45	0.33	279	324
1V/TiOR15BI-350	50	0.29	160	250/551
5V/TiOR15BI-350	69	0.32	151	254/560
10V/TiOR15BI-350	71	0.32	140	248/557
20V/TiOR15BI-350	61	0.28	145	260/564

De acuerdo con estudios previos la isoterma de TiO₂ tipo rutilo [1] es del tipo IVa con poros en forma de capilares

En la fig. 3-3 se observan las isotermas de los catalizadores de 1 a 20% V soportado TiO₂ tipo rutilo presentando la misma característica que el soporte TiO₂ sin vanadio, lo que significa que el vanadio no afecta la forma de la isoterma (Tabla 3), la cual es del tipo IVa [1], ni tampoco la forma de los poros que es de capilares tubulares abiertos por ambos extremos. Esto puede deberse a que el vanadio queda homogéneamente distribuido en el soporte, por lo tanto no hay

taponamiento de los poros ni modificación en su forma; sin embargo, si hay una disminución en el tamaño del poro.

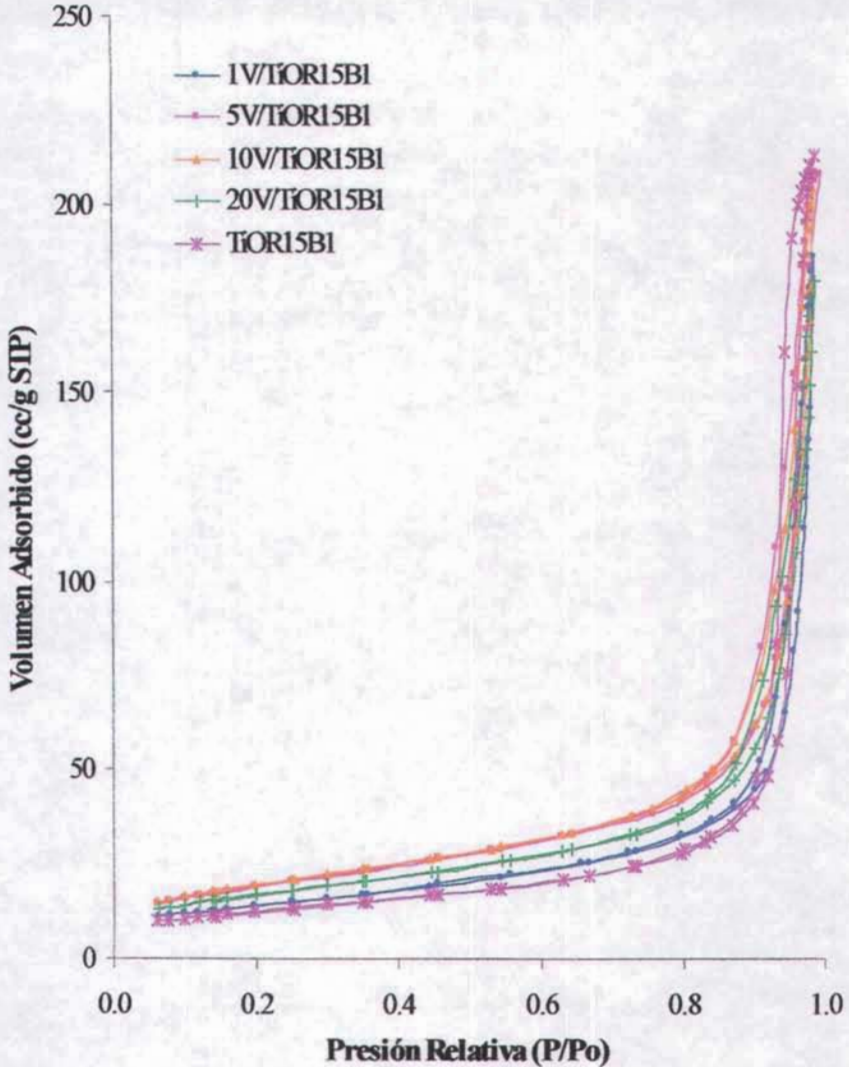


Fig. 3-3. Isotermas adsorción-desorción de N₂ a -196°C para TiOR15B1 (TiO₂ tipo rutilo) y los catalizadores V/TiOR15B1 calcinados a 350°C.

De acuerdo con los datos de la tabla 3-2, el promedio del diámetro de poro disminuye de 279 Å para el soporte TiO_2 tipo rutilo sin vanadio a 145 Å para el catalizador con una concentración de 20% V, teniendo que la distribución de poro es bimodal para los catalizadores de vanadio soportado en TiO_2 , es decir que los poros está distribuidos en un diámetro de 255 y de 560 Å de manera proporcional con un volumen de 0.40 cc/g aproximadamente; mientras que el TiO_2 sin vanadio muestra una distribución unimodal con un volumen de 1.30 cc/g y un diámetro de poro de 324 Å, como se observa en la fig. 3-4.

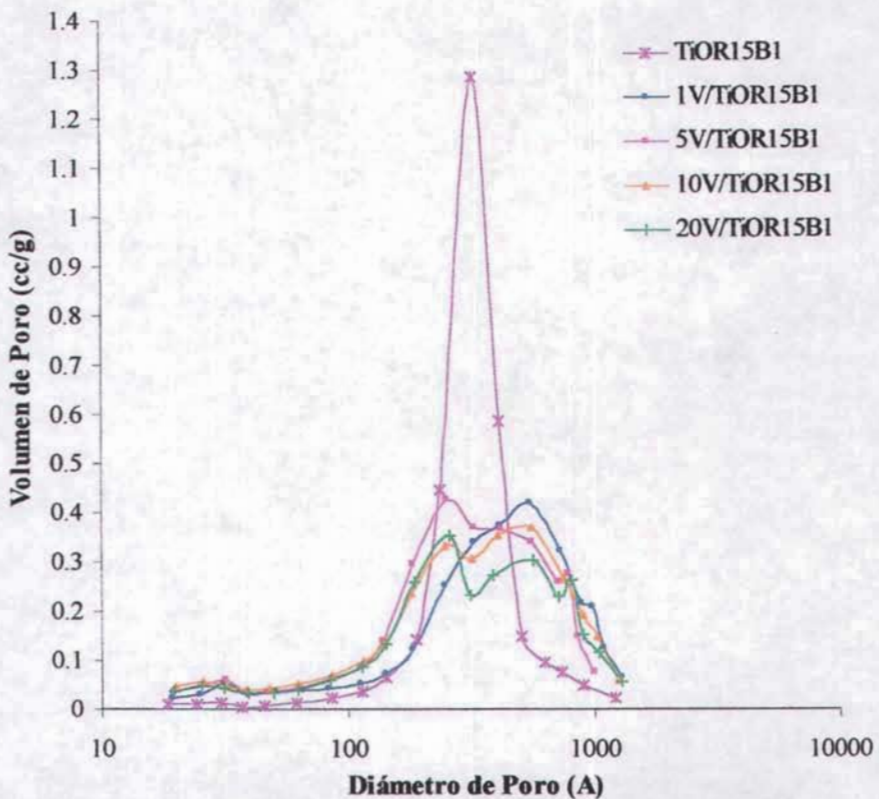


Fig. 3-4. Distribución de tamaño de poro para TiOR15B1 (TiO_2 tipo rutilo) y los catalizadores V/TiOR15B1 calcinados a 350°C.

3.1.1.2.2. Catalizadores V/ γ -Al₂O₃

En la tabla 3-3 se muestran los resultados obtenidos para el área específica de los catalizadores de vanadio soportado en γ -Al₂O₃ donde se observa que la presencia de vanadio tiene un efecto en el área específica del soporte, pues al incrementar la concentración de vanadio el área específica se ve disminuida al igual que el volumen de poro, lo cual puede deberse a un posible bloqueo de los poros por cristales de óxido de vanadio.

Tabla 3-3 . Propiedades texturales de los catalizadores de vanadio soportado en γ -Al₂O₃.

Catalizador	Área Específica (m ² /g)	Volumen de Poro (cc/g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)	Diámetro de Poro Predominante (Å)
Soporte γ -Al ₂ O ₃ *	188	0.59	125	116
5V/ γ -Al ₂ O ₃ -350	182	0.52	115	115
10V/ γ -Al ₂ O ₃ -350	168	0.48	115	115
20V/ γ -Al ₂ O ₃ -350	135	0.40	116	115

* obtenida de bohemita calcinada a 550°C.

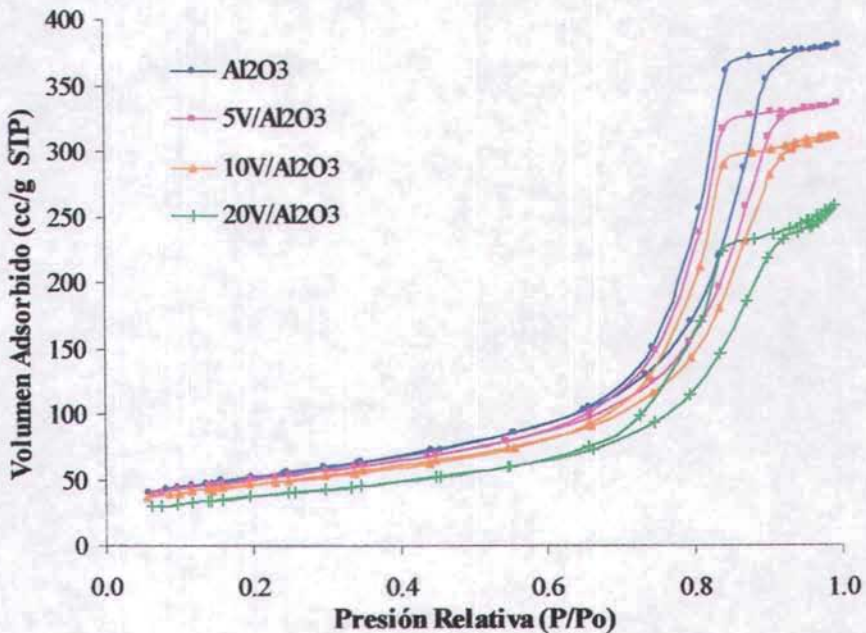


Fig. 3-5. Isotermas adsorción/desorción de N₂ a -196°C para γ -Al₂O₃ y los catalizadores V/ γ -Al₂O₃ calcinados a 350°C.

La forma de las isotermas de adsorción/desorción de los catalizadores de vanadio soportado en γ -Al₂O₃ que se observan en la fig. 3-5 es del tipo IVb según la IUPAC [1], la cual no cambia para las diferentes concentraciones de vanadio lo que quiere decir que se conserva la forma de los poros que es de bote de tinta con cuellos pequeños y estrechos. Sin embargo, el incremento de la concentración de vanadio disminuye la capacidad de adsorción de 380.45 cc/g para γ -Al₂O₃ sin vanadio hasta 258.43 cc/g para la concentración de 20% V, esto se presenta presumiblemente por que el vanadio se deposita en el interior de las cavidades del soporte.

De acuerdo con los datos de la tabla 3-3, el promedio del diámetro de poro disminuye de 125 Å para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 115Å para los catalizadores de 1 a 20% V, teniendo que la distribución de poro es unimodal tanto para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como para las diferentes concentraciones de vanadio en dicho soporte, como se observa en la fig. 3-6.

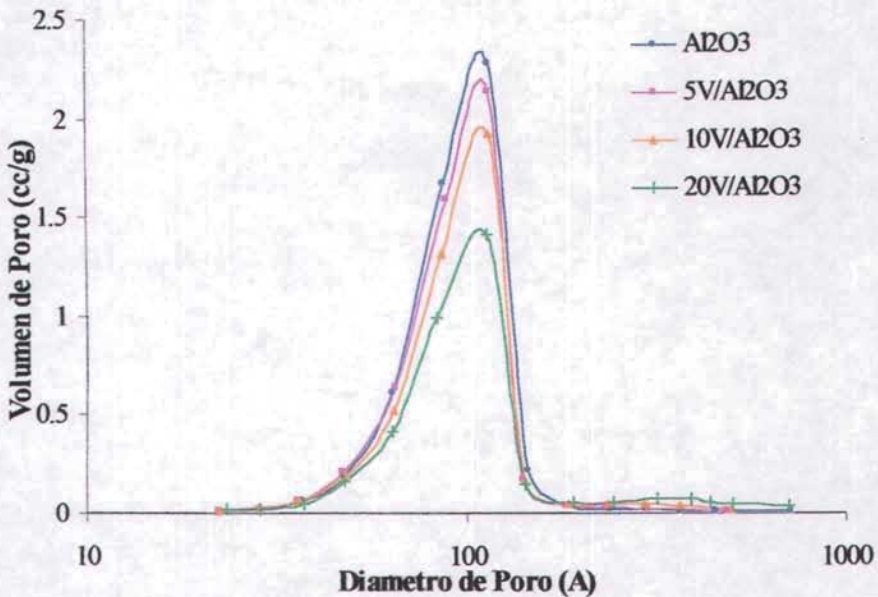


Fig. 3-6. Distribución de tamaño de poro para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los catalizadores V/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 350°C.

3.1.1.2.3. Catalizadores 10% V en diferentes soportes.

Como se muestra en la tabla 3-4 el área específica de los catalizadores al 10% V soportados en TiO_2 (tipo rutilo y anatasa) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye al calcinarlos a una temperatura mayor, de 350 a 500°C, mientras que para el catalizador 10% V en SiO_2 el aumento en la temperatura de calcinación no tiene efecto sobre el área específica debido a la estabilidad de este soporte. En el caso del soporte MgO el área aumenta de 31 a 109 m^2/g , lo que probablemente ocurre debido a que el MgO obtenido a partir de $(\text{MgCO}_3)_4(\text{MgOH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ a 350°C no se ha descompuesto completamente.

Tabla 3-4. Propiedades texturales de los catalizadores de 10% V en diferentes soportes.

Catalizador	Área Específica (m^2/g)	Volumen de Poro (cc/g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)	Diámetro de Poro Predominante (Å)
10V/TiOR15BI-350	71	0.32	140	
10V/TiOR15BI-500	29	0.13	128	450
10V/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -350	168	0.48	115	
10V/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -500	161	0.46	115	112
10V/ TiO_2 AE-350	60	0.07	43	
10V/ TiO_2 AE-500	21	0.09	138	354
10V/ SiO_2 -350	82	0.23	96	
10V/ SiO_2 -500	82	0.18	80	263/575
10V/MgO-350	31	0.12	131	
10V/MgO-500	109	0.22	76	31/65

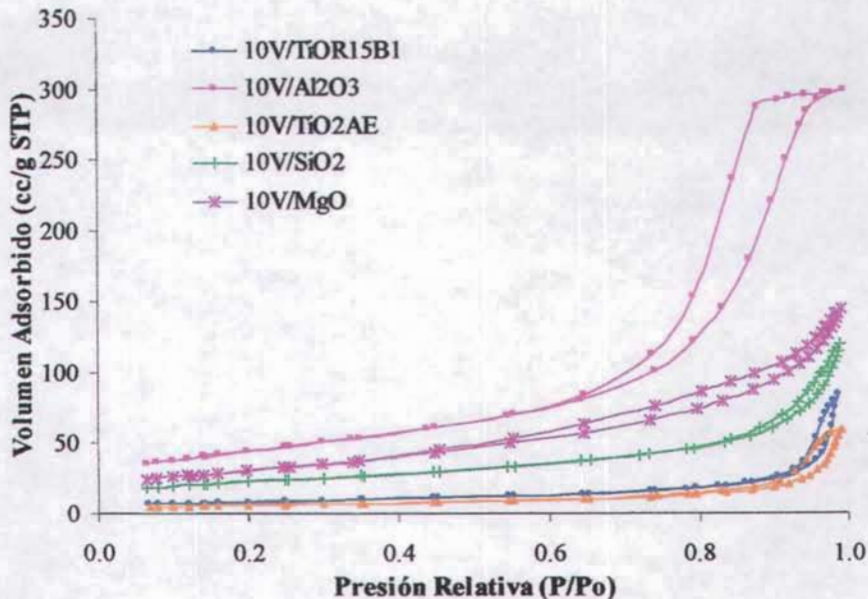


Fig. 3-7. Isotermas adsorción/desorción de N_2 a $-196^\circ C$ para los catalizadores de 10% V en diferentes soportes calcinados a $500^\circ C$.

En la fig. 3-7 se muestran las isotermas de adsorción/desorción para los catalizadores de 10% V en diferentes soportes donde se observa que, de acuerdo con la IUPAC [1], la isoterma de 10V/TiOR15B1 es del tipo IVa con poros en forma de capilares tubulares abiertos por ambos extremos, mientras que para los catalizadores 10V/ γ - Al_2O_3 y 10V/ TiO_2AE (anatasa) las isotermas son del tipo IVb con una forma de poro de bote de tinta con cuellos pequeños y estrechos. Las isotermas de los catalizadores 10V/ SiO_2 y 10V/ MgO corresponden a una clasificación IIb [1] la cual es característica de poros formados por dos láminas paralelas.

La naturaleza del soporte utilizado disminuye la capacidad de adsorción observándose el siguiente orden γ - Al_2O_3 >> MgO > SiO_2 > $TiOR15B1$ > TiO_2AE desde 298.58 cc/g para γ - Al_2O_3 hasta 59.46 cc/g para TiO_2AE .

De acuerdo con los datos de la tabla 3-4, el promedio del diámetro de poro disminuye para la temperatura de calcinación de 350°C en el orden TiOR15B1>MgO> γ -Al₂O₃>SiO₂>TiO₂AE mientras que para la temperatura de 500°C el orden es TiO₂AE>TiOR15B1> γ -Al₂O₃>, teniendo una distribución de poro unimodal para γ -Al₂O₃, TiO₂AE y TiOR15B1 mientras que SiO₂ y MgO presentan una distribución bimodal en un diámetro de 263 y 575 Å para SiO₂ y 31 y 65 Å para MgO, como se aprecia en la fig. 3-8; cabe mencionar que el catalizador que presenta mayor volumen de poro es 10V/ γ -Al₂O₃.

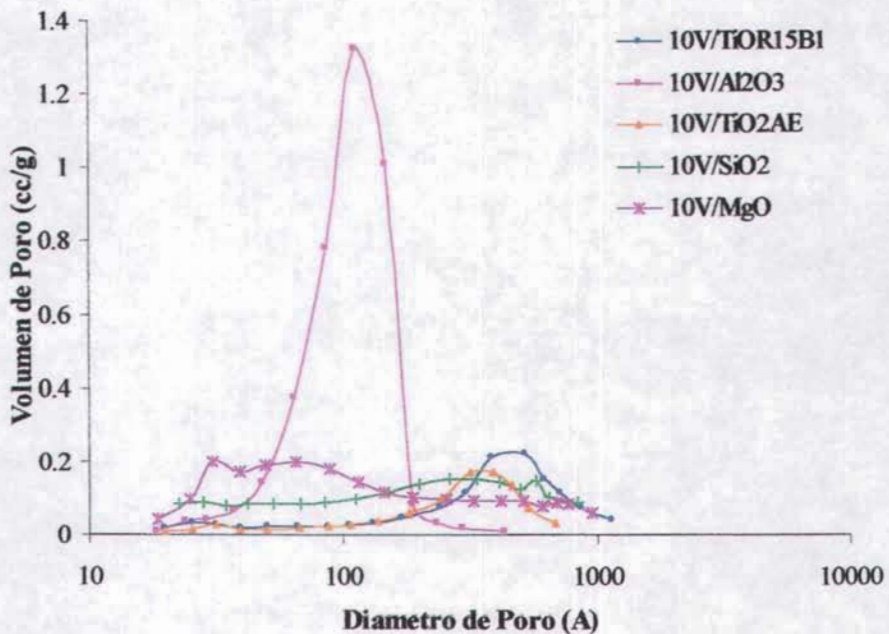


Fig. 3-8. Distribución de tamaño de poro para catalizadores de 10% V en diferentes soportes calcinados a 500°C.

3.1.2. Propiedades estructurales

3.1.2.1. Difracción de rayos X para la serie de catalizadores V/TiOR15B1

La fig. 3-9 muestra los difractogramas de los catalizadores de vanadio soportado en TiO_2 tipo rutilo calcinados a 350°C en donde se observan los picos típicos de la fase rutilo y del V_2O_5 . Las reflexiones asociadas con la cristalinidad del V_2O_5 no son observados en los catalizadores con concentración de 1 y 5% V, indicando la efectiva distribución de vanadio en el TiO_2 .

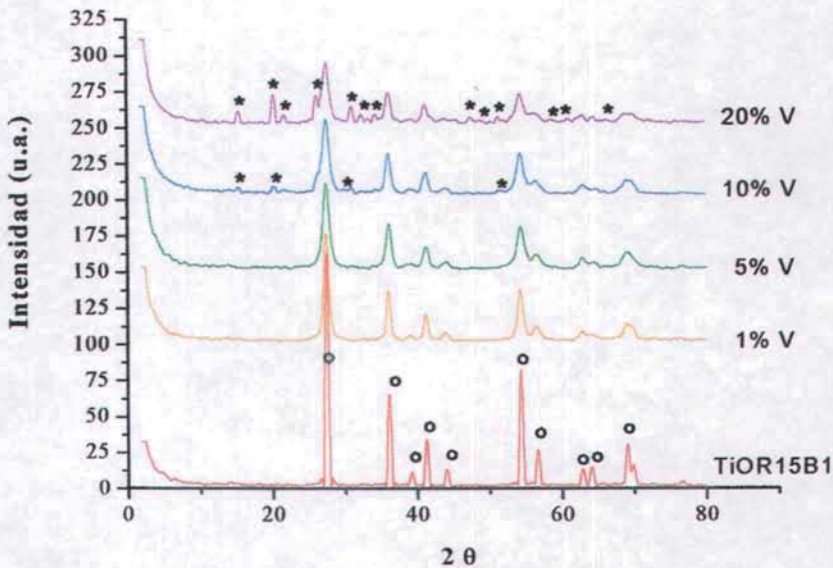


Fig 3-9. DRX del soporte TiOR15B1 (TiO_2 tipo rutilo) y los catalizadores V/TiOR15B1 calcinados a 350°C . (*) V_2O_5 (o) TiO_2 rutilo.

También se puede observar que con el incremento del contenido de V, los picos de la fase rutilo disminuyen, sin embargo el difractograma del catalizador con 20% V presenta picos del TiO_2 fase rutilo con una intensidad considerable, lo cual es muy importante, por que los catalizadores vanadia-titania envuelven un mecanismo de reacción redox. Jonson et al. [2] concluye que el par $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ es más efectivo que el par $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$, y que la oxidación de V^{4+} a

V^{5+} ocurre en la fase rutilo lo que significa que la presencia de rutilo es requerida para la promoción del desarrollo de catalizadores con propiedades redox.

3.1.2.2. Difracción de rayos X para la serie de catalizadores V/ γ - Al_2O_3

La fig. 3-10 muestra los difractogramas obtenidos para los catalizadores de vanadio soportado en γ - Al_2O_3 calcinados a $350^\circ C$, en donde se observa que en concentraciones altas de vanadio (10 y 20% V), la cristalinidad es mayor haciéndose notar por la intensidad de los picos en $2\theta=15^\circ, 20^\circ, 22^\circ, 26^\circ, 31^\circ, 34^\circ, 47^\circ, 51^\circ, 63^\circ$ y 75° representativos de cristales de vanadio [3]. Estos picos no se observan en la concentración más baja de vanadio correspondiente al 5%, donde el difractograma muestra sólo los picos característicos de la alúmina sugiriendo una buena dispersión del vanadio. Chery y Kishan [4] encontraron que a bajas concentraciones de vanadio el metal se encuentra disperso adecuadamente ya que los picos de V_2O_5 solamente aparecen en altas concentraciones de vanadio.

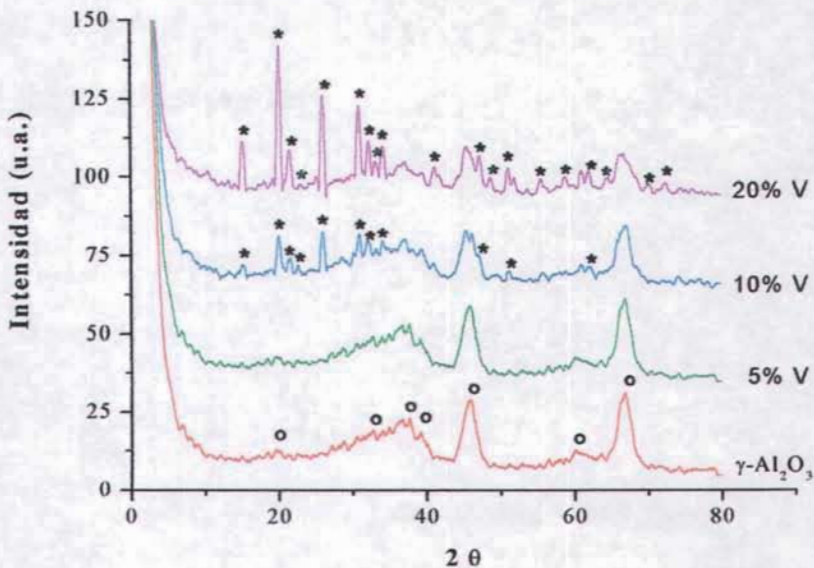


Fig. 3-10. DRX de los catalizadores del soporte γ - Al_2O_3 y los catalizadores γ - Al_2O_3 calcinados a $350^\circ C$. (*) V_2O_5 (o) γ - Al_2O_3 .

3.1.3. Análisis térmico

3.1.3.1. ATG y ATD para la serie de catalizadores V/TiOR15B1

En la tabla 3-5 se presentan los resultados del ATG de los catalizadores de vanadio soportado en TiO₂ tipo rutilo.

Tabla 3-5. Análisis térmico gravimétrico para catalizadores V/TiOR15B1 secos a 120°C.

Catalizador	Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida (%peso)	Pérdida Total (%peso)
1V/TiOR15B1	27-181	4.75	
	181-260	1.55	
	260-435	2.62	
	435-600	0.36	9.6
5V/TiOR15B1	26-125	2.68	
	125-245	2.96	
	245-307	1.37	
	307-430	1.33	
	602-800	0.38	10.0
10V/TiOR15B1	25-115	3.41	
	115-163	1.36	
	163-228	2.41	
	228-260	0.73	
	260-315	1.14	
	315-425	0.67	
	425-640	0.51	
	640-765	0.23	
765-994	0.52	11.0	

... Continuación de tabla 3-5.

20V/TiOR15B1	25-130	3.15	
	130-245	2.64	
	245-400	3.45	
	400-630	0.38	
	630-755	0.20	
	755-995	0.76	10.6

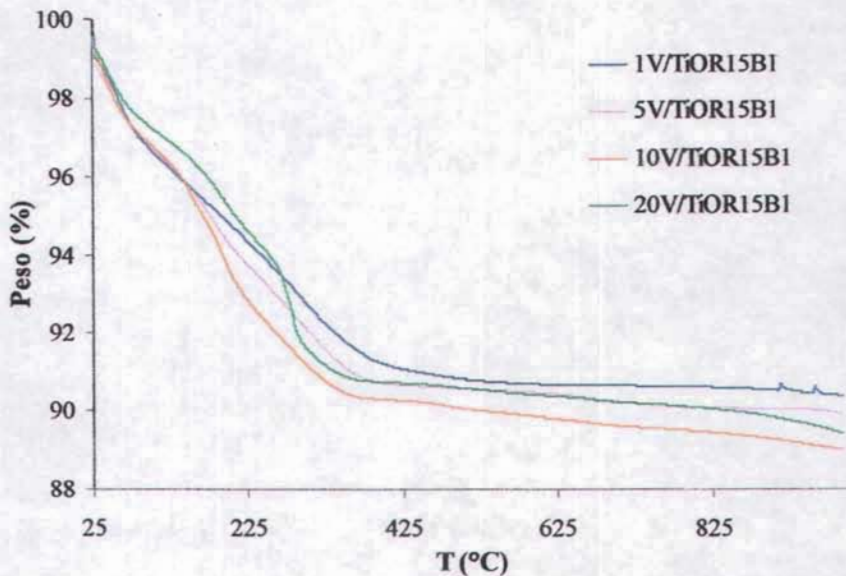


Fig. 3-11. Termograma correspondiente al ATG de los catalizadores V/TiOR15B1 secos a 120°C.

De acuerdo con la descomposición del catalizador por acción de la temperatura, que se observa en la fig. 3-11, la pérdida de peso en cada intervalo corresponde a, entre temperatura ambiente y 180°C, la evaporación de agua superficial; entre 200 y 400°C, a la pérdida de hidroxilos (OH) del soporte y NH_3 de la descomposición del NH_4VO_3 , con lo que más del 90% del peso perdido ocurre entre temperatura ambiente y 400°C.

La tabla 3-6 muestra los resultados del ATD de los catalizadores V/TiOR15B1, donde se observa el intervalo de temperatura en el cual el catalizadores presentan alguna transición.

Tabla 3-6. Análisis térmico diferencial para catalizadores V/TiOR15B1 secos a 120°C.

Catalizador	Intervalo de Temperatura (°C)	Máximos y Mínimos	Transición
1V/TiOR15B1	100-160	122	Endotérmica
	190-240	215	Endotérmica
	240-290	271	Endotérmica
	290-370	328	Endotérmica
	370-460	426	Exotérmica
5V/TiOR15B1	210-315	268	Endotérmica
	315-350	335	Endotérmica
	350-450	395	Exotérmica
10V/TiOR15B1	85-155	112	Endotérmica
	170-225	204	Endotérmica
	225-260	243	Endotérmica
	260-310	295	Endotérmica
	310-420	361	Exotérmica
	640-670	657	Endotérmica
20V/TiOR15B1	170-315	281	Endotérmica
	325-415	357	Exotérmica
	580-615	607	Endotérmica
	615-645	635	Endotérmica
	645-690	668	Endotérmica

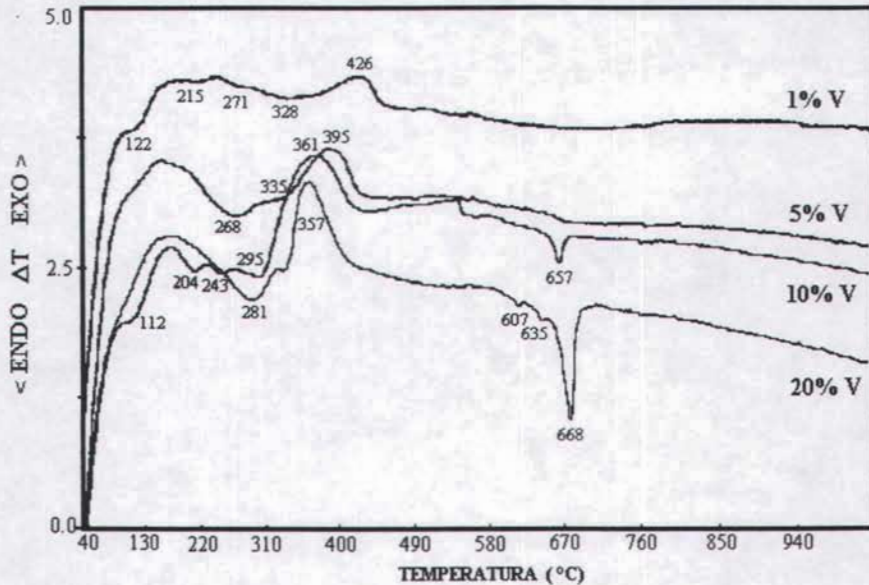


Fig. 3-12. Termograma correspondiente al ATD de los catalizadores V/TiOR15B1 secos a 120°C.

De acuerdo con el termograma que se presenta en la fig. 3-12 el pico endotérmico que se indica a 200°C se relaciona con la deshidratación del soporte, el pico exotérmico observado alrededor de 350°C para todas las concentraciones de vanadio corresponde a la descomposición de NH_4VO_3 y a la oxidación del vanadio ($2\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$); también se pueden observar transiciones a 650°C para concentraciones de vanadio arriba de 5% correspondientes a la recrystalización del óxido de vanadio.

3.1.3.2. ATG y ATD para la serie de catalizadores V/ γ -Al₂O₃

De acuerdo con los datos de la tabla 3-7, y como se observa en el termograma de la fig. 3-13, la pérdida de peso en cada intervalo corresponde a la evaporación de agua superficial entre temperatura ambiente y 235°C, y entre 235 y 400°C se presenta la pérdida de OH⁻ del soporte y NH₃ con lo cual el 90% de la pérdida de peso se da dentro de los 400°C del análisis.

Tabla 3-7. Análisis térmico gravimétrico para los catalizadores V/ γ -Al₂O₃ secos a 120°C.

Catalizador	Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida (%peso)	Pérdida Total (%peso)
5V/ γ -Al ₂ O ₃	26-200	5.64	8.4
	200-340	1.44	
10V/ γ -Al ₂ O ₃	26-235	6.75	9.4
	235-340	1.50	
	340-760	1.06	
20V/ γ -Al ₂ O ₃	27-128	3.99	11.2
	128-183	1.90	
	183-235	1.36	
	235-395	2.55	
	395-630	0.58	
	630-708	0.21	
	940-997	0.31	

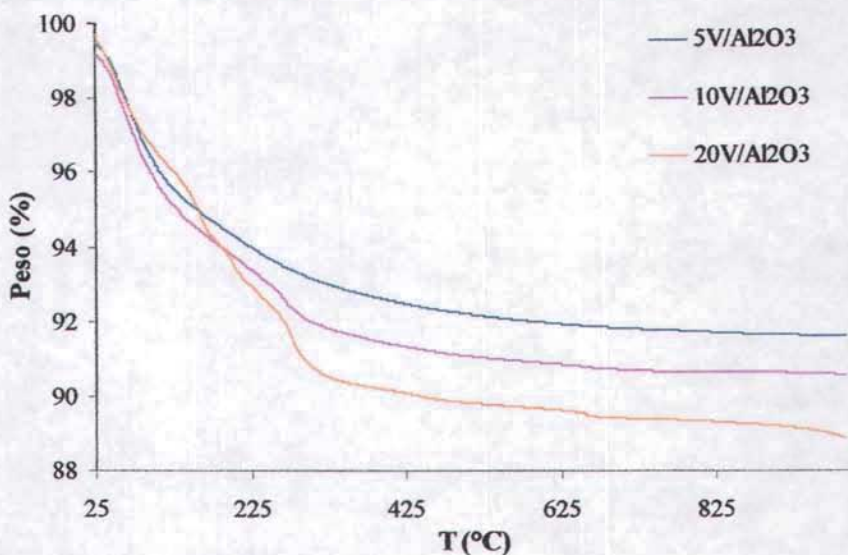


Fig. 3-13. Termograma correspondiente al ATG de los catalizadores de $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ secos a 120°C .

En la tabla 3-8 se muestran los resultados obtenidos del ATD de los catalizadores $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 3-8. Análisis térmico diferencial para los catalizadores $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ secos a 120°C .

Catalizador	Intervalo de Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Máximos y Mínimos	Transición
$5V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	75-170	112	Endotérmica
$10V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80-150	107	Endotérmica
	290-340	321	Endotérmica
	630-675	659	Endotérmica
$20V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	85-140	110	Endotérmica
	165-240	199	Endotérmica
	310-360	334	Endotérmica
	630-680	661	Endotérmica

Con respecto al ATD de la serie de catalizadores de vanadio soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fig. 3-14) se puede observar que todas las transiciones son endotérmicas para las diferentes concentraciones de vanadio, presentándose la primera de éstas alrededor de 110°C que se debe a la pérdida de agua y observándose dos picos aproximadamente a 325 y 660°C para las concentraciones de 10 y 20% V los cuales corresponden a la descomposición del NH_4VO_3 y la recristalización de V_2O_5 , además el catalizador de mayor concentración de vanadio presenta un pico a 199°C característico de la descomposición del NH_4VO_3 .

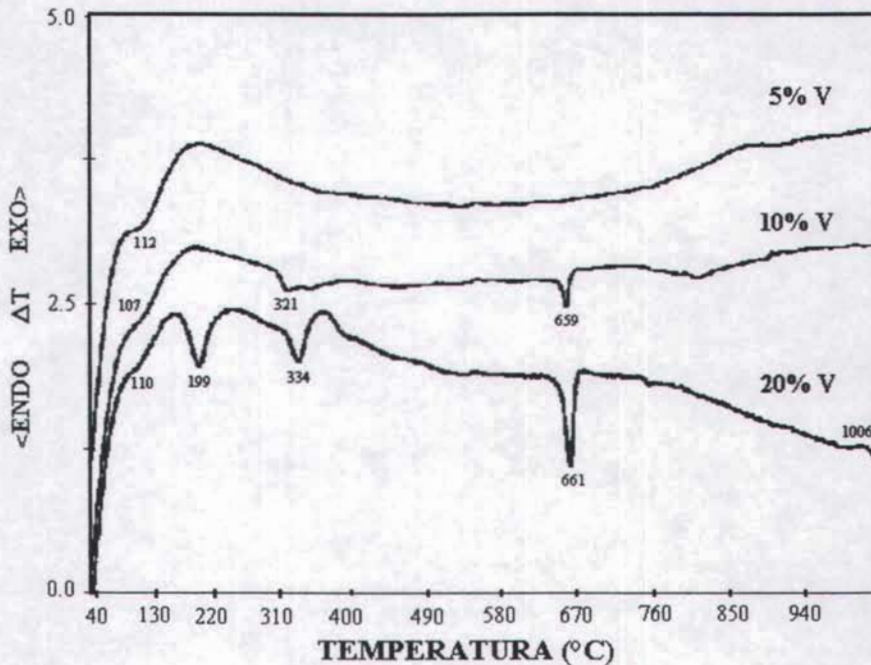


Fig. 3-14. Termograma correspondiente al ATD de los catalizadores $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ secos a 120°C .

3.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Se realizó la evaluación catalítica de dos series de catalizadores de acuerdo con las condiciones y parámetros descritos en la parte experimental, una serie de catalizadores de vanadio soportado en TiO_2 tipo rutilo con clave TIOR15B1, con concentraciones de 1, 5, 10 y 20% peso de metal, y otra serie de vanadio soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con concentraciones de 5, 10, 20 y 40% peso de metal, preparados como se indica en el inciso 2.1.6 del capítulo 2, obteniéndose un perfil de eliminación de azufre de la mezcla reactiva como el que se presenta en la fig 3-15.

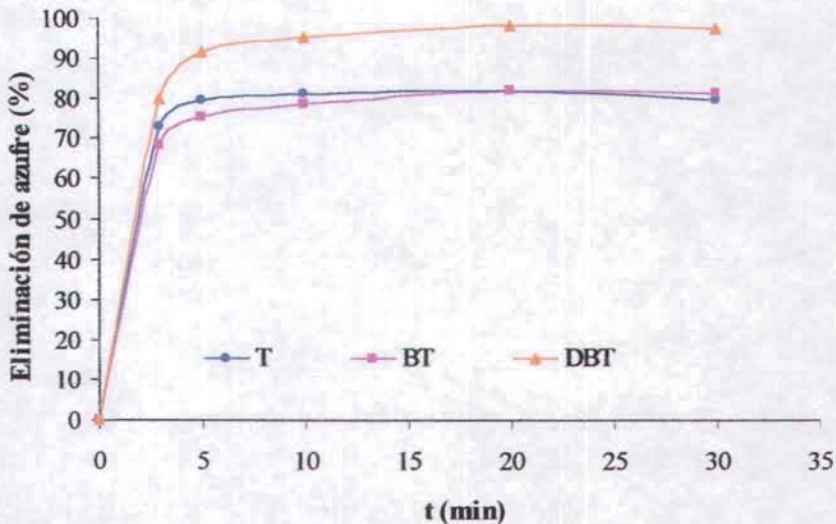


Fig. 3-15. Perfil de la eliminación de azufre respecto al tiempo para el catalizador 10V/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -350.

De acuerdo con la gráfica la reacción de oxidación se lleva a cabo en los primeros 5 minutos, llegando a un equilibrio, que depende de la concentración de oxígeno reactivo en el medio. Sin embargo, en pruebas que se muestran más adelante, no es conveniente poner exceso de H_2O_2 pues la oxidación se retarda, sino que es mejor adicionar agente oxidante periódicamente con el fin de evitar este problema.

3.2.1 Evaluación de la serie de catalizadores V/TiOR15B1

A partir de los diferentes perfiles de reacción de ambas series de vanadio se obtienen los datos de eliminación de azufre que se resumen en las tablas 3-9 y 3-10, los cuales se representan gráficamente en las fig. 3-16 y 3-17.

Tabla 3-9. Eliminación de los compuestos de azufre a 30 minutos de reacción para la serie de catalizadores V/TiOR15B1.

Catalizador	Eliminación de azufre (%)		
	T	BT	DBT
1V/TiOR15B1-350	73.83	65.66	53.35
5V/TiOR15B1-350	82.82	77.47	85.00
10V/TiOR15B1-350	78.10	79.21	94.36
10V/TiOR15B1-500	79.70	78.46	96.30
20V/TiOR15B1-350	77.11	78.23	96.11

Los datos obtenidos en la tabla 3-9, muestran que a bajas concentraciones de vanadio (1-5%) el T se transforma más que el BT, mientras que el porcentaje de eliminación de DBT está en función de la concentración metálica, además la eliminación de azufre también depende de la concentración de vanadio siendo que el catalizador que contiene 20% de vanadio es el de mayor actividad llegando alrededor de un 96%.

También se puede observar que cuando el catalizador 10V/TiOR15B1 se calcina a 500°C el incremento de actividad es ligeramente mayor que el calcinado a 350°C, lo que quiere decir que el efecto de la temperatura de calcinación en el catalizador, entre 350 y 500°C, no se refleja significativamente en la actividad; como se observa en la tabla 3-2 la muestra no necesita ser calcinada arriba de 350°C evitando así la disminución de la actividad por pérdida de área en el soporte y sinterización del metal. Lo anterior se aprecia de manera gráfica en la fig. 3-16.

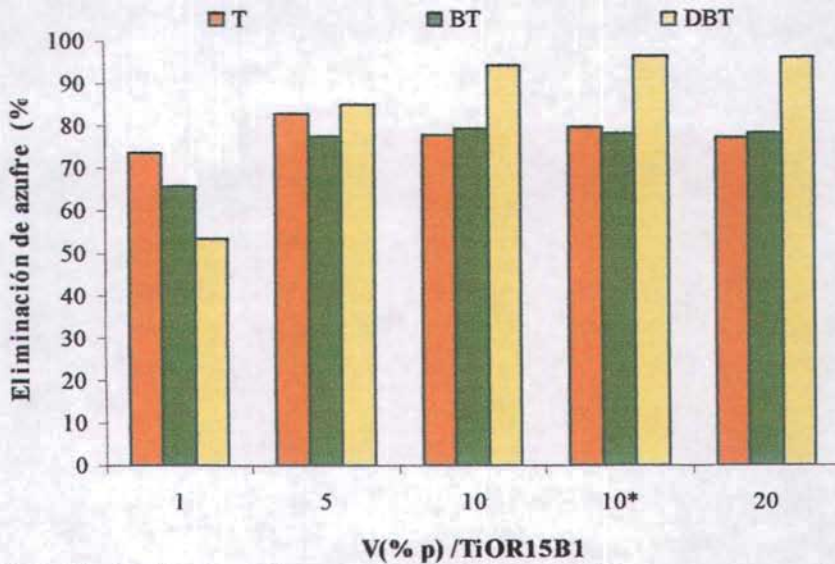


Fig 3-16. Eliminación de azufre en función de la concentración de vanadio para la serie de catalizadores V/TiOR15B1 calcinados a 350°C, (*) catalizador calcinado a 500°C.

3.2.2. Evaluación de la serie de catalizadores V/ γ -Al₂O₃

En la tabla 3-10, se muestran los resultados obtenidos para la serie de vanadio soportado en γ -Al₂O₃.

Tabla 3-10. Eliminación de los compuestos de azufre a 30 minutos de reacción para la serie de catalizadores V/ γ -Al₂O₃.

Catalizador	Eliminación de azufre (%)		
	T	BT	DBT
5V/ γ -Al ₂ O ₃ -350	83.78	80.92	96.93
10V/ γ -Al ₂ O ₃ -350	79.70	81.29	97.54
10V/ γ -Al ₂ O ₃ -500	81.52	80.11	97.32
20V/ γ -Al ₂ O ₃ -350	78.61	79.56	97.40
40V/ γ -Al ₂ O ₃ -350	75.94	84.63	97.86

En la serie de vanadio en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tabla 3-10) el comportamiento es similar que en TiO_2 pero con una mayor eficiencia alcanzando eliminaciones del 98% en DBT, sin embargo se aprecia que una concentración de 5% de vanadio es suficiente para alcanzar altas conversiones, lo cual se observa en la fig. 3-17.

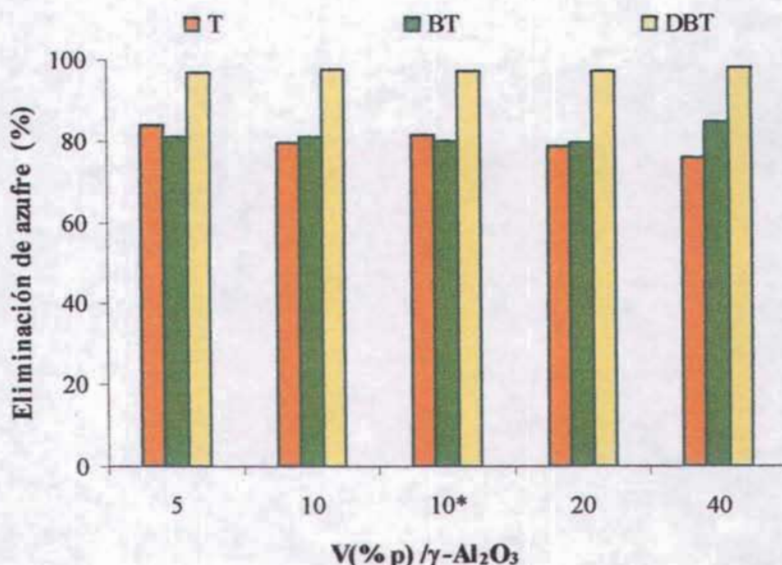


Fig 3-17. Eliminación de azufre en función de la concentración de vanadio para la serie de catalizadores $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 350°C , (*) catalizador calcinado a 500°C .

Como se muestra en las figuras 3-16 y 3-17, ambas series de catalizadores presentan altos porcentajes de eliminación de compuestos de azufre, sin embargo se observa que no es necesario poner una cantidad de vanadio mayor al 10% pues el incremento en la eliminación de azufre no es significativo en comparación con el aumento en la concentración de vanadio. De igual forma se observa que el catalizador $10\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}350$ presenta una mayor eliminación de DBT con respecto al $10\text{V}/\text{TiOR}15\text{B}1\text{-}350$ y que no necesita ser calcinado a temperaturas mayores de 350°C como se observa en la tabla 3-10. Debido a que el DBT es uno de los compuestos más difíciles de eliminar en procesos alternos como en hidrotratamiento, se determinó que el catalizador $10\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}350$ es el adecuado para realizar posteriores pruebas para optimizar su comportamiento.

Durante el desarrollo de las reacciones de las series de vanadio se observó como el medio de reacción sufre varios cambios de color a medida que transcurre el tiempo, teniendo que el vanadio en el medio de reacción se reduce de V_2O_5 , o sea V^{5+} , a V^{4+} y V^{3+} de acuerdo con los cambios de color que se aprecian en cada uno de estos estados de oxidación [5], siendo anaranjado, amarillo y verde respectivamente, lo que sugiere que el vanadio inserta el oxígeno de su estructura a la molécula de azufre quedando deficiente de oxígeno el óxido de vanadio.

En pruebas posteriores se realiza la adición de agente oxidante al medio de reacción a diferente tiempo (40 y 50 minutos), en donde se observa que al agregar más H_2O_2 se produce de inmediato el cambio de color a anaranjado, indicando un restablecimiento de la totalidad del oxígeno en la estructura de V_2O_5 . Por lo tanto, la alta actividad del vanadio se debe a la propiedad de cambiar fácilmente su estado de oxidación por la inserción del oxígeno en la molécula oxidada y su posterior regeneración tomando el oxígeno liberado por la descomposición del agente oxidante (H_2O_2) pasando por un proceso de oxidación-reducción; estas pruebas se explican más adelante.

3.2.3. Efecto del disolvente en la reacción de oxidación

Se realizó una reacción con el catalizador $10V/\gamma-Al_2O_3-350$ con diferentes disolventes, acetonitrilo, butirolactona, 2-etoxietanol y agua, con el fin de analizar su comportamiento en reacción y de esta forma determinar cual es el más adecuado para el proceso, tomando una muestra a los 20 minutos de reacción.

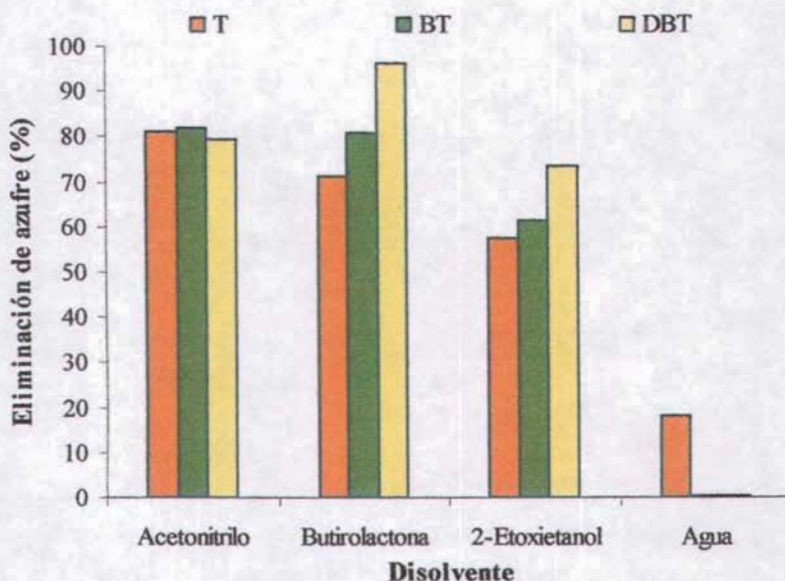


Fig. 3-18. Eliminación de azufre en función del disolvente para el catalizador $10V/\gamma-Al_2O_3-350$.

La gráfica muestra que de los 4 disolventes evaluados, la butirolactona y el acetonitrilo son los que eliminan una mayor cantidad de compuestos de azufre del diesel sintético (DS), sin embargo se eligió al acetonitrilo como el más apropiado para este proceso, pues a pesar de que la butirolactona presenta cerca del 95% de eliminación de DBT sólo elimina el 70% de T, mientras que con acetonitrilo se obtienen porcentajes de eliminación, cercanos al 82%, en promedio para T, BT y DBT. Además la butirolactona presenta problemas de separación debido a que su punto de ebullición es similar al del BT y al de la DBT sulfona, uno de los

productos de oxidación; asimismo el acetonitrilo es menos costoso por lo que resulta más conveniente para el proceso.

En el caso del empleo de agua se sabe que tanto los compuestos de azufre presentes en el DS como los productos de oxidación formados no son solubles en este disolvente, por lo que la eliminación de T que se observa en la fig. 3-18 puede deberse a una posible evaporación del componente pues la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 60°C y el T es muy volátil.

3.2.4. Efecto de la temperatura de reacción en la oxidación de compuestos de azufre

Posteriormente se llevó a cabo la reacción del catalizador 10V/ γ -Al₂O₃-350 utilizando diferentes temperaturas de reacción para evaluar el sistema a temperaturas menores a la propuesta inicialmente, la cual es de 60°C, y de esta forma observar la actividad que presenta el catalizador bajo estas condiciones de trabajo. Además este análisis se realizó con el fin de poder determinar si con una temperatura por debajo de los 60°C, de ser posible cercana a la temperatura ambiente, se obtienen resultados de eliminación de azufre satisfactorios, lo que implicaría mayor facilidad en la ejecución del proceso.

La evaluación catalítica se realizó bajo las condiciones descritas en el inciso 2.3 del capítulo 2 sólo variando la temperatura a 30, 45 y 60°C, la tabla 3-11 muestra la cantidad de compuestos de azufre que desaparece en los primeros 20 minutos de reacción.

Tabla 3-11. Eliminación de los compuestos de azufre de acuerdo con la temperatura de reacción a 20 minutos, con el catalizador 10V/ γ -Al₂O₃-350.

T (°C)	Eliminación de azufre (%)		
	T	BT	DBT
30	65.99	56.69	50.06
45	70.30	65.97	74.35
60	76.08	79.15	93.32

La fig. 3-19 muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la eliminación de compuestos azufrados, donde se puede observar que a medida que aumenta la temperatura se favorece la actividad del catalizador lo que se refleja en una mayor cantidad de azufre que se elimina del DS. Aquí se nota que las temperaturas menores a 60°C no son favorables para el proceso, mientras que el empleo de una temperatura mayor no es recomendable pues puede provocar la evaporación de los compuestos de azufre y de esta manera obtenerse resultados poco confiables. Además se puede observar que la reactividad de los compuestos azufrados es diferente para cada temperatura a 20 minutos de reacción, teniendo que a 30°C el orden de reacción es T>BT>DBT; a 45°C DBT>T>BT y a 60°C DBT>BT>T.

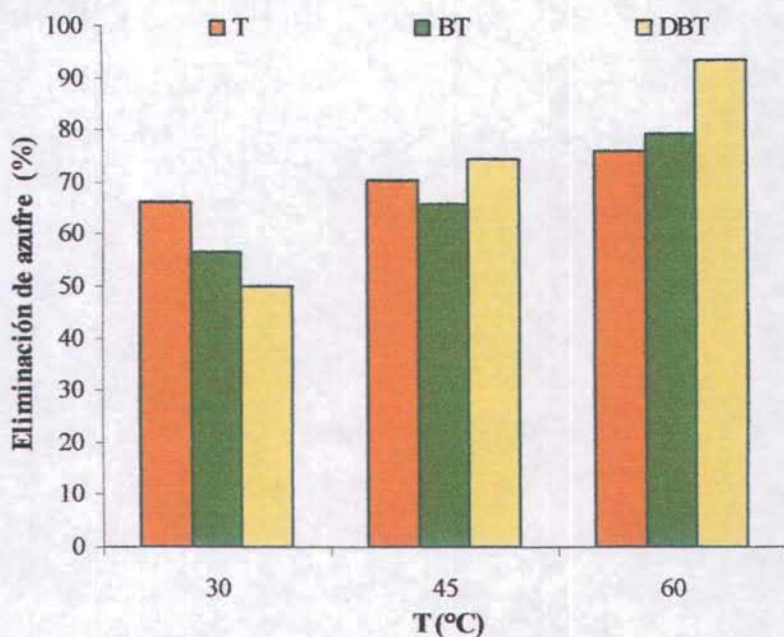


Fig. 3-19. Efecto de la temperatura de reacción sobre la eliminación de azufre (%) a 20 minutos de reacción con el catalizador 10V/ γ -Al₂O₃-350.

Para complementar el estudio se analizó el consumo de H_2O_2 a través del tiempo mediante titulaciones yodométricas, realizadas como se indica en el inciso 2.3.3 del capítulo 2; los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3-12.

Tabla 3-12. Cantidad de H_2O_2 consumida en la reacción de oxidación a través del tiempo para cada una de las temperaturas en estudio empleando el catalizador $10\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-350}$.

Tiempo (min)	Cantidad de H_2O_2 (mL) en el medio de reacción		
	30°C	45°C	60°C
0	3.0	3.0	3.0
0.5	2.5	2.6	2.7
10	2.3	2.1	1.0
20	2.3	1.8	0.3
40	2.3	1.2	0.05

La fig. 3-20 muestra que el consumo de H_2O_2 es mayor conforme se incrementa la temperatura de reacción, lo cual se ve reflejado en un aumento en el porcentaje de eliminación de azufre que se obtiene para cada temperatura como se observa en la fig. 3-19, por lo que se puede corroborar que la conversión de los compuestos de azufre a la sulfona correspondiente esta relacionada con la cantidad de agente oxidante consumida a lo largo de la reacción de oxidación.

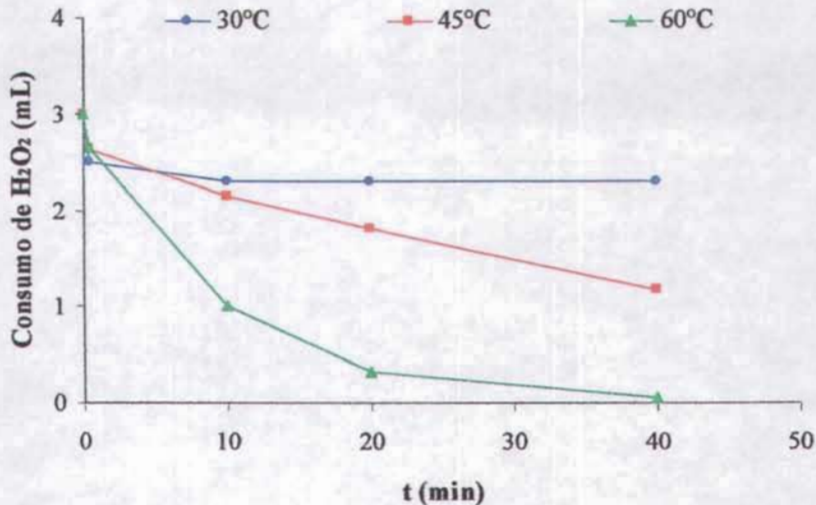


Fig. 3-20. Perfil comparativo del consumo de H_2O_2 a través del tiempo con el catalizador $10\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-350}$ en función de la temperatura de reacción.

En el caso de la temperatura de 60°C se observa que a los 40 minutos de reacción todo el agente oxidante ha reaccionado, lo cual impide que la oxidación pueda continuar, por lo que se considera necesario agregar 1 mL de H_2O_2 a los 40 minutos y 1 mL más a los 50 minutos para garantizar la presencia de agente oxidante indispensable para la reacción de oxidación.

3.2.4.1. Efecto de la adición de H_2O_2 durante la reacción de oxidación a diferentes temperaturas

Se realizó la adición de 1 mL de H_2O_2 a los 40 minutos y 50 minutos para todas las temperaturas en estudio con el fin de evaluar el comportamiento de la reacción, obteniendo el perfil comparativo de la fig. 3-21, en donde se ve claramente el efecto de la adición del agente oxidante, observándose nuevamente que a mayor temperatura se favorece la descomposición de H_2O_2 y por lo tanto el consumo de este es mucho mayor a 60°C que a 30°C .

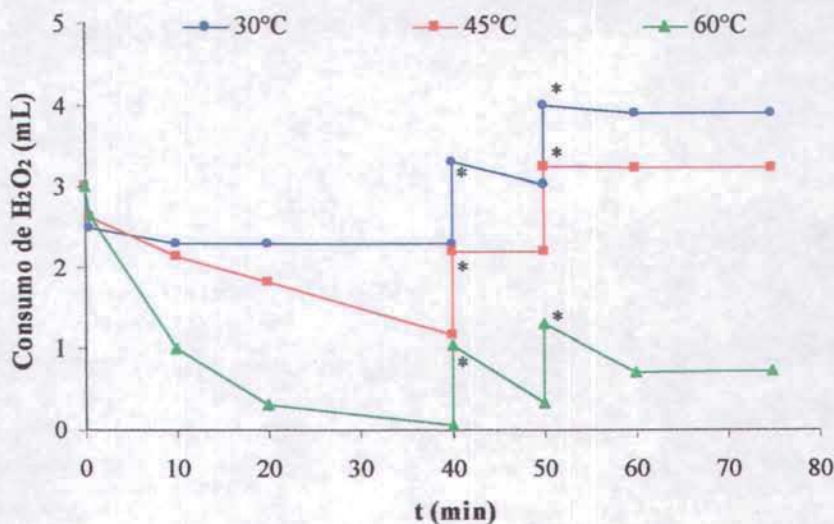


Fig 3-21. Perfil comparativo del consumo de H₂O₂ en función del tiempo a diferentes temperaturas de reacción, con el catalizador 10V/ γ -Al₂O₃-350. (*) adición de 1 mL de H₂O₂.

Como consecuencia de la adición de H₂O₂ durante la reacción se obtiene un aumento significativo en la eliminación de compuestos de azufre, como se indica en la tabla 3-13.

En la tabla 3-13 se presenta la eliminación total de azufre para cada temperatura a 20 minutos de reacción, así como el incremento a los 50 y 75 minutos producto de la adición de 1 mL de H₂O₂ a los 40 y 50 minutos respectivamente.

Se puede observar claramente que a los 60°C se presentan mayores eliminaciones de los compuestos azufrados debido a un mayor consumo de agente oxidante con respecto a las otras dos temperaturas.

Tabla 3-13. Eliminación de compuestos de azufre en función de la temperatura de reacción antes y después de la adición de H_2O_2 . [a los 20 minutos (con la adición inicial de 3mL de H_2O_2), a los 50 minutos (con adición de 1mL de H_2O_2 a los 40 minutos) y a los 75 minutos (con adición de 1mL de H_2O_2 más a los 50 minutos)].

T (°C)	Tiempo (min)	Eliminación de azufre (%)		
		T	BT	DBT
30	20	65.99	56.69	50.06
	50 (+1mL a 40 min.)	66.09	57.69	62.39
	75 (+1mL a 50 min.)	67.98	59.17	67.53
45	20	70.30	65.97	74.35
	50 (+1mL a 40 min.)	72.68	71.50	89.60
	75 (+1mL a 50 min.)	78.15	75.70	92.82
60	20	76.08	79.15	93.32
	50 (+1mL a 40 min.)	79.72	84.02	95.87
	75 (+1mL a 50 min.)	88.87	91.55	94.84

Una vez finalizada la reacción se analizó la fase del disolvente para determinar la cantidad de compuestos de azufre que son extraídos sin haber sido oxidados, obteniendo con esto un análisis completo que nos indica la conversión, es decir la cantidad de compuestos de azufre que fueron oxidados a la sulfona correspondiente, y la extracción directa de dichos compuestos (sin oxidar) hacia el disolvente lo que conforma la cantidad total de azufre que ha sido eliminada del DS.

En la tabla 3-14 se muestran los resultados de eliminación total (conversión-extracción) de compuestos azufrados obtenidos con el catalizador 10V/ γ -Al₂O₃-350 a diferentes temperaturas de reacción a los 75 minutos.

Tabla 3-14. Efecto de la temperatura de reacción sobre la eliminación total (conversión-extracción) de compuestos de azufre con el catalizador 10V/ γ -Al₂O₃-350.

T (°C)	Compuesto de azufre	Conversión (%)	Extracción (%)	Eliminación Total (%)
30	T	66.6	1.4	68.0
	BT	59.1	0.1	59.2
	DBT	66.5	1.0	67.5
45	T	75.5	2.7	78.2
	BT	75.5	0.2	75.7
	DBT	92.5	0.4	92.8
60	T	80.2	8.7	88.9
	BT	88.5	3.0	91.6
	DBT	94.1	0.8	94.8

Los datos obtenidos mediante estas pruebas muestran que la eliminación total de azufre obtenida para las temperaturas estudiadas se debe casi en su totalidad a la conversión de los compuestos a su respectiva sulfona, pues la extracción directa de éstos es mínima como se puede observar tanto en la tabla 3-14 como en la fig. 3-22.

La fig. 3-22 muestra que a 60°C además de obtenerse los mejores porcentajes de conversión se tiene que la extracción directa de los compuestos de azufre sin oxidar es ligeramente mayor lo cual puede deberse a que a mayor temperatura se incrementa la solubilidad de las moléculas de azufre en el disolvente, esto es que aumenta la energía cinética de la reacción y por lo tanto hay una mayor interacción entre las moléculas del disolvente y las moléculas de azufre lo que puede ocasionar la extracción de estas.

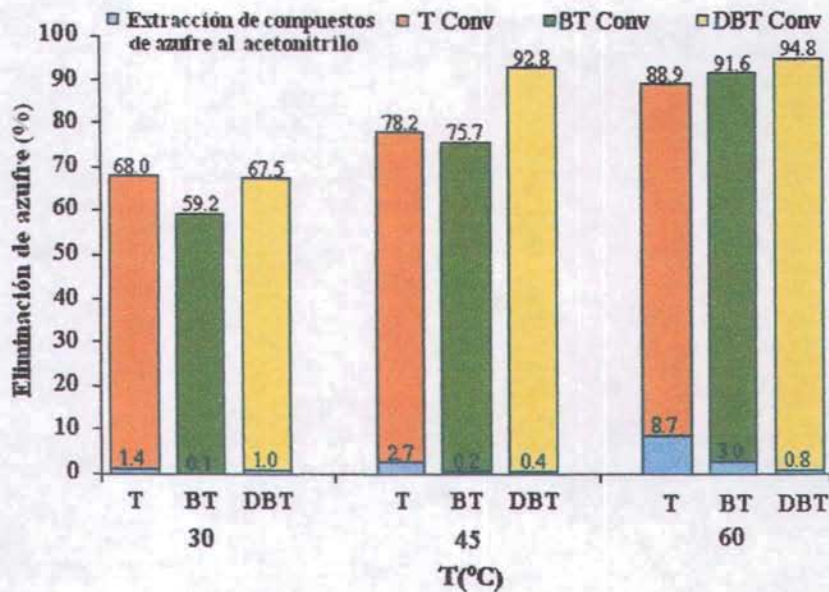


Fig. 3-22. Eliminación total de azufre, ya sea por oxidación de los compuestos de azufre (conversión) o por extracción directa de dichos compuestos hacia el disolvente (extracción) a diferentes temperaturas empleando el catalizador $10V/\gamma-Al_2O_3-350$.

3.2.5. Efecto de la relación S/O en la oxidación de compuestos de azufre

Se evaluó el catalizador $10V/\gamma-Al_2O_3-350$ en la reacción de oxidación con diferente cantidad de H_2O_2 para observar como influye sobre la actividad del catalizador, lo que se ve reflejado sobre el porcentaje de compuestos de azufre eliminados del diesel. La investigación se realizó para una relación S/O de (1:6) empleando 3 mL de H_2O_2 y para una relación (1:40) en la cual se utilizan 15 mL de H_2O_2 .

La fig. 3-23, muestra el perfil de reacción que se presenta con una relación (1:40), en donde se observa que el porcentaje de eliminación de azufre va aumentando lentamente conforme transcurre el tiempo lo cual puede deberse a que el gran exceso de H_2O_2 que existe al inicio (20 veces mayor a la estequiométricamente necesaria) impide la rápida oxidación y subsiguiente eliminación de los compuestos la cual se presenta a medida que el H_2O_2 se va consumiendo, obteniendo la máxima eliminación hasta los 75 minutos de reacción. El consumo de H_2O_2 durante esta reacción se presenta en la fig. 3-24.

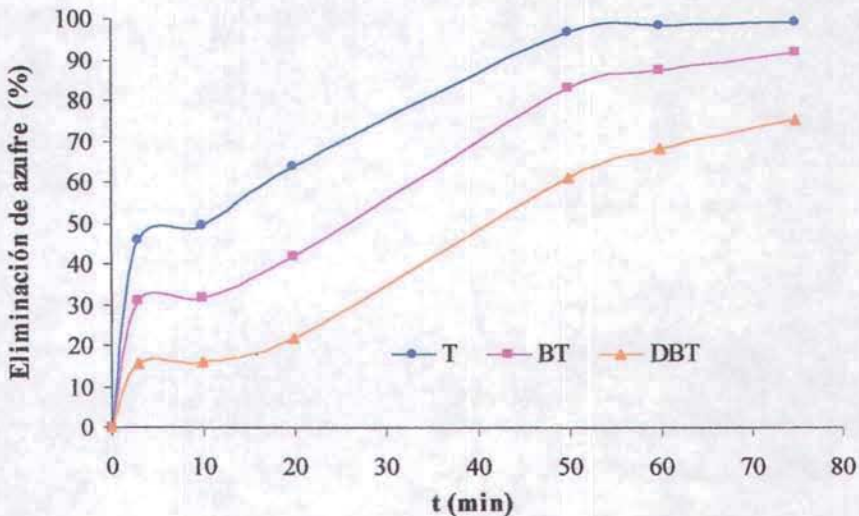


Fig 3-23. Perfil de eliminación de azufre respecto al tiempo para el catalizador $10V/\gamma-Al_2O_3-350$ con una relación S/O de (1:40).

En cambio, el perfil de reacción obtenido para la relación (1:6) presenta una tendencia muy diferente, observándose que la eliminación de azufre aumenta rápidamente alcanzando la máxima cantidad de eliminación de azufre a los 10 minutos, después de los cuales la eliminación se hace constante, esto se muestra en la fig 3-15, la cual se empleó como ejemplo de un perfil de eliminación de azufre típico para una reacción de oxidación de este tipo. En esta reacción el consumo de H_2O_2 (Fig. 3-24) se lleva a cabo rápidamente, teniendo que a los 20 minutos ha reaccionado en su totalidad, por lo que se adicionó 1 mL más de H_2O_2 a los 40 y 50 minutos de la reacción para garantizar la disponibilidad de agente oxidante hasta el término de la reacción. Mientras que para la relación (1:40) es tal el exceso de H_2O_2 que no es necesario realizar la adición de agente oxidante a los 40 y 50 minutos de reacción.

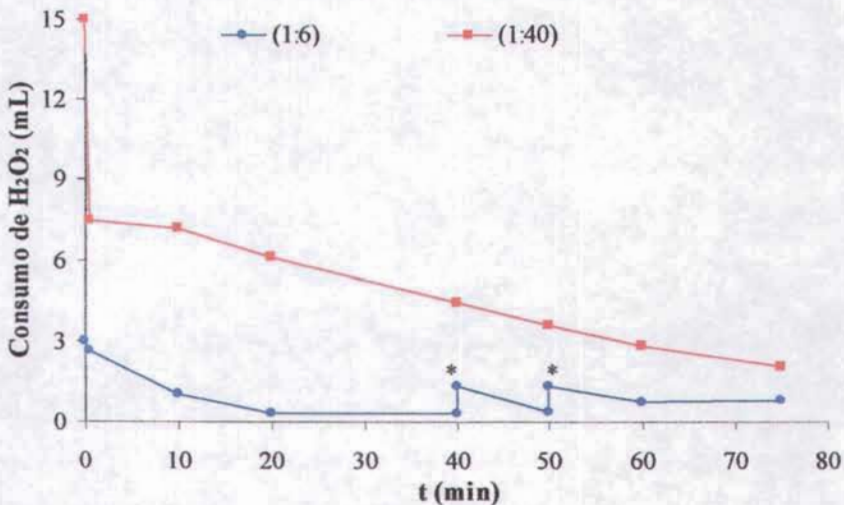


Fig. 3-24. Perfil comparativo del consumo de H_2O_2 a través del tiempo para el catalizador $10V/\gamma-Al_2O_3-350$ con diferente relación S/O. (*) adición de 1 mL de H_2O_2 .

De acuerdo con lo anterior no se recomienda poner una gran cantidad de agente oxidante pues la oxidación se retarda, lo que implica mayor tiempo de reacción el cual no es justificable ya que se obtienen resultados un tanto similares en la eliminación de azufre con respecto a la relación (1:6).

En la tabla 3-15 se muestran los resultados del análisis comparativo entre las relaciones S/O 1:6 y 1:40, a los 75 minutos de reacción.

Tabla 3-15. Efecto de la relación S/O sobre la eliminación total (conversión-extracción) de azufre con el catalizador 10V/ γ -Al₂O₃-350 a 75 minutos de reacción.

Relación S/O	Compuesto de azufre	Conversión (%)	Extracción (%)	Eliminación Total (%)
(1:6)	T	80.2	8.7	88.9
	BT	88.5	3.0	91.6
	DBT	94.1	0.8	94.8
(1:40)	T	98.7	0.4	99.1
	BT	91.6	0.3	91.9
	DBT	75.1	0.2	75.3

En la tabla 3-15 y fig. 3-25 se puede observar como el orden de reactividad de los compuestos difiere totalmente, teniendo que para la relación (1:6) el orden es DBT>BT>T mientras que con la relación (1:40) se invierte teniendo T>BT>DBT. Esto se debe a que la descomposición del H₂O₂, según Palomeque [6], se lleva a cabo de la forma $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$, con lo que en la relación (1:40) se forma mayor cantidad de agua que en (1:6) teniendo como consecuencia una disminución en la oxidación de DBT debido a que se puede formar una emulsión provocando que los compuestos más hidrofóbicos (como el DBT) presenten menor conversión.

Shiraishi et al. [7] reporta el efecto del agua en la fotooxidación de DBT en acetonitrilo para la desulfuración de crudo ligero, donde encontró que la constante de velocidad de fluorescencia, K_q , para el DBT es disminuida de $1.81 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con 0% de agua, a $1.70 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con 20% de agua; además la conversión de DBT es también disminuida en presencia de agua teniendo que a medida que aumenta la cantidad de agua en el medio de reacción disminuye la

eliminación de azufre como DBT del crudo ligero. Asimismo, Zapata et al. [8] encontró que al incrementar la concentración de H_2O_2 la conversión del T se incrementa ligeramente, mientras que la conversión del BT y DBT tienden a disminuir.

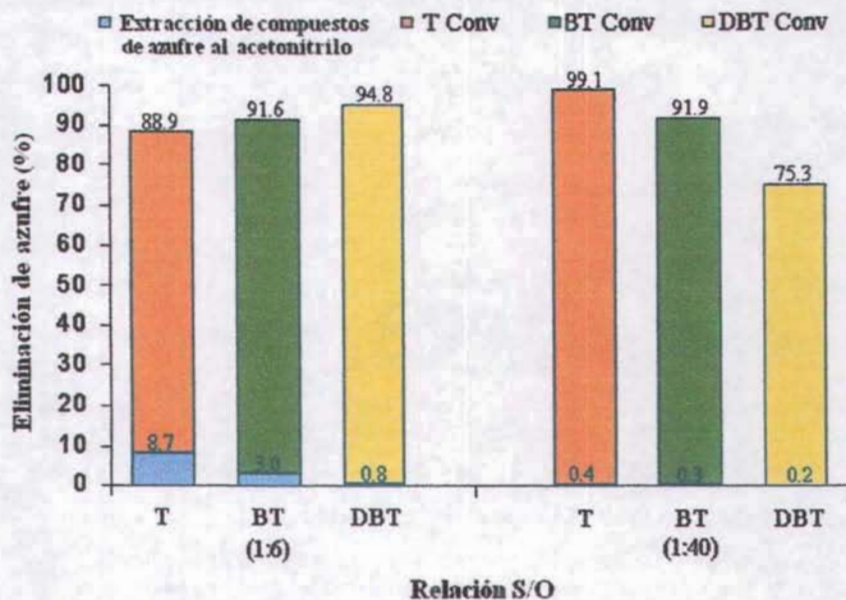


Fig 3-25. Eliminación total de azufre presente en el DS (conversión-extracción) en función de la relación S/O, con el catalizador $10V/\gamma-Al_2O_3-350$ a 75 minutos de reacción.

3.2.6. Efecto del soporte sobre la oxidación de compuestos de azufre con una concentración de 10% vanadio

Para evaluar el efecto que ejerce el soporte sobre la oxidación de los compuestos de azufre presentes en el DS, se llevaron a cabo reacciones con la concentración de 10% V en los soportes $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 tipo rutilo (TiOR15B1) y anatasa (TiO_2AE), SiO_2 y MgO calcinados a $350^\circ C$ bajo las condiciones descritas en el capítulo experimental, realizando la adición periódica de 1 mL de H_2O_2 a los 40 y 50 minutos de reacción.

La tabla 3-16 muestra la cantidad total de compuestos de azufre que ha sido eliminada, tanto por extracción directa como por conversión a su respectiva sulfona, a 75 minutos de reacción para cada uno de los soportes. Estos datos se representan en la fig. 3-26 y se discuten más adelante.

Tabla 3-16. Efecto del soporte sobre la eliminación total de azufre (conversión-extracción) presente en el DS, a 75 minutos de reacción, para una concentración de 10% de vanadio en diferentes soportes calcinados a 350°C; (*) los datos que se muestran para 10V/TiOR15B1 son sólo hasta 30 minutos de reacción.

Catalizador	Compuesto de azufre	Conversión (%)	Extracción (%)	Eliminación Total (%)
10V/ γ -Al ₂ O ₃ -350	T	80.2	8.7	88.9
	BT	88.5	3.0	91.6
	DBT	94.1	0.8	94.8
10V/TiOR15B1*-350	T	62.9	18.0	80.9
	BT	54.3	25.2	79.6
	DBT	90.5	4.6	95.1
10V/TiO ₂ AE-350	T	75.0	12.6	87.6
	BT	83.3	5.8	89.0
	DBT	98.3	0.6	98.9
10V/SiO ₂ -350	T	75.7	11.7	87.4
	BT	88.6	3.7	92.0
	DBT	92.6	0.9	93.5
10V/MgO-350	T	29.8	35.1	65.0
	BT	30.7	18.2	48.9
	DBT	33.0	5.0	38.0

En la fig. 3-26 se observa que, de los 5 soportes, el MgO presenta la menor eliminación de azufre obteniendo resultados menores al 65% con una conversión de sólo el 30% para los tres compuestos de azufre (tabla 3-16), donde la reactividad decrece en el orden T>BT>DBT, la cual es totalmente opuesta a la del resto de los soportes que es DBT>BT>T, con eliminaciones del orden de 95, 90 y 85% respectivamente, esto se ve reflejado en el consumo de agente oxidante durante la reacción (fig. 3-27) el cual está relacionado directamente con la conversión de los compuestos de azufre.

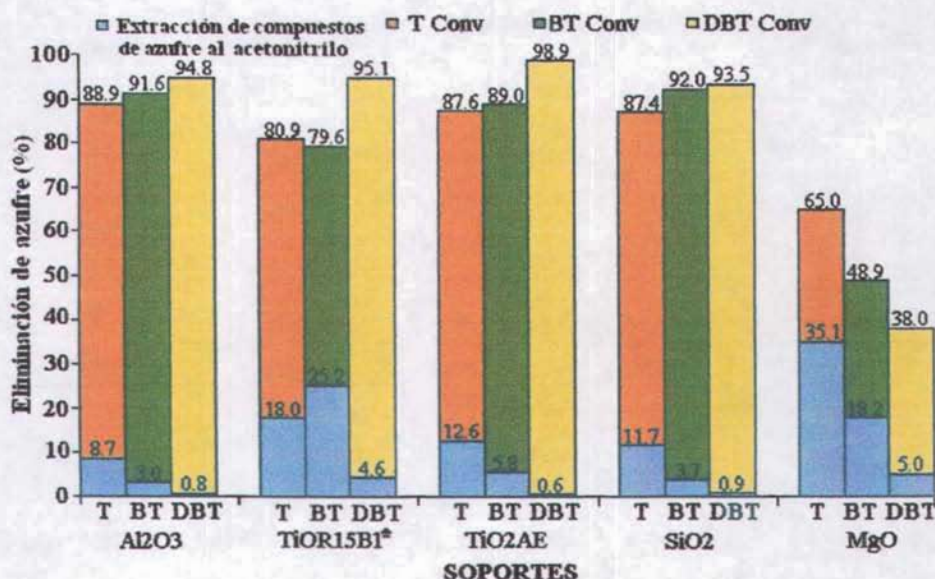


Fig. 3-26. Eliminación total de azufre (conversión-extracción) en función del soporte utilizado, a 75 minutos de reacción, con una concentración de 10% V a 350°C de calcinación; (*) los datos que se muestran para TiOR15B1 son sólo hasta 30 minutos de reacción.

Los catalizadores de concentración 10% V soportados en γ -Al₂O₃, TiO₂ rutilo, TiO₂ anatasa y SiO₂ presentan eliminaciones de azufre un tanto similares; sin embargo, tomando en cuenta la extracción directa de los compuestos de azufre, la cual es menor para el catalizador soportado en γ -Al₂O₃, el orden de actividad de los soportes es γ -Al₂O₃>TiO₂ anatasa >SiO₂>MgO, el cual es igual al obtenido por Otsuki et al. [9].

De acuerdo con Shibata [10] y Yamanaka [11], la superficie ácida de los óxidos metálicos disminuye en el orden $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{ZnO} \gg \text{MgO}$, Otsuki [9] sugiere que los sitios ácidos de los catalizadores actúan como un sitio activo en la oxidación de DBT con terbutil hipoclorito (t-BuOCl). En esta investigación el orden de actividad obtenido es el mismo que el orden de acidez de estos catalizadores óxidos.

También se determinó el consumo de H_2O_2 durante la reacción mediante titulaciones por la técnica de yodometría, observándose el efecto de la adición de 1 mL de H_2O_2 a los 40 y 50 minutos de reacción debido a que, en la mayoría de los casos, a los 20 minutos ha reaccionado la mayor cantidad de agente oxidante. Los datos obtenidos a partir de estas pruebas se muestran en la tabla 3-17.

Tabla 3-17. Cantidad de H_2O_2 consumida en la reacción de oxidación a través del tiempo para los catalizadores de concentración de 10% V en los diferentes soportes.

Tiempo (min)	Cantidad de H_2O_2 (mL) en el medio de reacción			
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiO_2AE	SiO_2	MgO
0	3.0	3.0	3.0	3.0
0.5	2.65	2.44	1.96	2.68
10	1.00	1.02	0.51	2.65
20	0.31	0.39	0.06	2.65
40*	0.05	0.06	0.03	2.62
50*	0.34	0.60	0.60	3.60
60	0.72	1.08	0.93	4.55
75	0.75	0.45	0.60	4.55

* Adición de 1 mL de H_2O_2 .

La fig. 3-27 muestra el consumo de H_2O_2 para los diferentes soportes, aquí se puede observar que el comportamiento de los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y SiO_2 es muy similar teniendo que el agente oxidante se consume rápidamente (20 min), mientras que en el caso de MgO no se observa reacción por parte del H_2O_2 , quedando 2.62 mL después de 40 minutos de reacción. El comportamiento que presentan los catalizadores en el consumo de H_2O_2 se ve reflejado en la eliminación de azufre que se obtiene con cada uno de ellos.

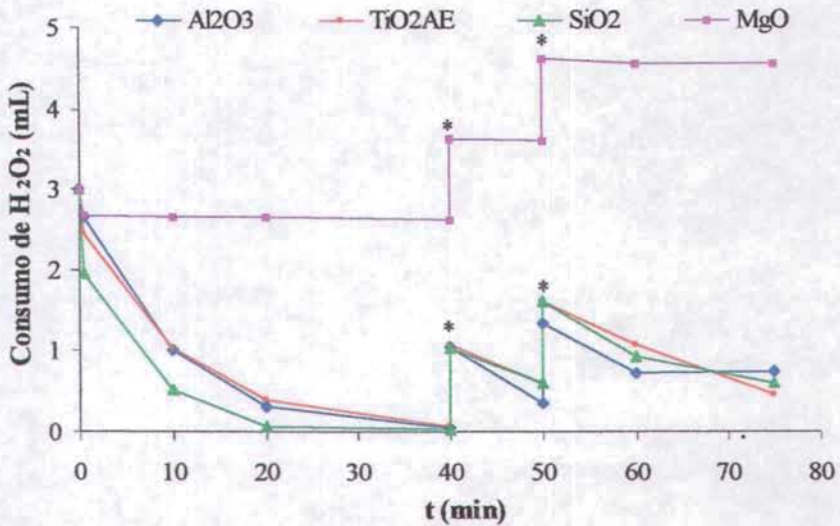


Fig. 3-27 Perfil del consumo de H_2O_2 para los catalizadores de 10% V en diferentes soportes calcinados a 350°C a 75 minutos de reacción. (*) adición de 1 mL de H_2O_2 .

REFERENCIAS

- [1] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press (1999) USA.
- [2] V. Jonson, V. Rebenstorf, R. Larsson, S. Lars, T. Anderson, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 84 (1988) 3547.
- [3] A. Khodakov, V. Olthof, A.T. Bell, E. Iglesia, J. Catal., 181 (1999) 205-206.
- [4] K.V.R. Chery, G. Kishan, Catalysis Section, Indian Institute of Chemical Technology. Hyderabad 500 007, India.
- [5] R. Chang, Química, McGraw-Hill. 4a ed. España (1997) 920-924.
- [6] J. Palomeque, J-M Clacens, F. J. Figueras, Catal., 211, 103-108 (2002).
- [7] Y. Shiraishi, Y. Taki, H. Takayuki, I. Komasaawa, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 3310-3318.
- [8] B. Zapata, F. Pedraza, M. A. Valenzuela, M. Gómez, E. Martínez, F. Murrieta, International Symposium on Advances in Hydroprocessing Oil Fractions, (2004).
- [9] S. Otuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara and T. Kabe, Sekiyu Gakkaishi, 44, (1), 18-24 (2001)
- [10] K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, T. Sumiyoshi, K. Tanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 2985 (1973).
- [11] T. Yamanaka, K. Tanabe, J. Phys. Chem., 80, (15), 1723 (1976).

DISCUSION GENERAL

El efecto que ejerce el soporte sobre la oxidación de los compuestos de azufre depende de la acidez del soporte, ya que se obtuvo el siguiente orden de actividad $10V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 10V/\text{TiO}_2 > 10V/\text{SiO}_2 > 10V/\text{MgO}$, el cual es igual al obtenido por Otsuki et al. [1] y coincide con el orden de acidez reportado por Shibata [2] y Yamanaka [3], lo que sugiere que los sitios ácidos de los soportes actúan como un sitio activo en la oxidación de compuestos azufrados y debe ser atribuido a la descomposición del H_2O_2 .

El sistema de reacción para la oxidación de compuestos de azufre tiene diferentes contribuciones, los compuestos de azufre son oxidados al sulfóxido y posteriormente a la sulfona correspondiente la cual, por su carácter polar, es extraída con el disolvente favoreciendo así la reacción de oxidación por la extracción del producto de la reacción.

Al evaluar el desempeño del disolvente en la reacción de oxidación con el catalizador $10V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-350}$, empleando acetonitrilo, butirolactona, 2-etoxietanol y agua, se encontró que el acetonitrilo es el más viable en el sistema de reacción empleado. Además de obtener buenas eliminaciones de azufre presenta el punto de ebullición más bajo respecto a los demás disolventes, por lo que se facilita su separación de los productos de reacción (sulfonas). Shiraishi et al. [4], Palomeque et al. [5] y Heimilch y Wallace [6] encontraron que este disolvente es uno de los más adecuados para dichos procesos. El agua como disolvente inhibe la oxidación de T, BT y DBT. Shiraishi et al. [7] reporta que a medida que aumenta la cantidad de agua en el medio de reacción, disminuye la eliminación de DBT del crudo ligero.

El estudio de la reacción de oxidación a diferentes temperaturas (30, 45 y 60°C) permitió comprobar que la oxidación de los compuestos de azufre aumenta al incrementar la temperatura; debido a que se registran mayores consumos de H_2O_2 lo que está de acuerdo con lo reportado por Palomeque et al. [5] quien encontró que se llega a un máximo cerca de los 60°C para después disminuir drásticamente por arriba de 97°C. Cedeño et al. [8] reporta que a mayor temperatura de reacción, se alcanza en menos tiempo la máxima conversión de los

compuestos de azufre. Un punto a considerar en este caso es la descomposición térmica del H_2O_2 , la cual compete con la disposición de oxígeno reactivo para la reacción de DSO.

Al emplear relaciones S/O de 1:6 y 1:40 se obtiene que con un incremento en la relación estequiométrica (hasta 20 veces) el orden de reactividad de los compuestos de azufre es $T > BT > DBT$ el cual es opuesto al obtenido con la relación 1:6 que es $DBT > BT > T$, lo que sugiere que con la relación 1:40 se tiene mayor cantidad de agua en el medio de reacción la cual desfavorece la oxidación de DBT. Resultados similares fueron encontrados por Shiraishi et al. [7] y Zapata et al. [9], asimismo Matsusawa et al. [10] y Moeni et al. [11] relacionan el aumento en el contenido de agua con la disminución de la velocidad de reacción.

REFERENCIAS

- [1] S. Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi*, 44, (1), 18-24 (2001)
- [2] K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, T. Sumiyoshi, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 2985 (1973).
- [3] T. Yamanaka, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, 80, (15), 1723 (1976).
- [4] Y. Shiraishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 4362-4375.
- [5] J. Palomeque, J. Marc-Clacens, F. Figueras, *J. Catalysis*, 211 (2002) 103-108.
- [6] B.N. Heimilch, T.J. Wallace, *Tetrahedron*, 51 (1995) 12363.
- [7] Y. Shiraishi, Y. Taki, H. Takayuki, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 3310-3318.
- [8] L. Cedeño, E. Hernández, F. Murrieta, F. Pedraza, XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, (2004) México.
- [9] B. Zapata, F. Pedraza, M. A. Valenzuela, M. Gómez, E. Martínez, F. Murrieta, *International Symposium on Advances in Hydroprocessing Oil Fractions*, (2004).
- [10] S. Matsusawa, J. Tanaka, S. Sato, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 149 (2002) 183-189.
- [11] L. Moeini-Nombel, S. Matsusawa, *J. Photochem. Photobiol. A*, 119 (1998) 15-23.

CONCLUSIONES

De los resultados de caracterización del soporte y los catalizadores se obtuvo que el área específica del soporte TiO_2 tipo rutilo (TiOR15B1) disminuye drásticamente debido posiblemente a la fusión de los cristales con el aumento en la temperatura de calcinación. Los catalizadores de $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestran una disminución del área con el incremento de la cantidad de vanadio debido a la formación de cristales de V_2O_5 que obstruyen los poros del soporte.

La difracción de rayos X para los catalizadores de $\text{V}/\text{TiOR15B1}$ y $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra picos característicos tanto del soporte correspondiente (TiO_2 rutilo y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente) como de V_2O_5 , sin embargo las reflexiones asociadas con los cristales de vanadio no se observan para las concentraciones de 1 y 5% indicando con esto la efectiva distribución del vanadio sobre el soporte.

El ATG de los catalizadores $\text{V}/\text{TiOR15B1}$ y $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra que, en ambos casos, alrededor del 90% de la pérdida de peso ocurre dentro de los 400°C del análisis; asimismo, en los termogramas del ATD se observan transiciones arriba de 600°C para los catalizadores de concentración mayor a 10% V las cuales corresponden a la recrystalización de V_2O_5 .

De las pruebas de actividad catalítica se obtiene una similitud en el comportamiento catalítico de los catalizadores de $\text{V}/\text{TiOR15B1}$ y $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ encontrando que la máxima eliminación de T, BT y DBT se alcanza en los primeros 5 minutos de reacción, sin embargo los catalizadores de $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan mayores eliminaciones de DBT (refractario en HDS) con menor concentración de vanadio determinando que el catalizador de $10\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-350}$ es el más adecuado para este proceso debido a que concentraciones superiores de vanadio no aumentan significativamente la eliminación de azufre.

Al llevar a cabo el proceso de oxidación con el catalizador $10\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-350}$ empleando diferentes disolventes, se encontró que la eliminación de compuestos de azufre disminuye en

el orden acetronitrilo>butirolactona>2-etoxietanol>>agua, teniendo que el acetronitrilo es el disolvente más adecuado por obtener mayores niveles de desulfuración del diesel.

La temperatura de reacción tiene un efecto importante en la oxidación de compuestos de azufre, ya que al incrementar la temperatura (de 30 a 60°C) se consumen mayores cantidades de agente oxidante (H_2O_2), lo que sugiere una adición periódica de éste logrando un incremento en la oxidación de compuestos de azufre, alcanzando así niveles de desulfuración cercanos al 100%. Asimismo, la temperatura modifica el orden de reactividad de los compuestos de azufre siendo T>BT>DBT a 30°C, DBT>T>BT a 45 °C y DBT>BT> T a 60°C.

La relación S/O tiene un efecto significativo en el orden de reactividad de los compuestos de azufre, encontrando que para la relación 1:6 el orden DBT>BT>T es totalmente opuesto al obtenido con una relación 1:40 que es T>BT>DBT, debido a la presencia de una mayor cantidad de agua presente en el medio de reacción lo cual disminuye la oxidación de DBT.

El soporte catalítico juega un papel muy importante sobre la oxidación de compuestos de azufre, pues al soportar una concentración de 10% V en diferentes materiales, se encontró que la actividad disminuye en el orden $\gamma-Al_2O_3$ >TiO₂ anatasa>SiO₂>MgO, el cual es similar a su orden de acidez, encontrando así una dependencia entre la acidez del soporte y la actividad catalítica del catalizador.

Considerando a la DSO como un post-tratamiento a HDS y tomando en cuenta que con el sistema de desulfuración llevado a cabo en esta investigación se elimina el 95% de los compuestos de azufre, se puede obtener un diesel con un nivel de azufre de 25 ppm, el cual cumple con lo requerido por Estados Unidos de América, Europa y también con las normas mexicanas para combustibles.

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 N₂ a 77 K y aplicando ecuaciones como la de Beunauer-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].

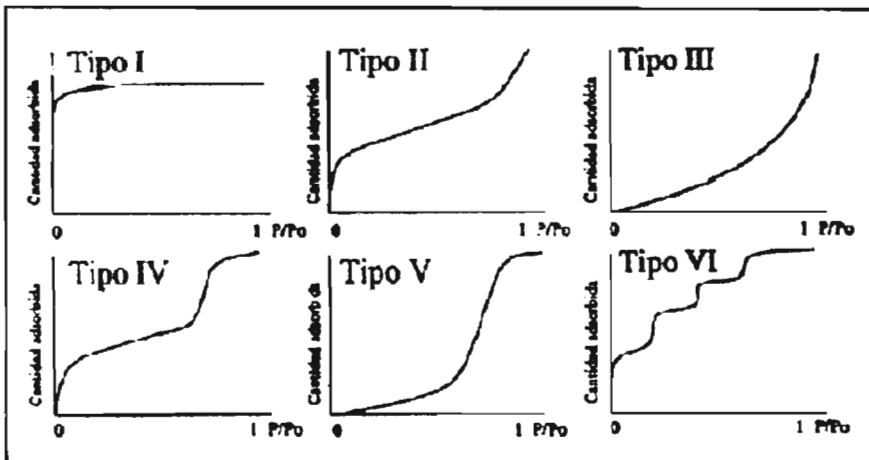


Fig 1. Clasificación de isotermas de adsorción según la IUPAC.

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 fisiorción, 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.

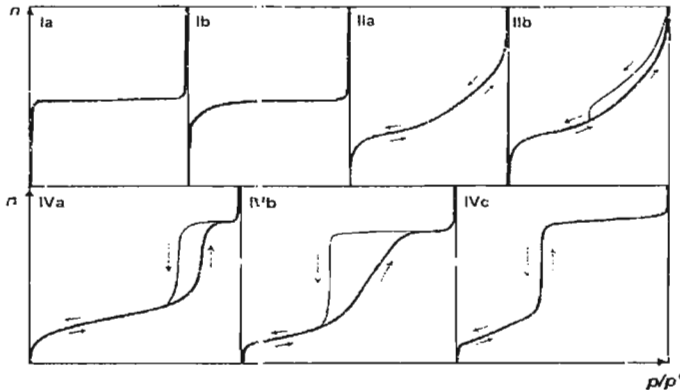


Fig. 2. Subdivisión de las isothermas de adsorción de tipo I, II y IV [1]

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 Po.

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 E₁ 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/Po 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 (6.023×10^{23} moléculas/mol).

A_{CS} = área seccional de la molécula de adsorbato (16.2 \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.

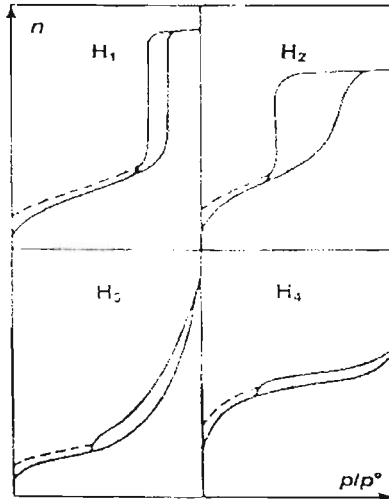


Fig. 3. Clasificación de los ciclos de histéresis de la IUPAC

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 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.

σ = tensión superficial.

θ = 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 δ 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 δ 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 (ΔT), 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 ΔT 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 recibe 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 estabilizará en la temperatura crítica, por lo que ΔT 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 ΔT 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]

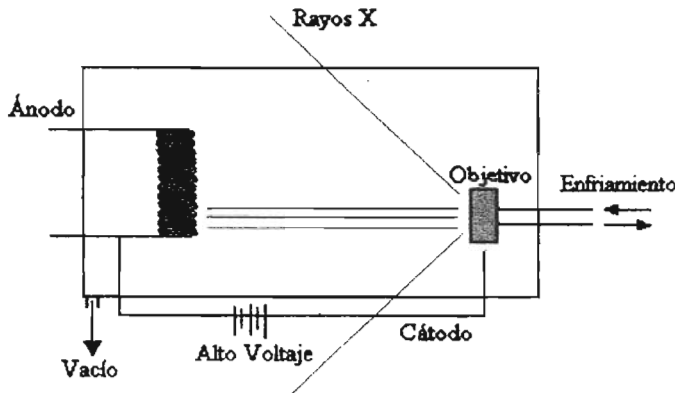


Fig. 1 Esquema de una fuente de rayos X

Los rayos X tienen longitudes de onda del orden de \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 $\text{Cu K}\alpha$ generada por un electrón que sufre una transición de la capa L a la K. También existe la $\text{Cu K}\beta$ generada por la transición de un electrón de la capa M a la capa K. Para los experimentos de difracción se utiliza generalmente la $\text{K}\alpha$, para eliminar el espectro continuo y la $\text{K}\beta$ 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 λ 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 $\text{Cu K}\alpha$) y un detector movable que mide la intensidad de la radiación difractada como una función del ángulo 2θ 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. Siemieniewska, *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

ACL	Aceite Cíclico Ligero
AFT	Ácido Fosfotúngstico
ALC	Aceite Ligero Comercial
BT	Benzotiofeno
CCl₄	Tetracloruro de Carbono
CG-ADE	Cromatografía de Gases con Análisis Difractoelectrónico
DBT	Dibenzotiofeno
DCA	Dicianoantraceno
DCE	Desulfuración por Conversión/Extracción
DEDBT	Dietildibenzotiofeno
DE-GOL	Directamente Encontrados en el Gasóleo Ligero
DI	Disolvente
DMDBT	Dimetildibenzotiofeno
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DOAU	Desulfuración Oxidativa Asistida por Ultrasonido
DS	Diesel Sintético
DSO	Desulfuración Oxidativa
EM	Espectroscopia de Masas
GOV	Gasóleo de Vacío

HBP	Hidroxibifenilo
HDEBP	Hidroxi dietil bifenil
HDS	Hidrodesulfuración
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
HT	Hidrotalcitas
MDBT	Metildibenzotiofeno
RCS	Reducción Catalítica Selectiva
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
T	Tiofeno
TBHP	<i>ter</i> -butil hidroperóxido
<i>t</i>-BuOCL	<i>ter</i> -butil hipoclorito
TS	Titanosilicatos
US EPA	Environmental Protection Agency of United States