



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DEL EFECTO DEL DISOLVENTE
EN LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE
COMPUESTOS TIOFÉNICOS PRESENTES EN
UN DIESEL SINTÉTICO”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
**MAESTRA EN INGENIERÍA
ING. QUÍMICA - ING. DE PROCESOS**

P R E S E N T A :

I. Q. HILDA GÓMEZ BERNAL

Asesor: Dr. Luis Cedeño Caero



MÉXICO, D. F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera
Secretario: Dr. Pedro Roquero Tejeda
Vocal: Dr. José Ricardo Gómez Romero
1^{er} Suplente: Dr. Rodolfo Zanella Specia
2^{do} Suplente: Dr. Luis Francisco Pedraza Archila

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis, UNICAT.
Facultad de Química, UNAM
Ciudad Universitaria, México, D. F.

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Luis Cedeño Caero

Firma

SUSTENTANTE:

I.Q. Hilda Gómez Bernal

Firma

AGRADECIMIENTOS

A Dios por regalarme 27 años llenos de satisfacciones.

A mis padres agradezco infinitamente el ser parte de una familia hermosa, el poder ver en sus miradas el amor y sentirme fruto de él, por enseñarme a creer y a trabajar por lo que quiero. Agradezco a los dos su apoyo incondicional y sus consejos, a mi mamá en especial por su fortaleza y a mi papasín por toda su ternura.

A mis hermanos Gabriela, Francisco y Mauricio por acompañarme, por escucharme, por los juegos y hasta por las pequeñas peleas. Los quiero con el alma y son parte de mí.

Al Dr. Luis Cedeño Caero, mi asesor, por guiarme en este proyecto, por su confianza y por brindarme su apoyo en cualquier situación. Mil gracias por todo, sin usted mi estancia en esta gran ciudad hubiese sido más complicada.

A mi tía Silvia, Nena, Tere y demás familiares por su confianza y por las bonitas pláticas. Gracias por estar ahí.

A mis amigos por su compañía, su paciencia y su ayuda. En especial a Jorge, Santos y Arturo que han estado conmigo durante los últimos años.

A mis maestros por su profesionalismo y enseñanzas.

A mis compañeros de maestría y laboratorio por los momentos agradables que compartimos.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por su colaboración en la realización de los análisis de espectroscopia Raman.

A la Q. I. María Cecilia Salcedo Luna por su colaboración en la realización de los análisis de DRX.

Al I. Q. Iván Puente Lee por su colaboración en la realización de los análisis de SEM-EDX.

Al CONACYT y D.G.E.P.-UNAM por las becas otorgadas durante mi estancia en el programa de maestría.

Índice

Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción	3
2. Generalidades	8
2.1. Introducción	9
2.2. Desulfuración	10
2.2.1. Tecnologías de hidrodesulfuración	11
2.2.2. Alternativas	14
2.2.2.1. Cambios en el punto de ebullición por alquilación	14
2.2.2.2. Desulfuración por adsorción	14
2.2.2.3. Desulfuración por extracción	15
2.2.2.4. Biodesulfuración	15
2.2.2.5. Desulfuración por oxidación selectiva	16
2.3. Disolventes y sus efectos en las reacciones químicas	20
2.4. Desulfuración Oxidativa (ODS) en presencia de diferentes disolventes	24
3. Desarrollo experimental	27
3.1. Materiales y Reactivos	28
3.2. Preparación del catalizador	29
3.3. Caracterización del catalizador	30
3.3.1. Fisisorción de N ₂	30
3.3.1.1. Determinación del área específica	31
3.3.1.2. Distribución del volumen de poros	31
3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	32
3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)	33
3.3.4. Espectroscopía Raman	34
3.4. Metodología para las pruebas de oxidación	35
3.4.1. Análisis de productos	35
3.4.2. Análisis de la cantidad de oxidante presente durante la reacción	36
3.5. Diferentes pruebas de desulfuración	37
3.5.1. Pruebas de Desulfuración Oxidativa	37

3.5.2. Pruebas de extracción	37
4. Resultados y Discusión	39
4.1. Caracterización de catalizadores	40
4.1.1. Fisisorción de N ₂	40
4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)	40
4.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)	41
4.1.4. Espectroscopía Raman	42
4.2. Resultados de una prueba típica de ODS	43
4.3. Resultados de ODS con cada disolvente	47
4.4. Resultados de ODS a cada temperatura	52
4.5. Extracción física	58
Discusión General y Conclusiones	62
Referencias Bibliográficas	67
Apéndice. Trabajos publicados relacionados con la tesis.	71

RESUMEN

Las nuevas regulaciones con respecto al contenido del azufre en el diesel han motivado la búsqueda de métodos alternativos para su desulfuración. Las tecnologías tradicionales como el proceso de hidrotratamiento (HDT), presentan serios problemas para cumplir con estas regulaciones debido a la presencia de compuestos poliaromáticos de azufre en grandes cantidades, tal como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados, especialmente el 4,6-dimetil dibenzotiofeno.

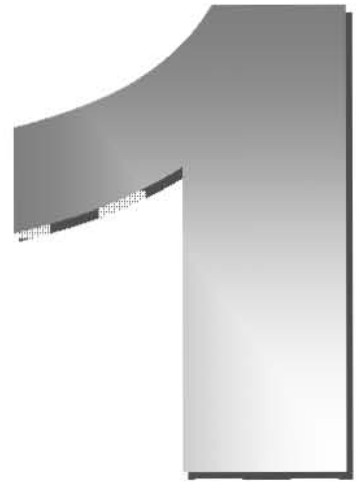
El proceso de Desulfuración Oxidativa representa una ruta alternativa para la desulfuración del diesel que complementa al hidrotratamiento. Este tipo de desulfuración convierte las especies de azufre de los combustibles en sulfonas en presencia de un agente oxidante. Las sulfonas son compuestos con alta polaridad, lo que facilita su separación mediante extracción con disolventes. Debido a esto, la selección del disolvente juega un papel muy importante en este proceso, no sólo para la separación de las sulfonas sino también para el rendimiento de la reacción.

En este trabajo se utilizaron cuatro disolventes polares: acetonitrilo, gamma-butirolactona, N,N-dimetil formamida y 2-etoxietanol. El proceso catalítico ODS de una mezcla modelo de 2-metil tiofeno (2-MT), 2,5-dimetil tiofeno (2,5-DMT), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-methyl dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimethyl dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) disueltos en hexadecano se llevó a cabo en un reactor batch isotérmico (30-70°C) usando V_2O_5/Al_2O_3 como catalizador y peróxido de hidrógeno como agente oxidante en presencia de un disolvente polar. Los resultados muestran diferencias importantes en la remoción de azufre y rendimiento a sulfonas dependiendo del disolvente utilizado. Se observó que la remoción total de azufre se obtiene mediante oxidación y/o extracción física de los compuestos tiofénicos. En este contexto, el rendimiento a sulfonas obtenido muestra que la reactividad de los compuestos de azufre estudiados es como sigue: DBT > 4MDBT > 4,6-DMDBT > BT. A las condiciones de operación de este estudio no se lograron obtener las sulfonas correspondientes al 2-MT y 2,5-DMT. Esta tendencia de reactividad se mantiene con todos los disolventes utilizados en este estudio, aunque la producción de sulfonas disminuye dependiendo del disolvente, como se muestra a continuación: Acetonitrilo > γ -Butirolactona > 2-Etoxietanol > N,N-Dimetil formamida. El rendimiento a sulfonas con acetonitrilo fue del 40-95% (dependiendo del compuesto de S), pero la remoción total de los compuestos benzotiofénicos fue del 90-100%. Por otro lado, en presencia de N,N-dimetil formamida la remoción de estos compuestos fue del 50-70%.

ABSTRACT

New regulations regarding sulfur content in fuels have motivated a search of alternative methods for desulfurization. Traditional technologies, like hydrotreatment (HDT) process, have major problems to meet such regulations due to the presence, in high quantities, of poliaromatic sulfur compounds such as dibenzothiophene (DBT) and its derivatives, especially 4,6-dimethyl dibenzothiophene (4,6-DMDBT).

Oxidative desulfurization (ODS) process represents an alternative route to diesel desulfurization that complements HDT. This type of desulfurization converts the sulfur species in fuels to sulfones in presence of an oxidant agent; these compounds are increased in polarity, which makes their separation via solvent extraction more feasible. Thus solvent selection plays a very important role in this process, not only for sulfones separation but also for the reaction yield. Four polar solvents were tested in this work, which were acetonitrile, γ -butyrolactone, N,N-dimethylformamide and 2-ethoxyethanol. The catalytic ODS of a model mixture of 2-methyl thiophene (2-MT), 2,5-dimethyl thiophene (2,5-DMT), benzothiophene (BT), dibenzothiophene (DBT), 4-methyl dibenzothiophene (4-MDBT) and 4,6-dimethyl dibenzothiophene (4,6-DMDBT) dissolved in hexadecane was carried out in an isothermal batch reactor (30-70°C) using V_2O_5/Al_2O_3 as catalyst and hydrogen peroxide as oxidant in presence of a polar solvent. Results show important differences in sulfur removal and their yield to sulfones, when using each solvent. It was observed that total sulfur removal is attained by oxidation and/or physical extraction of thiophenic compounds. In this context, the obtained yield to sulfones shows that the oxidation reactivities of the sulfur compounds studied are DBT > 4MDBT > 4,6-DMDBT > BT. Sulfones corresponding to 2-MT and 2,5-DMT were not obtained in this study. This reactivity trend remains with all the solvents used, although sulfones production decreases depending on the solvent as follows: Acetonitrile > γ -Butyrolactone > 2-ethoxyethanol > N,N-Dimethylformamide. The yield to sulfones with Acetonitrile was 40-95% (depending on S compounds), but total sulfur removal approached 90-100%. On the other hand, with N,N-dimethylformamide sulfur removal reached only 50-70%.



INTRODUCCIÓN

1. Introducción

La comunidad Europea y los Estados Unidos de Norteamérica introducirán en este año nuevas limitaciones en cuanto al contenido de azufre para gasolina y diesel, de menos de 50 ppm. En 5 a 10 años, en el resto del mundo se demandarán de hecho cero emisiones y en consecuencia cero contenido de S [Song, 2003]. Lo cual requerirá que las refinerías produzcan combustibles con ultra bajo contenido de S (ULS) por sus siglas en inglés. Aunque los productos del proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) cumplen con los requerimientos de contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, número de octano y cetano entre otros, no satisfacen los requerimientos de ULS. Por lo tanto se requiere incrementar la eficiencia de las tecnologías de desulfuración, como un punto clave para alcanzar las expectativas.

En México se ha estado revisando la modificación a la norma NOM-086-SEMARNAT-2003 y se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 30 ppm para gasolina Magna y de 15 ppm para diesel a partir de 2008. Como consecuencia de esta propuesta, el Sistema Nacional de Refinerías ha considerado algunas mejoras al proceso de HDS, por ejemplo: incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrógeno de recirculación con una mayor pureza al reactor, operar a una mayor temperatura y presión, mejorar la distribución del flujo y el perfil térmico en el reactor mediante el uso de internos de nueva tecnología, etc. Sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé sean muy elevados. Adicionalmente, la incertidumbre de las especificaciones del producto final en variables como el contenido de aromáticos, número de cetano, etc., enfatizarán la necesidad para disponer de soluciones flexibles, que den opciones de inversión para cumplir con las especificaciones futuras de los combustibles con una inversión mínima.

Lo anterior ha motivado la investigación y desarrollo de tecnologías alternas que permitan obtener diesel con ULS, minimizando los costos de operación y de inversión. Los procesos de desulfuración (DS) pueden ser clasificados, de acuerdo con Babich y Moulijn [2003], por el destino de los organoazufrados presentes en los combustibles, por la función del hidrógeno o la naturaleza del proceso usado (químico y/o físico). De acuerdo a la forma en la cual los organoazufrados son transformados, el proceso puede ser dividido en 3 grupos; si la molécula azufrada es descompuesta, si es separada sin descomposición o ambas. La HDS es un ejemplo típico del proceso donde la molécula es descompuesta, formando productos sulfurados gaseosos que posteriormente son

transformados en azufre. Las otras posibilidades, que hoy en día son la base de nuevas tecnologías, proveen alternativas interesantes para la producción de combustibles con ULS, por ejemplo, los procesos de separación de organoazufrados por extracción o adsorción selectiva. Los cuales no requieren hidrógeno, y por lo tanto no es necesario el hidrotratamiento.

De entre los nuevos procesos que se proponen sobresale la desulfuración oxidativa (ODS), este proceso aun cuando no es totalmente nuevo ha sido de interés creciente para dar solución a la necesidad de producir combustibles libres de azufre [Babich y col., 2003]. El proceso ODS consiste esencialmente en convertir por oxidación los compuestos del tipo tiofénicos primeramente a sus correspondientes sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, las cuales siendo solubles en disolventes polares, se remueven por extracción [Otsuki y col., 2000; Te y col., 2001; Murata y col., 2004].

En comparación con la HDS catalítica convencional, la ODS puede ser considerada como una alternativa para una desulfuración profunda, dado que ésta se lleva a cabo a condiciones suaves, como son: temperatura menor de 70°C y presión atmosférica [Wang y col., 2003]. En la oxidación de los compuestos benzotiofénicos o dibenzotiofénicos a sus respectivos sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, el S divalente puede ser oxidado por adición electrofílica de átomos de oxígeno para obtener un S hexavalente de sulfonas [Belen´Kii, 1990]. Las propiedades fisicoquímicas de las sulfonas son considerablemente diferentes de sus hidrocarburos precursores. Las sulfonas 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.

Algunos oxidantes y catalizadores han sido usados con éxito, Aida y col. [2000] reportan que los mejores oxidantes de organoazufrados son: el ácido perfórmico, el pertrifluoroacético y una mezcla de ácido fórmico o trifluoroacético con peróxido de hidrógeno. Estos sistemas denominados homogéneos, con perácidos orgánicos generalmente incrementan su actividad catalítica por medio de un promotor de radicales, como es el caso de luz ultravioleta.

Con el objeto de hacer más rentable el proceso de ODS, se han realizado estudios para la oxidación de moléculas modelo de azufre, utilizando catalizadores heterogéneos a base de Ti-zeolitas y peróxido de hidrógeno [Hulea y col., 2001; Moreau y col., 1997], no obstante, los resultados obtenidos muestran que este tipo de catalizadores presentan

problemas en cuanto a restricciones en el tamaño de las moléculas a oxidar y la inhibición de los sitios activos por la presencia de agua. En esta línea, se han evaluado nuevos materiales que pueden ser empleados como catalizadores hidrófobos para el proceso en cuestión [Palomeque y col., 2002; Bhaumik y col., 2000]. Estos sólidos han mostrado un mejor desempeño en reacciones de oxidación en fase líquida y en presencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

La desulfuración de un diesel sintético y la extracción de los productos oxidados usando acetonitrilo como disolvente ha sido estudiada recientemente por Cedeño y col., [2004 y 2005], con un catalizador de vanadio. A partir de los resultados obtenidos, se encontró el siguiente orden de remoción: Dibenzotiofeno (DBT) > Benzotiofeno (BT) > 4-Metil dibenzotiofeno (4-MDBT) > 2-Metil tiofeno (2-MT) > 2,5-Dimetil tiofeno (2,5-DMT) > 4,6-Dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), en una secuencia parecida al proceso convencional de HDS, excepto para BT y los alquil tiofénicos (2-MT y 2,5-DMT) que prácticamente no son oxidados. Sin embargo, si las variables del proceso son modificadas este orden se ve alterado, debido posiblemente a que el impedimento estérico de los grupos metilo cercanos al azufre es importante. El análisis de las variables del proceso mostró que con bajas relaciones diesel/disolvente y exceso estequiométrico de agente oxidante, se pueden obtener altas remociones de los compuestos organoazufrados presentes en el diesel, debido a que en estas condiciones el equilibrio de oxidación y extracción se ve favorecido.

En esta línea y con el propósito de conocer a más detalle el proceso de oxidación y extracción, en el presente trabajo se evaluó el efecto del disolvente de extracción. Se usaron diferentes disolventes (acetonitrilo [C_2H_3N], γ -Butirolactona [$C_4H_6O_2$], N,N-Dimetilformamida [C_3H_7NO] y 2-Etoxietanol [$C_4H_{10}O_2$]) y se evaluó la actividad catalítica de V_2O_5/Al_2O_3 a diferentes temperaturas de reacción. La remoción total de organoazufrados representativos del diesel obtenida por ODS se comparó con la remoción obtenida por extracción física de éstos, en un sistema similar en ausencia de catalizador y agente oxidante, con la finalidad de evaluar la contribución del proceso de extracción y analizar la posibilidad de realizar este proceso después de la HDS, para la obtención de combustibles con bajo contenido de S.

En el capítulo de Generalidades de esta tesis, se revisan los antecedentes sobre los procesos de desulfuración y las tecnologías alternas para disminuir el contenido de S en combustibles, como es el caso de la ODS. Se presenta además una revisión sobre el

efecto de disolventes en las reacciones químicas y principalmente sobre ODS, para finalmente presentar los objetivos del presente proyecto.

En el tercer capítulo se presenta la descripción del trabajo experimental realizado; la preparación del catalizador y su caracterización, la descripción de las pruebas de actividad catalítica y extracción, y la metodología para el seguimiento del avance de reacción. Posteriormente se presentan los resultados obtenidos y su discusión, para finalmente presentar las conclusiones.

2

GENERALIDADES

2. Generalidades

Este capítulo incluye la revisión bibliográfica sobre la importancia del estudio de los procesos de desulfuración, los métodos convencionales para hacerlo y las nuevas alternativas, donde se incluye la Desulfuración Oxidativa, el método de desulfuración en estudio. También se incluye la revisión de los efectos del disolvente en las reacciones en fase líquida, ya que es el objetivo primordial de este trabajo. Finalmente se presentan los objetivos de esta tesis.

2.1. Introducción

En la actualidad la principal fuente de energía es el petróleo ya que cubre alrededor de la mitad de los requerimientos energéticos mundiales. El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos con cantidades significativas de nitrógeno (desde trazas hasta 6%), azufre (desde trazas hasta 8%), oxígeno (desde trazas hasta 1.8%) y pequeñas cantidades de vanadio y níquel entre otros. Esta mezcla debe ser sometida a un proceso de refinación para obtener productos con características específicas como son los combustibles, lubricantes, ceras, el asfalto y disolventes. Este proceso involucra principalmente las siguientes etapas: desalación, destilación, hidropceso, rompimiento por agua, descomposición catalítica, coquización, entre otros.

La destilación nos permite separar los diferentes cortes del petróleo. De la parte superior se obtiene la nafta, el producto destilado medio incluye al diesel y los combustibles para motores de reacción. El queroseno y ciertos disolventes especiales se obtienen por destilación de estas dos fracciones. Las fracciones de las partes inferiores pueden utilizarse como aceite combustible pero generalmente se destilan al vacío para obtener un mejor rendimiento del aceite destilado.

La gasolina, el diesel y otros combustibles equivalen aproximadamente al 75% de todos los productos de la refinería. En la actualidad alrededor de 2.2 millones de barriles de diesel se consumen cada día en los Estados Unidos y de acuerdo a estudios recientes se espera que la demanda se incremente considerablemente en la primera parte de este siglo de tal forma que Europa y los Estados Unidos tendrán escasez de este producto. La química del procesamiento del diesel está cobrando mucho interés, especialmente todo lo relacionado con la eficiencia térmica y aspectos ambientales, que incluye a los

contaminantes y las emisiones de gases invernadero [Song y col, 2003]. Los compuestos de azufre son particularmente indeseables en los combustibles ya que además de ser responsables de corrosión en los equipos de refinación y en convertidores catalíticos genera SO_x durante su combustión, contaminantes atmosféricos a los cuales se les atribuye la formación de la lluvia ácida, el ozono y el smog [Hulea y col., 2001].

Debido a lo anterior y al creciente consumo de combustibles como la gasolina y el diesel, las normas ambientales son cada vez más estrictas con respecto a la calidad de éstos. La comunidad Europea reducirá los límites de azufre en diesel a <50 ppm en el 2005 y 15 ppm en los Estados Unidos en el 2006 [Te y col, 2001]. En México se ha estado revisando la modificación a la norma NOM-086-SEMARNAT-2003 y se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 30 ppm para gasolina Premium y de 15 ppm para diesel.

Este interés en combustibles ultra limpios también se debe a la necesidad de nuevas tecnologías con control de emisiones para motores de combustión interna, especialmente para diesel, y a su aplicación en nuevos vehículos con celdas de combustible que requerirían combustibles literalmente sin azufre [Song y col, 2003].

2.2. Desulfuración

Existen diversas maneras de clasificar los procesos de desulfuración, una de ellas se enfoca al proceso fisicoquímico clave de remoción de azufre como se muestra en la figura 2.1.

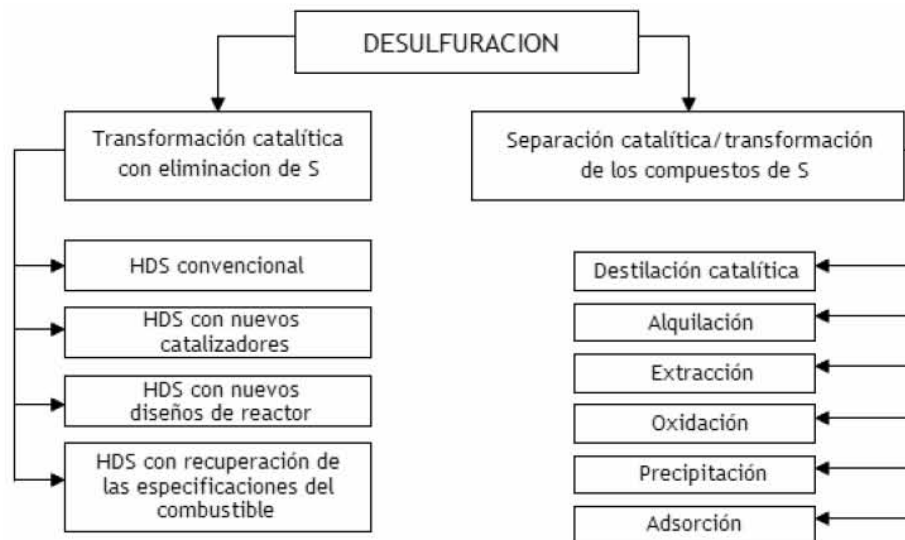


Figura 2.1. Tecnologías de desulfuración clasificadas por la naturaleza del proceso de remoción de azufre. [Babich y col., 2003]

Las tecnologías más desarrolladas son las que convierten catalíticamente los compuestos organoazufrados eliminando azufre, ejemplos de éstas son el hidrotratamiento y la combinación del mismo con otros procesos químicos que permiten cumplir con las especificaciones del combustible como índice de cetano, contenido de aromáticos, nitrógeno total, azufre total, entre otras.

La principal característica de la otra rama de tecnologías es la aplicación de procesos fisicoquímicos diferentes al hidrotratamiento para separar o transformar los compuestos organoazufrados tal como la destilación catalítica, la extracción, la oxidación, entre otras.

2.2.1. Tecnologías de Hidrodesulfuración

El proceso catalítico de hidrodesulfuración (HDS) convierte compuestos organoazufrados en sulfuro de hidrógeno (H_2S) e hidrocarburos a altas temperaturas y alta presión parcial de hidrógeno. Los catalizadores característicos de HDS convencional son sulfuros de CoMo o NiMo soportados en Al_2O_3 . El nivel de desulfuración, actividad y selectividad depende del catalizador utilizado, las condiciones de reacción, la naturaleza y concentración de los compuestos de azufre presentes en la corriente a tratar y del diseño del reactor y del proceso.

Los compuestos de azufre están presentes en la mayoría de las fracciones del crudo y su reactividad varía dependiendo de su estructura y su densidad electrónica. Las fracciones de bajo punto de ebullición contienen principalmente compuestos organoazufrados alifáticos, entre ellos mercaptanos, sulfuros y bisulfuros. Estos compuestos son muy reactivos en procesos de hidrotratamiento convencional y pueden ser fácilmente removidos. Las fracciones de mayor punto de ebullición contienen predominantemente compuestos de azufre con anillos tiofénicos como tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados, los cuales son más difíciles de convertir vía hidrotratamiento. En la figura 2.2 se muestran algunos de los compuestos organoazufrados presentes en los diferentes combustibles así como su reactividad en HDS. Se puede ver que la reactividad de los compuestos de azufre disminuye en el siguiente orden: mercaptanos > tiofeno > tiofeno alquil substituido > BT > BT alquil substituido > DBT > DBT alquil substituido. De acuerdo con esto, Song y col. [2003] reportan la siguiente clasificación de los compuestos de azufre en cuatro grupos de acuerdo a su reactividad en HDS, estas reactividades fueron descritas por las constantes

de pseudo-primer orden. El primer grupo lo conforman predominantemente los BT's alquil substituidos; el segundo, DBT y DBT's substituidos en posiciones diferentes a 4 y 6; el tercero, DBT's substituido en las posiciones 4 o 6; y el cuarto lo comprende el DBT substituido en las posiciones 4 y 6. La constante de rapidez relativa de HDS para cada uno de estos grupos es 36, 8, 3, 1, respectivamente [Ma y col., 1994 y 1995].

Investigaciones recientes [Kabe y col., 1992, Ma y col., 1994, Gates y col., 1997] han demostrado que los compuestos de azufre que permanecen en el diesel con niveles de azufre menores a 500 ppm son los DBT's substituidos en las posiciones 4 y/o 6. Por consiguiente, para disminuir el contenido de azufre a 15 ppm, mediante HDS convencional, sería necesario aumentar el volumen de catalizador en 3.2 veces el volumen actual [Song y col., 2003].

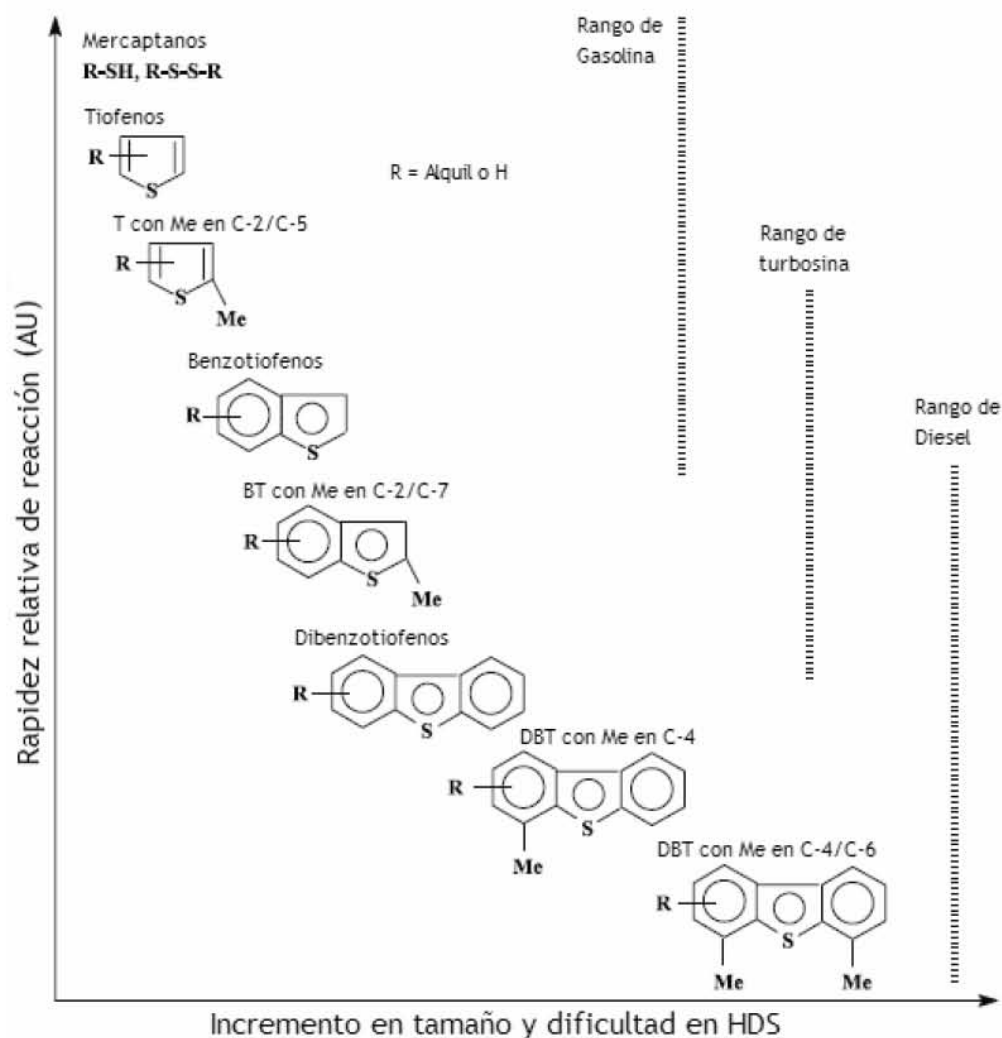


Figura 2.2. Reactividad de varios compuestos organoazufrados en HDS [Song, 2003].

El hidrotratamiento de los compuestos tiofénicos procede mediante dos mecanismos de reacción diferentes. El primero, llamado hidrogenólisis, consiste en la eliminación directa del átomo de azufre rompiendo el enlace C-S. El segundo, consiste en la hidrogenación del anillo bencénico para posteriormente remover el azufre. Se ha demostrado que los compuestos refractarios como el 4,6-DMDBT son desulfurados predominantemente por este último mecanismo [Isoda y col., 1994, Mochida y col., 1996].

Debido a esto, las nuevas formulaciones de catalizadores se enfocan en: (1) aumentar la capacidad de hidrogenación de los catalizadores; (2) acidificar los catalizadores para inducir la isomerización de los grupos metilo lejos de las posiciones 4 y 6. También se ha intentado mejorar la actividad de los catalizadores usando diferentes soportes como TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, HY, MCM-41, entre otros, incrementando las cargas de los metales activos, modificando los procedimientos de preparación, usando aditivos o promotores adicionales, añadiendo otros metales base o incorporando metales nobles como Pt, Pd, Ru, etc. [Song y col., 2003].

Además de nuevas formulaciones de catalizadores, otra opción para mejorar el hidrotratamiento es actualizar los equipos de reacción. Estos nuevos diseños de reactor consisten en agregar un segundo reactor para aumentar el grado de desulfuración. Si se remueven el H_2S y el NH_3 de los gases de salida del primer reactor, se puede mejorar el desempeño de este reactor. También se han diseñado reactores con dos o tres camas catalíticas a flujo concurrente y contra corriente [Maxwell, 1997, Dautzenberg, 1999]. El diseño concurrente presenta una desventaja en los perfiles de concentración de H_2 y H_2S , ya que la concentración de H_2S al final del reactor es muy alta y esto inhibe la desulfuración de los compuestos de azufre más refractarios. Una solución para esto es el diseño a contra corriente. La dificultad de este tipo de diseño en el caso del hidrotratamiento de destilados es el contacto vapor-líquido y la prevención de puntos calientes en el reactor.

Otra opción para producir diesel con bajo contenido de azufre es incrementar la severidad del proceso de hidrotratamiento, pero esto a su vez genera reacciones secundarias indeseables que derivan en disminución del índice de cetano y por otro lado, hoy en día se procesan crudos más pesados (<20° API), los que contienen una mayor cantidad de aromáticos y poliaromáticos [Song, 2003].

En conclusión, los procesos de hidrodesulfuración convencional no permiten alcanzar los niveles de azufre en combustibles requeridos para cumplir con las nuevas regulaciones

ambientales. Esto ha llevado a buscar nuevas formulaciones de catalizadores así como diferentes diseños de reactores y condiciones de operación más severas, lo que incrementa los costos del proceso.

2.2.2. Alternativas

Existen otras alternativas para la desulfuración de combustibles que se han ido fortaleciendo conforme cambia la normatividad ambiental, tomando en cuenta las dificultades que presenta el hidrotratamiento. Una de las principales características de estas alternativas es la ausencia de hidrógeno en el proceso. Entre las más destacadas están el cambio en el punto de ebullición de los compuestos organoazufrados, separación por extracción o adsorción y descomposición vía oxidación selectiva.

2.2.2.1. Cambios en el punto de ebullición por alquilación

Este método consiste en aumentar la temperatura de ebullición de los compuestos organoazufrados para que puedan ser removidos de fracciones ligeras mediante destilación, y posteriormente ser concentrados en las partes pesadas de las corrientes de refinería. La alquilación de los compuestos tiofénicos se obtiene haciéndolos reaccionar con olefinas presentes en la corriente [Babich y col., 2003].

2.2.2.2. Desulfuración por adsorción

Este proceso se fundamenta en la capacidad de algunos sólidos para adsorber compuestos organoazufrados. Con base en los mecanismos de interacción de los compuestos de azufre con el adsorbente sólido, la desulfuración por adsorción se puede dividir en dos grupos: "desulfuración adsortiva" y "desulfuración por adsorción reactiva". La primera se basa en la adsorción física de los compuestos organoazufrados en la superficie del adsorbente. Una gran variedad de adsorbentes está basada en complejos de metales de transición soportados en materiales porosos, zeolitas, óxidos metálicos, carbón activado, entre otros. La regeneración de los adsorbentes se lleva a cabo lavándolos con un disolvente, lo que da como resultado un flujo con alta concentración de compuestos organoazufrados. La adsorción reactiva aprovecha la interacción química de los compuestos organoazufrados y el adsorbente. El azufre se fija comúnmente como sulfuro, y el hidrocarburo libre de azufre es liberado en la corriente de combustible purificada. La regeneración del adsorbente gastado da como resultado la

eliminación de azufre en forma de H_2S , S o SO_x , dependiendo del proceso aplicado [Babich y col., 2003].

ConocoPhillips [Gislason, 2002] publicó un proceso de desulfuración por adsorción reactiva para diesel llamado S-Zorb, en el que se pone en contacto la corriente del diesel con el adsorbente en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas entre 340-410°C y presiones entre 2 -20 bar, en presencia de H_2 . En este proceso, el átomo de azufre es removido de la molécula y retenido por el adsorbente. El hidrocarburo es regresado al producto final sin cambios estructurales. El adsorbente gastado se retira del reactor continuamente y se envía a la sección de regeneración, donde el azufre es separado y el SO_2 resultante es enviado a la planta de azufre. ConocoPhillips considera que este proceso puede tratar destilados con contenidos de S de 500 ppm o menor.

Song [2003] y su grupo proponen un proceso que combina la adsorción selectiva para la separación de los compuestos organoazufrados acoplada a HDS de esta corriente concentrada en azufre. Se considera que con este proceso la utilización del reactor es más eficiente debido a la alta concentración de la corriente y las rapidezces de reacción son más altas debido a la ausencia de compuestos aromáticos.

2.2.2.3. Desulfuración por extracción

Esta alternativa se fundamenta en el hecho de que los compuestos de azufre son más solubles que los hidrocarburos en un disolvente apropiado. El proceso consiste en la transferencia de los compuestos organoazufrados del diesel al disolvente. Posteriormente, la mezcla de combustible y disolvente se alimenta a un separador donde los hidrocarburos son separados del disolvente. Los compuestos organoazufrados se separan por destilación y el disolvente es reciclado [Babich y col., 2003].

La característica más atractiva de este proceso es la baja temperatura y presión, a la que es aplicable. La estructura química de los componentes del combustible no cambia y los equipos además de ser convencionales pueden ser fácilmente integrados a la refinería.

2.2.2.4. BIODESULFURACIÓN

Este proceso remueve el azufre de los combustibles fósiles mediante una serie de reacciones catalizadas por enzimas [Monticello, 1998]. Algunos biocatalizadores microbianos son capaces de biotransformar los compuestos de azufre e inclusive removerlo de compuestos heterocíclicos como el DBT [McFarland y col., 1998].

Energy biosystems desarrolló un proceso de biodesulfuración para la remoción de hidrocarburos azufrados de naftas y destilados usando bacterias [Monticello, 1998]. Este proceso consiste en mezclar la corriente con las bacterias contenidas en un medio acuoso, sosa cáustica y nutrientes para la bacteria. Las enzimas en la bacteria primero oxidan los átomos de azufre y posteriormente cortan algunos enlaces C-S. El azufre sale del proceso en forma de hydroxifenil bencen sulfonato, el cual puede ser usado comercialmente para producir surfactantes.

Gallagher y col [1993] reportan un mecanismo de desulfuración microbiana del DBT con la cepa *Rhodococcus IGTS8* bajo condiciones de crecimiento. Los intermediarios son el sulfóxido del DBT, la sulfona del DBT, 2-hidroxibifenil-2-sulfonato y 2,2-dihidroxibifenil. Kobayashi y col (2001) estudiaron los mecanismos de reacción usando células completas de *Rhodococcus erythropolis* KA2-5-1 y reportan que la actividad de desulfuración de los alquil DBT mezclados se reduce. Este fenómeno fue causado por aparente inhibición competitiva de sustratos.

Todavía existen muchas desventajas relacionadas con la biocatálisis y para considerar a la biodesulfuración una alternativa económica es necesario mejorar la actividad de los biocatalizadores, alcanzar cinéticas más rápidas, mejorar las limitaciones de transferencia de masa, tolerancia a temperatura y disolvente además de ampliar la especificidad del sustrato para atacar un mayor rango de compuestos heterocíclicos.

2.2.2.5. Desulfuración por oxidación selectiva

Este método, también llamado desulfuración oxidativa (ODS), ha tomado gran auge en los últimos años como alternativa para la producción de combustibles fósiles con bajo contenido de azufre. Las principales ventajas de este método son la ausencia de hidrógeno en el sistema así como las suaves condiciones de operación, esto es presión atmosférica y temperaturas menores a los 100°C. En general, la ODS consiste en dos procesos: la oxidación de los compuestos de azufre y la purificación posterior de los compuestos oxidados. Durante el proceso de oxidación, el azufre divalente de los compuestos tiofénicos reacciona mediante una adición electrofílica con los átomos de oxígeno para formar el respectivo sulfóxido y posteriormente, el azufre hexavalente de las sulfonas. Debido a la mayor polaridad de estos compuestos de azufre, su separación por destilación, adsorción, extracción o descomposición es sencilla. Entre los métodos de separación más utilizados se encuentran la adsorción y la extracción.

Funakoshi y Aida [1993] reportan un método para recuperar compuestos orgánicos de azufre de combustibles líquidos usando agentes oxidantes, seguidos por destilación, extracción o adsorción. El azufre orgánico es recuperado como sulfonas o sulfóxidos.

De acuerdo con Zannikos y col. [1995], mediante un esquema de oxidación/extracción, es posible alcanzar una desulfuración hasta de 90% de gas oil, utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y ácido acético como catalizador. El análisis del combustible tratado por este esquema no reportó efectos negativos en sus propiedades.

Otra de las ventajas de la desulfuración oxidativa es la alta reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos, considerados como refractarios en HDS. Otsuki y col. [2000] calcularon la densidad electrónica en el átomo de azufre de diversos compuestos organoazufrados usando ácido fórmico y peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Ellos reportaron que los compuestos refractarios en HDS, como los dibenzotiofenos alquilados en sus posiciones 4 y 6, son altamente reactivos en oxidación debido a su alta densidad electrónica en el átomo de azufre. Las constantes aparentes de rapidez de reacción observadas en este estudio disminuyeron en el siguiente orden: metil fenil sulfuro > tiofenol > difenil sulfuro > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT.

Shiraishi y col. [2004] a su vez, en un sistema ácido fórmico - peróxido de hidrógeno, observaron que los compuestos poliaromáticos de azufre, con al menos un anillo nafténico adyacente al anillo tiofénico, tienen aún mayor densidad electrónica que los DBT's y son más fácilmente removidos. Estos autores reportan una desulfuración del 89% en un VGO (vacuum gas oil) con un contenido de azufre de 1.9899 % en peso.

El sistema catalítico utilizado en la ODS juega un papel muy importante en las tendencias de reactividad de los compuestos organoazufrados presentes en el diesel. En un estudio de la reactividad de los DBT's utilizando H_2O_2 y polioxometalatos como catalizadores, Te y col. [2001] observaron una tendencia similar a la de HDS. Debido a ese hecho, los autores sugirieron que el tamaño molecular de los catalizadores puede impedir el contacto de las especies reactivas de oxígeno con el átomo de azufre de los compuestos dibenzotiofénicos alquilados. El ácido fosfotúngstico hidratado (phosphotungstic acid hydrate) utilizado en este estudio, en presencia del H_2O_2 forma $PO_4[WO(\mu-O_2)(O_2)]_4^{3-}$. El átomo de tungsteno en este polioxometalato es una estructura muy rígida con 7 coordinaciones, si el DBT interacciona con esta especie mediante el átomo de azufre para formar un estado de transición (oxidación directa u oxigenación catalítica), es muy probable que los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 del dibenzotiofeno impongan un impedimento estérico a la interacción. Sin embargo, se

considera que estos compuestos pueden ser efectivamente removidos del diesel por ODS a temperaturas o tiempos de reacción un poco mayores.

En un intento de utilizar oxígeno molecular como agente oxidante, Murata y col [2004] hicieron reaccionar un aldehído (n-octanal) en presencia de sales de metales de transición (acetato de cobalto II) con el oxígeno molecular para producir un peroxiácido que a su vez oxidaría a los compuestos organoazufrados. En este sistema, el orden de reactividad de los DBT's es igual que en HDS.

Como se ha observado, la oxidación de los compuestos organoazufrados comúnmente se hace en presencia de un catalizador, ya que la reacción en ausencia de éste procede de forma muy lenta mediante el ataque nucleofílico del átomo de azufre al enlace O-O del peróxido utilizado [Smith, 1994].

Otra forma de acelerar la ODS es con el uso de un catalizador de transferencia de fase y ultrasonido. La mayoría de los agentes de transferencia de fase son especies que disminuyen la tensión superficial y permiten la formación de microburbujas bajo la acción del ultrasonido. De esta forma se mejora el área interfacial líquido-líquido mediante la emulsificación. También se considera que por este método se puede producir un microambiente de alta temperatura y presión, que podría crear intermediarios activos que permitirían que la reacción procediera de forma instantánea. Mei y col. [2003] obtuvieron excelentes resultados en la desulfuración de un diesel mediante el uso de ultrasonido, peróxido de hidrógeno, bromuro de tetraoctilamonio y ácido fosfotúngstico como oxidante, agente de transferencia de fase y catalizador metálico respectivamente.

Con el objeto de hacer más rentable el proceso de ODS, se han realizado estudios para la oxidación de moléculas modelo de azufre, utilizando catalizadores heterogéneos a base de Ti-zeolitas y peróxido de hidrógeno [Hulea y col., 2001; Moreau y col., 1997]. Se reportó que existen impedimentos en la penetración de moléculas grandes como el BT en los poros de las TS-1, por consiguiente sólo fue posible la oxidación de estas moléculas grandes con Ti-beta y Ti-HMS mesoporosa [Hulea y col., 2001]. Por esta razón, la reactividad observada en este estudio fue atribuida al carácter nucleofílico del átomo de S en la molécula así como a su tamaño.

Palomeque y col. [2002] a su vez, estudiaron la oxidación del DBT en hidrotalcitas (HT) MgLa. Estos autores sugieren que la oxidación del DBT a sulfona con HT, se lleva a cabo mediante un mecanismo catalizado por bases, donde los sitios activos son probablemente hidroxilos.

En un intento por simplificar el proceso a una fase líquida con un catalizador sólido en un reactor continuo, Wang y col. [2003] estudiaron la desulfuración oxidativa del queroseno en presencia de catalizadores de molibdeno soportado en Al_2O_3 con terbutil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante, por ser soluble en el combustible.

Existen ya diversas patentes a prueba del proceso ODS para la obtención de diesel con bajo contenido de azufre entre las que se encuentran Lyondell [Han y col., 2003], PetroStar [Chapados y col., 2000], UniPure [Rappas y col., 2001], entre otras.

El proceso patentado por Lyondell consiste en la oxidación de los compuestos organoazufrados con TBHP como oxidante en presencia de un catalizador heterogéneo. La reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo a temperaturas menores de 93°C y 7 atmósferas de presión para mantener la mezcla combustible/TBHP en una fase líquida y para mantener la presión hidráulica requerida para mover la corriente de combustible por la cama del catalizador. El tiempo de reacción para oxidar a los compuestos organoazufrados a sus correspondientes sulfonas es menor a 10 minutos. El proceso también incluye la descomposición del TBHP remanente en el combustible debido a que los hidroperóxidos disminuyen la estabilidad de almacenamiento de los combustibles. La remoción de las sulfonas se realiza mediante la extracción con un disolvente polar, mismo que es separado para su reutilización por destilación [Han y col., 2003].

La tecnología patentada por UniPure consiste en la oxidación de los compuestos organoazufrados usando H_2O_2 como oxidante y un ácido orgánico como catalizador. La oxidación se lleva a cabo a presión atmosférica y temperaturas menores a 100°C en tiempos de residencia menores a 5 minutos. Después de separarse del combustible, la fase acuosa, que contiene el catalizador gastado y algo de sulfonas, se manda a una sección de recuperación para la separación de las sulfonas y la regeneración del catalizador. La fase del combustible se trata con un adsorbente para separar las sulfonas. Este adsorbente es regenerado posteriormente con metanol [Rappas y col., 2001].

El proceso Petro Star combina la conversión y la extracción para remover el azufre del diesel (CED). El proceso se fundamenta en el uso de un oxidante selectivo para el azufre operando a condiciones moderadas, esto es $< 100^\circ\text{C}$ y presión atmosférica. Los productos de la reacción, al ser más polares, son extraídos con un disolvente para producir un combustible bajo en azufre y un extracto alto en azufre. Este disolvente de extracción es removido posteriormente del extracto y reutilizado. El extracto concentrado, se

dispone para su posterior procesamiento para remover el azufre y regresar los hidrocarburos producidos.

La oxidación de los compuestos organoazufrados se lleva a cabo en menos de 25 min con un sistema catalítico de ácido peroxiacético en cantidades estequiométricas.

Para llevar a cabo la extracción, se utiliza una mezcla polar no miscible de disolventes, cuya polaridad es similar a la de las sulfonas producidas, mientras que tiene sólo una ligera afinidad con los componentes no polares del combustible. Posterior a la extracción se lleva a cabo un proceso de pulido para eliminar las pequeñas cantidades de compuestos de azufre oxidados que pudieran permanecer en el combustible. Esto se hace con una fase sólida que adsorbe las pequeñas cantidades de sulfonas y otros compuestos polares remanentes. Los posibles tratamientos del extracto rico en azufre son la oxidación del azufre a sulfato, sulfito o sulfonato, o bien su tratamiento bioquímico.

2.3. Disolventes y sus efectos en las reacciones químicas

Gran cantidad de reacciones químicas son llevadas a cabo en fase líquida, por lo que se debe aprender más sobre los disolventes, un componente del sistema de reacción que aunque rara vez aparece en las ecuaciones, siempre está presente.

El papel del disolvente no es pequeño. La presencia de un disolvente puede acelerar o incluso retardar una reacción en un factor de 10^{20} y el cambio de éste por otro puede modificar la rapidez de reacción en casi un millón de veces. Los efectos del disolvente pueden ser más poderosos que los efectos polares o estéricos, e incluso más poderosos que los efectos de sinforia, que consisten en la reunión de los reactivos en una relación espacial adecuada [Morrison y col., 1998].

De acuerdo con Masel [2001], el disolvente puede presentar los efectos de un catalizador en una reacción química, como iniciar una reacción, estabilizar intermediarios, estados de transición y por lo tanto modificar las barreras intrínsecas de la reacción. También pueden actuar como medios eficientes para la transferencia de energía y donar o aceptar electrones, así como incrementar las limitaciones a la transferencia de masa.

El papel clave de un disolvente es la solvatación de los intermediarios y estados de transición, promoviendo así la reacción. Se entiende por solvatación, el proceso de formar una disolución. La especie disuelta es el soluto, mientras que la que disuelve se llama disolvente. Esto debe parecer obvio, pero para que una reacción se lleve a cabo

en un disolvente, los reactivos e intermediarios deben disolverse. Si los reactivos no son solubles en el disolvente la reacción no puede ocurrir [Masel, 2001].

El disolvente estabiliza a los intermediarios de la reacción. Estos intermediarios estabilizados, pueden ser menos reactivos que en la fase gas, pero al incrementarse su concentración la reacción se favorece. Por esto, el efecto neto es que las reacciones iónicas muestran mucho mayores rapidezces de reacción en disolventes polares que en la fase gas. Mientras más polar es un disolvente, su habilidad para solvatar solutos polares y iónicos aumenta. Pero de acuerdo con Reichardt [1988] es indebido considerar al disolvente sólo como un medio continuo, caracterizado únicamente por constantes físicas como densidad, constante dieléctrica, índice de refracción, entre otras. Se debe considerar como un medio discontinuo, que consiste en moléculas de disolvente que interactúan mutuamente. De acuerdo al grado de estas interacciones, hay disolventes con estructura interna pronunciada y otros en los que la interacción entre las moléculas de disolvente es pequeña.

Las moléculas del disolvente también experimentan interacciones específicas con las moléculas del soluto. Estas interacciones son principalmente de dos tipos: nucleofílicas y electrofílicas [Pross, 1995]. En una interacción nucleofílica, un punto de carga positiva en el soluto se estabiliza al interactuar con la parte negativa del dipolo del disolvente, mientras que en una interacción electrofílica, un punto de carga negativa en el soluto se estabiliza con la parte positiva del dipolo del disolvente (ver fig. 2.3).

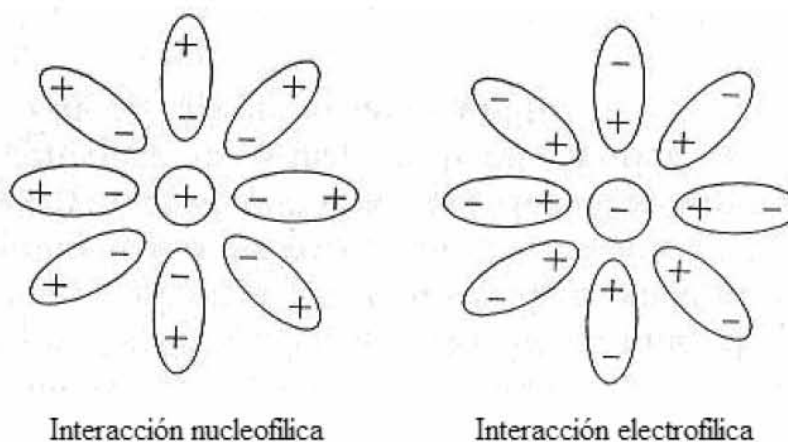


Figura 2.3. Interacciones nucleofílicas y electrofílicas [Pross, 1995].

Las propiedades de polaridad, nucleofilicidad y electrofilicidad permiten clasificar a los disolventes de acuerdo al siguiente esquema (fig. 2.4):

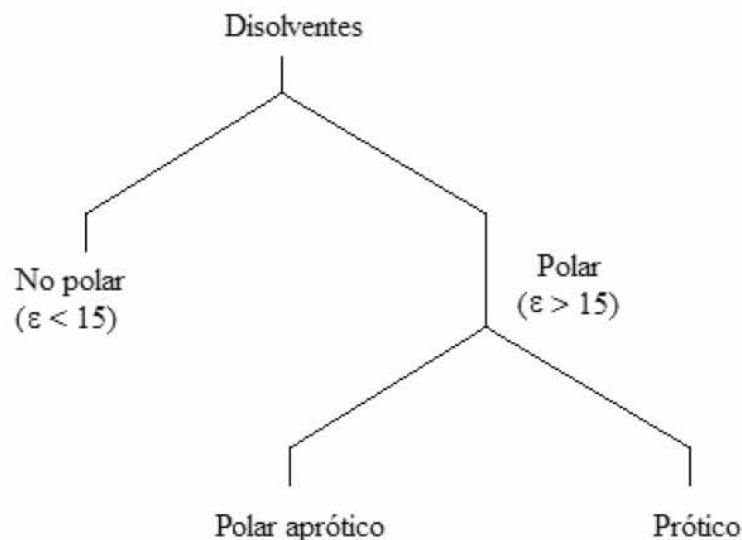


Figura 2.4. Clasificación de disolventes de acuerdo a las propiedades de polaridad, nucleofilicidad y electrofilicidad, donde ϵ es la constante dieléctrica.

Los disolventes son clasificados principalmente en polares y no polares de acuerdo al valor de su constante dieléctrica (ϵ). Posteriormente, éstos se clasifican en próticos y apróticos. Los disolventes próticos tienen un hidrógeno relativamente ácido. Estas moléculas son capaces de estabilizar efectivamente cargas negativas mediante un puente de hidrógeno, y cargas positivas mediante un sitio nucleofílico en la molécula. En otras palabras, los disolventes próticos poseen carácter nucleofílico y electrofílico.

Los disolventes apróticos se diferencian de los próticos por la ausencia de átomos ácidos de hidrógeno. Estos disolventes pueden estabilizar efectivamente cargas positivas, pero son menos efectivos al estabilizar cargas negativas. En estas moléculas, la carga positiva del dipolo tiende a estar localizada en una región más profunda del espacio molecular, así que la habilidad de la molécula para interactuar con cargas negativas se reduce [Pross, 1995].

Las interacciones entre las moléculas de soluto y disolvente es lo que determina la solubilidad. Un compuesto A se disuelve en un disolvente B sólo cuando las fuerzas intermoleculares de atracción K_{AA} y K_{BB} de los compuestos puros pueden ser superadas por las fuerzas K_{AB} en solución [Sheppard, 1942].

La suma de las fuerzas de interacción entre el disolvente y el soluto pueden relacionarse a la polaridad de A y de B. El denotar a los compuestos con grandes interacciones A ----A o B----B respectivamente como polares, y aquellos con interacciones pequeñas como no

polares, se pueden distinguir cuatro casos que permiten hacer predicciones cualitativas (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Solubilidad y polaridad [Hantzsch, 1922 y Reichardt, 1988].

Soluto A	Disolvente B	Interacción			Solubilidad de A en B
		A-----A	B-----B	A-----B	
No polar	No polar	Débil	Débil	Débil	Puede ser alta ^{a)}
No polar	Polar	Débil	Fuerte	Débil	Probablemente baja ^{b)}
Polar	No polar	Fuerte	Débil	Débil	Probablemente baja ^{c)}
Polar	Polar	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Puede ser alta ^{a)}

a) No hay mucho cambio por soluto o disolvente

b) Difícil romper B-----B

c) Difícil romper A-----A

Experimentalmente el mejor disolvente varía con la reacción. Generalizando a varias reacciones, los disolventes próticos generalmente favorecen las reacciones iónicas S_N1 (substitución nucleofílica monomolecular), mientras que los disolventes apróticos favorecen las S_N2 . Los disolventes no polares favorecen las reacciones por radicales.

Otro efecto de los disolventes es su capacidad para iniciar reacciones. Al disolverse los reactivos, el disolvente puede disociarlos ya sea en iones o en radicales. Las reacciones por radicales pueden ser mejoradas por un factor de 10-100 en presencia de un disolvente, mientras que en reacciones iónicas, esta mejora puede ser de 10^{45} [Masel, 2001].

El problema general de los efectos del disolvente es muy complejo y gran parte de él debe ser aclarado todavía [Pross, 1995]. Su complejidad surge en el hecho de que cada molécula de disolvente cercana a los reactivos debe tomarse como parte de la reacción en cuestión. Por lo tanto, las coordinaciones de las moléculas del disolvente son parte de las coordinaciones del sistema de reacción. Esto significa que una reacción relativamente simple con unos cuantos grados de libertad, se convierte en un sistema multidimensional con un gran número de parámetros de reacción. Este enfoque requiere gran poder computacional, por lo que hasta ahora se han podido reproducir con éxito los efectos dinámicos del disolvente en la reactividad en solución.

2.4. Desulfuración Oxidativa (ODS) en presencia de diferentes disolventes

El proceso de Desulfuración Oxidativa (ODS) en presencia de catalizadores sólidos ha sido estudiado en sistemas bifásicos (Sólido-Líquido, S-L) o trifásicos (Sólido-Líquido-Líquido, S-L-L).

Palomeque y col. [2002] reportaron el uso de diferentes disolventes en un sistema S-L con hidrotalcita (HT) como catalizador sólido. De acuerdo a sus resultados, el acetonitrilo (MeCN) es el mejor disolvente para esta reacción, aunque también fueron utilizados metanol y etanol. Las mejores conversiones obtenidas al usar disolventes con grupos nitrilo se atribuyen a su reacción con el peróxido de hidrógeno para formar ácido peroxicarboximídico al estar en presencia de una base sólida como la HT. De acuerdo a esto, HT actúa como un catalizador para formar un anión perhidroxilo (HOO^-) el cual ataca nucleofílicamente al nitrilo para generar ácido peroxicarboximídico, el cual es un oxidante muy activo. En ese trabajo no se observó reacción en presencia del metanol, lo cual fue atribuido a que existe una competencia en la adsorción del alcohol y el peróxido de hidrógeno en la superficie del catalizador, lo que impide la formación de aniones perhidroxilo del peróxido de hidrógeno, los cuales son requeridos por el mecanismo de reacción.

Hulea y col. [2001] estudiaron el proceso ODS en los sistemas S-L y S-L-L en presencia de acetonitrilo, metanol, etanol y terbutanol como disolventes y zeolitas modificadas con Ti como catalizadores. Concluyeron que los disolventes tienen efectos de gran importancia en ambos sistemas, los cuales se manifiestan en los rendimientos, la formación de subproductos y la cinética de reacción, aunque estos efectos son altamente dependientes del tipo de catalizador y de la naturaleza del sustrato. Por ejemplo, en presencia de zeolitas Ti-beta, acetonitrilo resultó ser de nuevo el disolvente con mejores resultados. Los altos rendimientos obtenidos con MeCN respecto a los disolventes próticos fueron relacionados con el carácter hidrofílico/hidrofóbico del catalizador o bien con sus propiedades ácidas, ya que las zeolitas Ti-beta contienen grupos hidroxilo con carácter ácido e hidrofílico [Van der Waal y col., 1994; Hulea y col., 2001]. Los disolventes próticos (ROH), H_2O_2 y el agua, como producto de reacción, son fuertemente adsorbidos por este material y la concentración del sustrato en el catalizador es baja, lo que impide la actividad catalítica. El efecto favorable del MeCN en estos catalizadores también fue relacionado con el envenenamiento de sitios ácidos

con moléculas básicas del disolvente o de nuevo por la posible formación de ácido peroxycarboximídico. En estas investigaciones han encontrado que el MeCN es el disolvente más favorable para el proceso ODS. Sin embargo, con WO_x/ZrO_2 como catalizador los resultados [Ramírez-Verduzco y col., 2004] muestran que este disolvente no favorece el proceso de desulfuración, y reportan a la butirolactona (BuL) como el mejor disolvente.

En contraste, en presencia de la zeolita TS-1, Hulea y col. [2001] obtuvieron mejores resultados con disolventes próticos pequeños como el metanol, debido a su carácter hidrofóbico.

Otro aspecto importante del disolvente en el proceso ODS es, por supuesto, la extracción de los compuestos organoazufrados ya oxidados: las sulfonas. Otsuki y col. [2000] reportaron que estos compuestos podían ser fácilmente extraídos con dimetilformamida. Entre otros disolventes utilizados en la extracción de los compuestos de azufre se encuentran el dimetil sulfóxido, metanol, butirolactona y etoxietanol, entre otros [Otsuki y col., 2000; Palomeque y col., 2002; Hulea y col., 2001; Ramírez-Verduzco y col., 2004].

En resumen, la presencia de diferentes disolventes es un factor determinante en la remoción de los compuestos organoazufrados mediante ODS, ya que éstos están involucrados tanto en la reacción de oxidación como en la extracción de las sulfonas generadas. Debido a que la naturaleza del sistema catalítico establece la afinidad del sistema disolvente y catalizador y por lo tanto, la reactividad de las moléculas tiofénicas presentes en el combustible a estudiar.

Con base en lo anterior, el objetivo principal de este trabajo de investigación es estudiar los efectos del disolvente en el proceso de Desulfuración Oxidativa, empleando un catalizador de pentóxido de vanadio soportado en alúmina. Dado que este óxido no ha sido utilizado como fase activa de catalizadores para ODS, es conocido como un excelente catalizador en reacciones de oxidación y se tienen resultados prometedores con él [Cedeño y col., 2005].

Los disolventes utilizados en este estudio son: acetonitrilo (MeCN), γ -Butirolactona (BuL), N,N-Dimetilformamida (DMF) y 2-Etoxietanol (EEOH). Los primeros tres se clasifican como polares apróticos, mientras que el último es polar prótico.

Como objetivo secundario, se propuso estudiar la diferencia entre el proceso ODS y el proceso de extracción física de los compuestos organoazufrados en presencia de los mismos disolventes. Con el propósito de comparar los dos procesos (ODS y Extracción), como alternativas para una desulfuración profunda posterior al HDT convencional, para cumplir con las normas impuestas de contenido de S en un futuro próximo.

3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. Desarrollo experimental

En este capítulo se hace una descripción de la preparación y caracterización del catalizador empleado, así como de las pruebas de actividad catalítica.

La parte experimental de este trabajo consiste en la evaluación de los efectos del disolvente en el proceso de Desulfuración Oxidativa de una mezcla modelo representativa del diesel, en presencia de un catalizador de V_2O_5/Al_2O_3 . Los disolventes utilizados en este trabajo fueron: acetonitrilo (MeCN), γ -Butirolactona (BuL), N,N-Dimetilformamida (DMF) y 2-Etoxietanol (EEOH). En la figura 3.1 se muestra su estructura molecular y fórmula condensada.

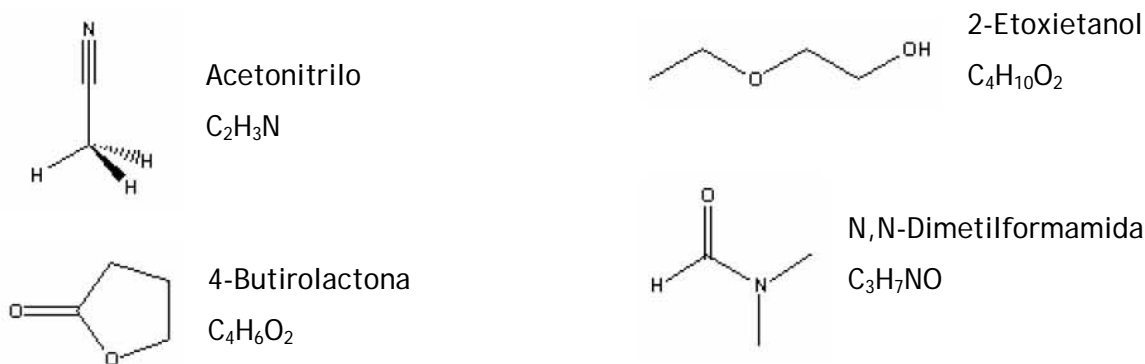


Figura 3.1. Estructuras moleculares y fórmulas condensadas de los disolventes utilizados

3.1. Materiales y Reactivos

A continuación se mencionan los materiales utilizados en la preparación de la mezcla representativa del diesel, la preparación del catalizador y las pruebas de desulfuración.

Diesel:

Todas las sustancias utilizadas fueron productos comerciales (Sigma/Aldrich) sin purificación posterior. La mezcla modelo se preparó con compuestos tiofénicos disueltos en hexadecano (99.8%), con la siguiente composición: 421 ppm de S de 2-metil tiofeno (2-MT), 360 ppm de S de 2,5 dimetil tiofeno (2,5-DMT), 306 ppm de S de benzotiofeno (BT), 220 ppm de S de dibenzotiofeno (DBT), 201 ppm de S de 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y 190 ppm de S de 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Catalizador:

En la preparación del catalizador se utilizó gamma alúmina (Catapal B) con un área superficial específica de $175 \text{ m}^2/\text{g}$ y V_2O_5 (99.6%, Aldrich).

Pruebas de desulfuración:

Los disolventes utilizados en estas pruebas fueron productos comerciales (Sigma/Aldrich) sin purificación posterior: Acetonitrilo (MeCN, 99.9%), γ -Butirolactona (BuL, 99%), N,N-Dimetilformamida (DMF, 99%) y 2-Etoxietanol (EEOH, 99%).

El agente oxidante utilizado fue peróxido de hidrógeno (30 wt.% H_2O_2 , Sigma/Aldrich).

3.2. Preparación del catalizador

El catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue preparado por el método de dispersión térmica. Éste se fundamenta en que, a temperaturas relativamente bajas y con limitada miscibilidad y afinidad química, un óxido se puede acumular en la superficie de otro y, cuando se cumple la relación de energía libre superficial requerida, se dispersa sobre esta superficie. A temperaturas mayores, se puede formar una solución sólida superficial dando como resultado una modificación de las propiedades electrónicas y de superficie del soporte. Este proceso es equivalente al mojado de un sólido por otro inducido por las fuerzas de tensión superficial [Haber y col., 1995].

Este método hace uso de la gran movilidad del V_2O_5 , cuya temperatura Tamman es de $370 \text{ }^\circ\text{C}$ (643.15 K). El calentamiento de una mezcla física de V_2O_5 y Al_2O_3 llevará a la dispersión de los óxidos de vanadio sobre el soporte de alúmina y a la formación de diferentes configuraciones superficiales de óxido de vanadio. La fuerza motriz de este fenómeno de dispersión es la disminución de la energía libre superficial formando una monocapa de especies superficiales de vanadio sobre la alta energía libre superficial del óxido del soporte [Weckhuysen y col., 2003]. El esquema de la preparación se muestra en la figura 3.2.

Primero se molió la fase activa (V_2O_5) con la alúmina (soporte) en un mortero de ágata. La cantidad de pentóxido de vanadio añadida corresponde a $6.55 \text{ átomos de V /nm}^2$ de soporte [Haber y col., 1995] equivalente a un porcentaje en peso del catalizador de 21 % peso de V_2O_5 . Posteriormente, la mezcla se sometió a calcinación en una mufla, marca Jelrus Two-Stage Temp-master L, con una rampa de calentamiento de $11 \text{ }^\circ\text{C /min}$,

durante 45 minutos, hasta llegar a una temperatura de 500 °C, donde permaneció durante 5 horas.

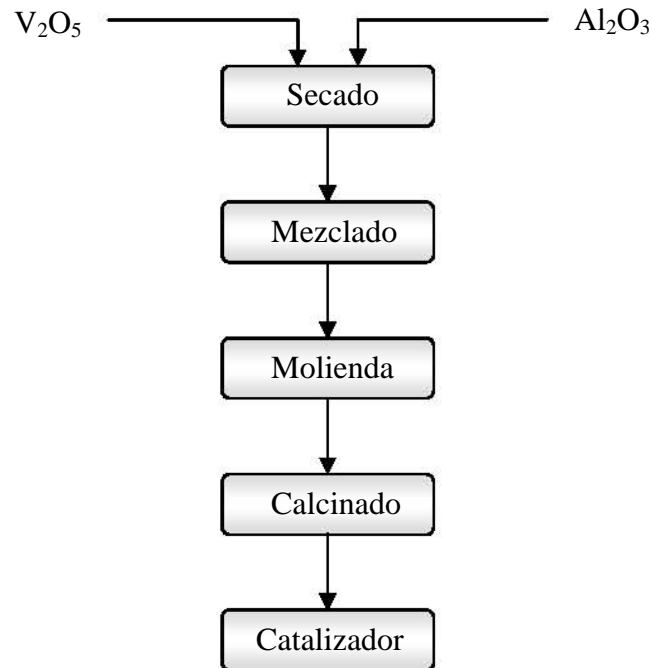


Figura 3.2. Esquema de preparación del catalizador.

3.3. Caracterización del catalizador

Para conocer las características principales del catalizador preparado, se emplearon las siguientes técnicas de caracterización: fisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y espectroscopía Raman.

3.3.1. Fisorción de N₂

Es conocido que la efectividad de un catalizador depende, al menos en parte, de la extensión del área específica, así como de su arquitectura interna (volumen de espacios vacíos, distribución del volumen de los espacios vacíos en función de su tamaño). Por lo tanto, se hace necesario obtener estas propiedades a partir de mediciones experimentales.

3.3.1.1. Determinación del área específica

El método más utilizado para la medición de áreas específicas de sólidos finamente divididos, es el desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller. Este método se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina el volumen de nitrógeno gaseoso adsorbido en un intervalo de presiones inferiores a 0.3 atm a su temperatura de ebullición normal (-195.8 °C). Los volúmenes observados se corrigen a temperatura y presión normales. El modelo matemático que representa satisfactoriamente los datos obtenidos de la experimentación, es la llamada ecuación de Brunauer-Emmett-Teller, la cual se presenta a continuación:

$$\frac{p}{v(P_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{c v_m P_0}$$

Donde P_0 es la presión de saturación a la temperatura de ebullición normal, c es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido, p es la presión parcial del gas, v es el volumen adsorbido a la presión p y v_m es el volumen de gas necesario para formar una monocapa sobre la superficie del sólido.

De acuerdo con la ecuación anterior, una gráfica de $p / v(P_0-p)$ en función de p/P_0 es una línea recta. Con los valores de la pendiente y la ordenada al origen se obtiene el valor de v_m , con el que se calcula el valor del área específica del sólido, a partir de la siguiente ecuación:

$$s = \left[\frac{v_m N_0}{V} \right] \alpha$$

Donde N_0 es el número de Avogadro, 6.02×10^{23} moléculas/mol, V es el volumen que ocupa un mol de gas en condiciones normales de presión y temperatura, $22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$, y α es el área proyectada en la superficie por una molécula redonda de gas.

3.3.1.2. Distribución del volumen de poros

El método más utilizado para determinar la distribución del diámetro de poros es el método de desorción de nitrógeno. En éste, el experimento de adsorción de nitrógeno (descrito para la medición del área específica) se continúa hasta que la presión del nitrógeno se aproxima al valor de saturación (1 atm al punto de ebullición normal). Cuando la relación p/ P_0 tiende a 1, todo el volumen de espacios vacíos se llena con nitrógeno adsorbido y condensado. Se establece entonces una isoterma de desorción, disminuyendo la presión en incrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado

y desorbido para cada incremento. Generalmente en estas mediciones, las curvas de adsorción y desorción de nitrógeno no concuerdan, debido a que los poros se llenan y vacían por procesos diferentes. A esta desviación de las trayectorias se les conoce como histéresis.

Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste, los datos obtenidos en el proceso de desorción pueden graficarse como volumen desorbido en función del radio de poro. De esta forma el procedimiento también proporciona la distribución del volumen de poros. La ecuación de Kelvin suministra la relación entre la presión de vapor y el radio de superficie cóncava del menisco del líquido.

Las mediciones de área específica y distribución del diámetro de poro se realizaron en un equipo ASAP 2100 de micromeritics, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

Este análisis se realizó con un Micromeritics Tri Star Surface Area Porosity Analyzer. Antes de llevar a cabo los estudios, la muestra se sometió a un pretratamiento, donde se calentó a 100°C durante 1 hr, posteriormente se elevó la temperatura hasta los 270 °C, y con ayuda de una bomba mecánica de vacío, se disminuyó la presión hasta un valor de 0.2 atm, y se mantuvo a estas condiciones durante 4 hr. Posteriormente la muestra se introdujo al analizador y se procedió a medir sus propiedades texturales, utilizando 20 puntos tanto en la adsorción como en la desorción para obtener las respectivas isotermas.

3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite la observación y caracterización de materiales inorgánicos y orgánicos por el estudio de superficies. Del microscopio se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. En el analizador por dispersión de energía de rayos X (EDX) la radiación utilizada son los rayos X característicos que emite la muestra como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de esta radiación proporciona una información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro.

El espectro de radiación X emitido por un mineral en el proceso puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y

provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda (λ) es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa λ .

Normalmente se obtiene un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1 mm). Sin embargo, en muestras planas y bien pulidas es posible hacer análisis cuantitativos al comparar la intensidad de los rayos X a cualquier λ con la producida en una muestra estándar (patrón) de composición conocida. La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor del $\pm 2\%$ y los límites de detección están alrededor de las 100 ppm en análisis rutinarios, llegando a ser de 10 ppm en circunstancias excepcionales.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900 LV que opera a presión variable y está equipado con un aditamento EDX. En las determinaciones el EDX fue operado a 20 KeV y con una energía de los rayos de 59 eV. La presencia y cantidad de cada componente fue determinada a través de las respectivas líneas $K\alpha$ en los rayos X característicos.

3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX), es una técnica espectroscópica que permite conocer las fases cristalográficas de los compuestos químicos, característica que es única en cada compuesto; por lo tanto, permite la identificación de éste. La identificación se realiza por comparación del espectro o difractograma obtenido del compuesto químico, con las tarjetas de la American Society for Testing Materials (ASTM) que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción. El análisis DRX se realiza de la siguiente forma: en el equipo se monta una muestra en un sistema rotatorio. Sobre esta muestra se hace incidir un haz de rayos X. Cuando los rayos X inciden en un plano, a un determinado ángulo, estos se difractan y entonces aparece un pico en el difractograma. Cada compuesto posee ciertos planos característicos asociados a determinados ángulos, dados por las tarjetas ASTM; por lo tanto si los picos de la muestra sintetizada coinciden con los planos asignados al compuesto, junto con las intensidades respectivas, se puede decir que se obtuvo el compuesto deseado. El análisis se realizó en un equipo de difracción de rayos X Siemens 0-500, utilizando radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5409 \text{ \AA}$). Las muestras analizadas se corrieron en el ángulo 2θ , de 0 a 70° .

3.3.4. Espectroscopía Raman

La dispersión Raman es una forma fundamental de espectroscopía molecular. Junto con la absorción de infrarrojo (IR), esta técnica es utilizada para obtener información acerca de la estructura y propiedades de las moléculas a partir de sus transiciones vibracionales.

Los átomos en los sólidos vibran a frecuencias de 10^{12} a 10^{13} Hz. Los modos vibracionales pueden ser excitados a estados energéticos mayores por absorción de radiación de una frecuencia adecuada. En la técnica Raman, la muestra es iluminada con luz monocromática generada por un laser y se producen dos tipos de dispersiones. La dispersión Rayleigh emerge exactamente con la misma energía y longitud de onda de la radiación incidente. La dispersión Raman, que es comúnmente mucho menos intensa que la dispersión Rayleigh, emerge a longitudes de onda más largas o más cortas. Los fotones de luz del laser, de frecuencia ν_0 , inducen transiciones en la muestra y en consecuencia los fotones ganan o pierden energía. Para una transición vibracional de frecuencia ν_1 , las líneas Raman asociadas de frecuencia $\nu_0 \pm \nu_1$ aparecen en el haz dispersado. Esta luz dispersada es detectada en dirección perpendicular al haz incidente.

Se le considera un evento de dos fotones y la propiedad involucrada en esta dispersión es el cambio en la polarizabilidad de la molécula con respecto a su movimiento vibracional. La interacción de la polarizabilidad con la radiación crea un momento dipolar inducido en la molécula, y la radiación inducida por éste contiene la dispersión Raman observada.

Los espectros Raman, así como los de IR son utilizados para identificar grupos funcionales específicos, especialmente en moléculas orgánicas. En sólidos inorgánicos, los enlaces covalentes como grupos hidoxilo, agua ocluida y oxianiones generan señales Raman intensas.

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados son ideales para estudios de espectroscopía Raman debido a que las fases altamente dispersas de los óxidos metálicos (e.g., V_2O_5 , MoO_3 , Re_2O_7 , etc.) generalmente dan lugar a señales fuertes de Raman y los soportes (e.g., Al_2O_3 , SiO_2 , etc.) tienden a presentar señales débiles de Raman. Consecuentemente, la espectroscopia Raman provee información fundamental acerca de las especies superficiales de los óxidos metálicos presentes en los catalizadores soportados:

- Localización específica en el soporte óxido
- Cobertura de la superficie

- Estructura molecular
- Influencia de los diferentes ambientes sobre la estructura molecular (transformaciones y cambios estructurales en los estados de oxidación).
- La participación de enlaces específicos óxido-metal en reacciones catalíticas de oxidación (especialmente con la ayuda de estudios de trazadores isotópicos de oxígeno-18)
- Acidez y basicidad superficial, mediante adsorción de moléculas sonda.

Para este análisis se utilizó un equipo Nicolet 950 FT equipado con un detector de InGaAs y una fuente láser de He-Ne. Las muestras se analizaron a condiciones ambientales, es decir, no fueron sometidas a pretratamiento alguno.

3.4. Metodología para las pruebas de oxidación

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en un reactor de vidrio provisto de un agitador, una chaqueta conteniendo agua recirculada a temperatura constante, un termopar, un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores y mantener la presión constante. En el reactor se introdujeron 30 mL de diesel sintético y 30 mL de disolvente, relación volumen de diesel/disolvente de 1. Una vez que ambas fases del sistema se han estabilizado en la temperatura deseada se agregan 0.1 g de catalizador y 1 mL de H₂O₂ (30% vol.) como agente oxidante, formando una relación mol de O/S de 8. Se hicieron tres adiciones sucesivas de agente oxidante a los 10, 20 y 30 min de reacción, para controlar su descomposición térmica excesiva. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura constante (30 - 70°C) y a presión atmosférica durante 60 min.

Se tomaron muestras de ambas fases del sistema a los 3, 10, 20, 30 y 60 min. Esto se hizo tomando alrededor de 2 mL de la emulsión formada por ambas fases y dejándola reposar durante unos minutos en una probeta de 10 mL para permitir la separación de las fases, una vez separadas se introdujo cada fase en su respectivo vial para su análisis.

3.4.1. Análisis de productos

El avance de la reacción de oxidación se determinó por análisis cromatográfico de todos los componentes en un cromatógrafo HP5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m. El programa utilizado en el análisis cromatográfico consiste en exponer la muestra a una

temperatura inicial de 90°C durante 5 minutos y posteriormente aumentar la temperatura a una velocidad de 10°C/min hasta llegar a una temperatura final de 220°C, en la que se mantiene por 42 minutos.

A las condiciones de operación usadas, los productos de reacción y reactivos son fácilmente identificados por sus tiempos de retención, los cuales se citan a continuación:

Tiempos de retención (min):

Acetonitrilo,	4.4	4-MDBT,	27.5
BT,	12.1	4,6-DMDBT,	32.2
BT sulfona,	18.4	DBT sulfona,	39.6
Hexadecano,	19.0	4-MDBT sulfona,	44.5
DBT,	24.1	4,6-DMDBT sulfona,	50.3

La identificación de los productos también fue avalada por el análisis de espectrometría de masas realizado en un HP GCD System Plus G1800B, operados a las condiciones mencionadas ya para GC.

3.4.2. Análisis de la cantidad de oxidante presente durante la reacción

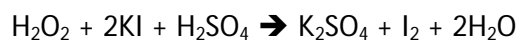
El análisis de la cantidad de peróxido presente en el sistema reactivo fue evaluado por yodometría. Este método es parte de los métodos de oxidación-reducción y está basado en la acción oxidante del yodo y reductora de los yoduros, lo que puede condensarse en la siguiente reacción reversible:



Al hacer actuar un oxidante con un potencial mayor a +0.54 volts sobre un yoduro en solución ácida, el yoduro actuará reduciendo cuantitativamente, dejando en libertad una cantidad de yodo que es equivalente a la sustancia oxidante que reaccionó. Así pues, al conocer la cantidad de yodo puesto en libertad durante la reacción, por pesos equivalentes sabemos la cantidad de sustancia oxidante que intervino. La cantidad de yodo libre se puede conocer con exactitud haciendo uso de su acción sobre el tiosulfato de sodio [Orozco, 1985].

En este caso, el reductor es el yoduro de potasio y sobre él se hace reaccionar el oxidante que se desea valorar, el yodo puesto en libertad y cuya cantidad es equivalente a la del oxidante, se valora con una solución titulada de tiosulfato de sodio, haciendo uso del indicador clásico del yodo: el almidón.

Las reacciones involucradas en las titulaciones yodométricas utilizadas en este trabajo son las siguientes:



La metodología utilizada en estas titulaciones se describe a continuación:

1. La muestra con un volumen de 0.5 mL se agrega en un matraz que contiene una solución de yoduro de potasio (KI) preparada con 0.1 g del anterior en 2.5 mL de agua destilada.
2. Inmediatamente después se agregan 15 mL de H_2SO_4 (1:20) y 2 gotas de molibdato de amonio al 20% como catalizador.
3. Finalmente el yodo es titulado con la solución de tiosulfato de sodio hasta obtener un color amarillo pálido. Posteriormente se agregan 2 mL de almidón, con lo que se obtendrá una coloración azul. En ese momento se debe continuar la adición de la solución de tiosulfato de sodio hasta que la solución se torne transparente.

3.5. Diferentes pruebas de desulfuración

Se realizaron dos tipos de pruebas de desulfuración para evaluar el efecto de los disolventes en el sistema; la reacción de oxidación (ODS) y la extracción física de los compuestos organoazufrados.

3.5.1. Pruebas de Desulfuración Oxidativa

Estas pruebas se llevaron a cabo como se explicó en la sección anterior, con 4 diferentes disolventes, que son: Acetonitrilo (MeCN), γ -Butirolactona (BuL), N,N-Dimetilformamida (DMF) o 2-Etoxyetanol (EEOH). El efecto de cada disolvente fue evaluado a tres temperaturas: 30, 45 y 60°C, con excepción del MeCN, que fue evaluado a cuatro temperaturas: 30, 50, 60 y 70°C.

3.5.2. Pruebas de extracción

Las pruebas de extracción con cada disolvente se llevaron a cabo en el reactor ya descrito, a tres temperaturas constantes: 30, 50 y 70°C. En el reactor se introdujeron 30 mL de diesel sintético y 30 mL de disolvente, relación diesel/disolvente de 1. Una vez

que ambas fases del sistema se han estabilizado a la temperatura deseada, se agita el sistema durante 30 min. A este tiempo se detiene la agitación y se mantiene el sistema en reposo 10 minutos esperando la separación de las fases. En ese momento se tomó muestra de ambas fases y se extrajo la fase disolvente del sistema para posteriormente cambiarse por la misma cantidad de disolvente nuevo y evaluar una segunda etapa de extracción. Cada fase fue analizada por GC-FID, por el mismo método descrito para las pruebas de ODS.

4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Resultados y Discusión

En el presente capítulo se presentan los resultados y discusión de: la caracterización del catalizador, las pruebas de actividad de ODS con los diferentes disolventes a las diferentes temperaturas y finalmente se presentan los resultados de extracción física de los DBT's sin reacción de oxidación.

4.1. Caracterización de catalizadores

El catalizador preparado se sometió a diversas pruebas con el objetivo de conocer sus Propiedades texturales, la dispersión del V_2O_5 sobre el soporte y las especies presentes.

4.1.1. Fisorción de N_2

La distribución porosa, el diámetro promedio y el volumen de poros fueron calculados mediante la isoterma de adsorción-desorción de N_2 . Los resultados obtenidos de esta prueba se presentan en la tabla 4.1, donde se puede apreciar que la incorporación del V_2O_5 produce una disminución en el área debido a la obstrucción de los poros más pequeños, por lo cual el diámetro promedio de poro aumenta y el volumen se ve disminuido.

Tabla 4.1. Propiedades del catalizador.

	Area BET	Diámetro promedio de poro	Volumen de poro
Soporte: Al_2O_3	175 m^2/g	90 Å	0.46 cm^3/g
21%w V_2O_5/Al_2O_3	147 m^2/g	110 Å	0.41 cm^3/g

4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

Al catalizador se le realizó un análisis elemental (SEM-EDX), mediante esta técnica se puede observar que el vanadio se encuentra bien disperso en la superficie del soporte (fig. 4.1). El contenido de vanadio obtenido por esta técnica fue de 26.6%.

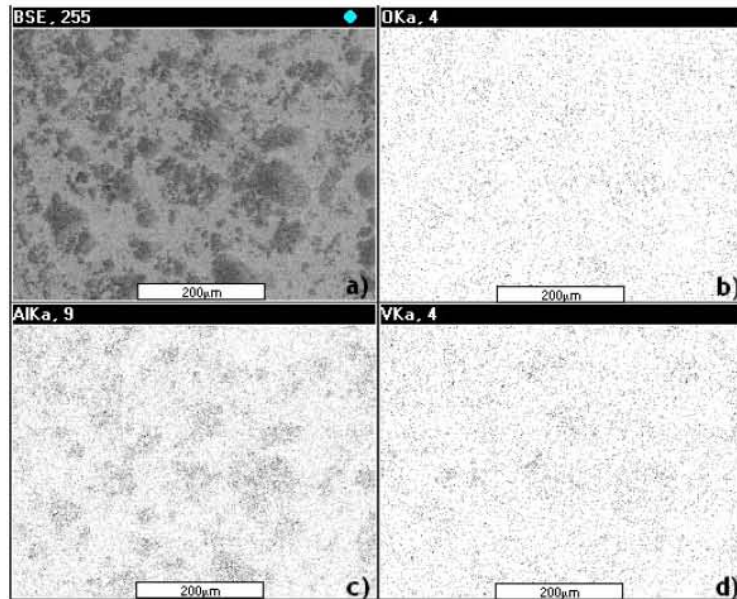


Figura 4.1. a) Micrografía del catalizador de V_2O_5/Al_2O_3 y mapeos por análisis elemental de b) O, c) Al y d) V.

4.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Se obtuvo el difractograma del catalizador, el cual se muestra en la figura 4.2. Los picos en 15.3° , 20.2° , 21.7° , 26° , 31° , 32.4° y 34.2° en el ángulo 2θ muestran que el pentóxido de vanadio (JCPDS 41-1426) se encuentra presente en el soporte. También se observan las bandas características de la alúmina en $2\theta = 45.8$ y 67° (JCPDS 10-425).

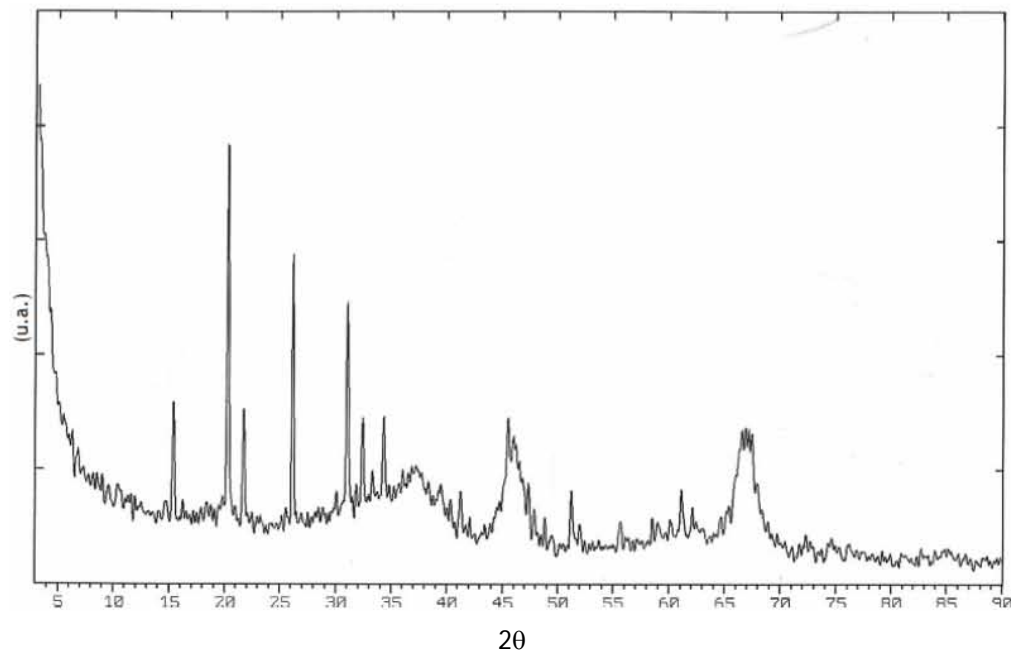


Figura 4.2. Difractograma de DRX para el catalizador de V_2O_5/Al_2O_3

4.1.4. Espectroscopía Raman

El espectro Raman del catalizador, presentado en la figura 4.3, muestra bandas bien definidas localizadas en 993, 702, 538, 406, 285 y 144 cm^{-1} correspondientes a V_2O_5 de acuerdo con Dai y col. [2004] y Bañares y col. [2004]. La banda en 993 cm^{-1} es asignada a la vibración terminal V=O característica de V_2O_5 cristalino [Bulushev y col., 2000], así como las bandas localizadas en 702, 538 y 406 corresponden también a V_2O_5 cristalino [Dai y col., 2004].

Estos resultados muestran la ausencia de especies monoméricas y poliméricas que de acuerdo a la literatura [Weckhuysen y col., 2003; Bulushev y col., 2000] se presentan en 930 cm^{-1} (especies poliméricas) y 1030 cm^{-1} (especies monoméricas), por lo que se tienen estructuras cristalinas de V_2O_5 bien dispersas de acuerdo con los resultados de SEM.

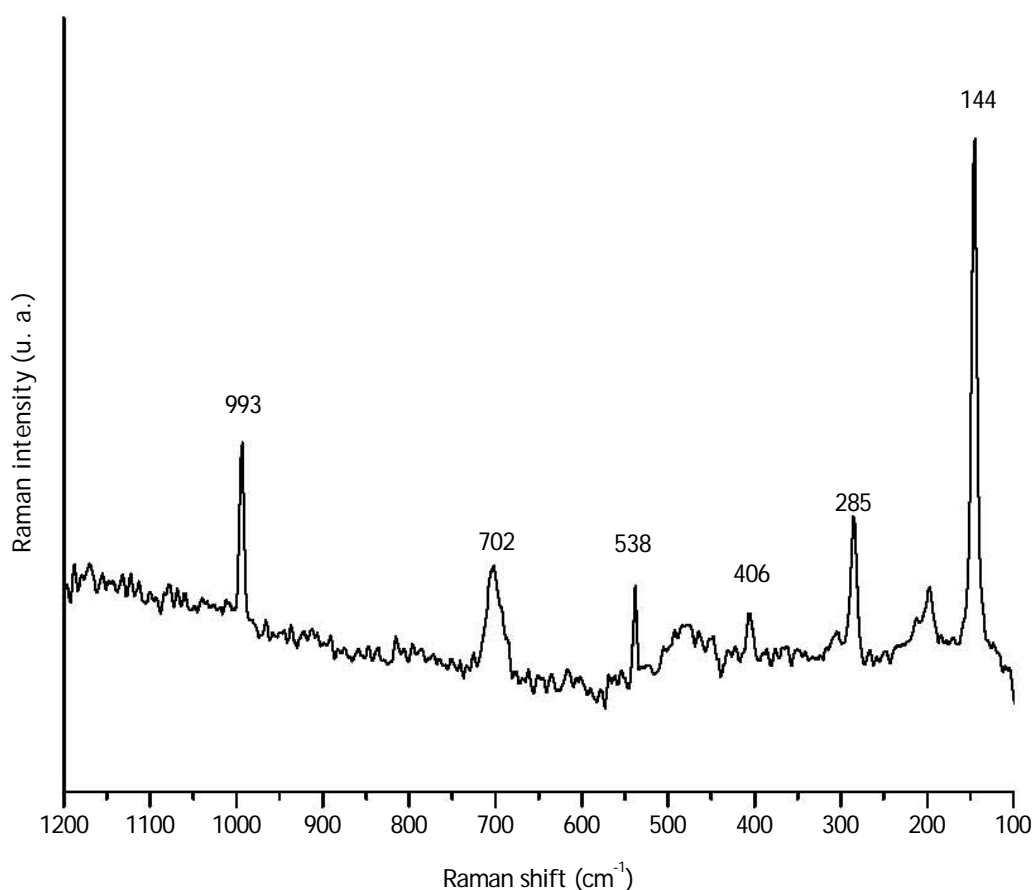


Figura 4.3. Espectros Raman para el catalizador de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

4.2. Resultados de una prueba típica de ODS

Se llevaron a cabo experimentos a temperatura constante (30 - 70°C) en presencia de cuatro disolventes, acetonitrilo, γ -butirolactona, N,N-dimetilformamida y 2-etoxietanol, usando V_2O_5/Al_2O_3 como catalizador y H_2O_2 como agente oxidante, con adiciones sucesivas del mismo para evitar su descomposición térmica [Cedeño et. al., 2005].

El sistema reactivo en estudio es muy complejo debido a la presencia de dos fases líquidas y el catalizador sólido. La presencia de estas dos fases desde el inicio de la reacción de ODS involucra a dos procesos que pueden llevarse a cabo de forma sucesiva o simultánea: la oxidación y la extracción. En consecuencia, se analizaron ambas fases líquidas para ponderar el efecto de cada proceso.

La figura 4.4 muestra la remoción total de azufre del sistema en presencia de MeCN como disolvente a 60°C. En esta gráfica se observa que los compuestos benzotiofénicos y dibenzotiofénicos son fácilmente removidos del combustible, alcanzando remociones hasta del 100% del DBT y alrededor de 88% del BT en 60 min. También se puede ver que, a diferencia del proceso de HDS, en este proceso los compuestos más difíciles de remover son los tiofenos, que sólo se remueven en un 70%.

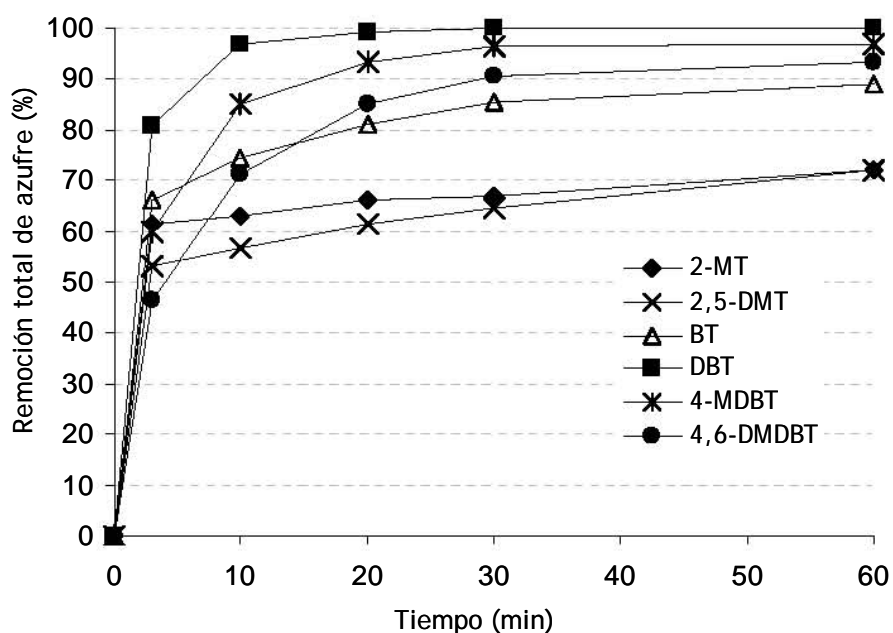


Figura 4.4. Remoción total de azufre a 60°C con MeCN y V_2O_5/Al_2O_3 .

Esta figura sólo nos brinda información sobre la cantidad de compuestos organoazufrados que fueron removidos del diesel, pero no sobre los procesos por los que fueron removidos (reacción o extracción) ni de su reactividad. Para conocer si estos compuestos habían sido completamente oxidados a sulfonas, se hizo el análisis de la fase disolvente. La información obtenida de este análisis se muestra en las figuras 4.5 y 4.6.

La figura 4.5 muestra la cantidad de compuestos tiofénicos extraídos a la fase disolvente durante la reacción. Se observa que los compuestos tiofénicos son extraídos desde el inicio de la reacción. Además se puede apreciar la existencia de un máximo durante los primeros minutos y la posterior disminución de la concentración de los compuestos tiofénicos con el avance de la reacción, lo que indica que ésta se lleva a cabo preferentemente en la fase disolvente. También se observa que cierta cantidad de compuestos tiofénicos permanece extraída al terminar el tiempo de reacción, por lo que se propone que el proceso de extracción sin reacción contribuye de forma importante a la remoción total de azufre.

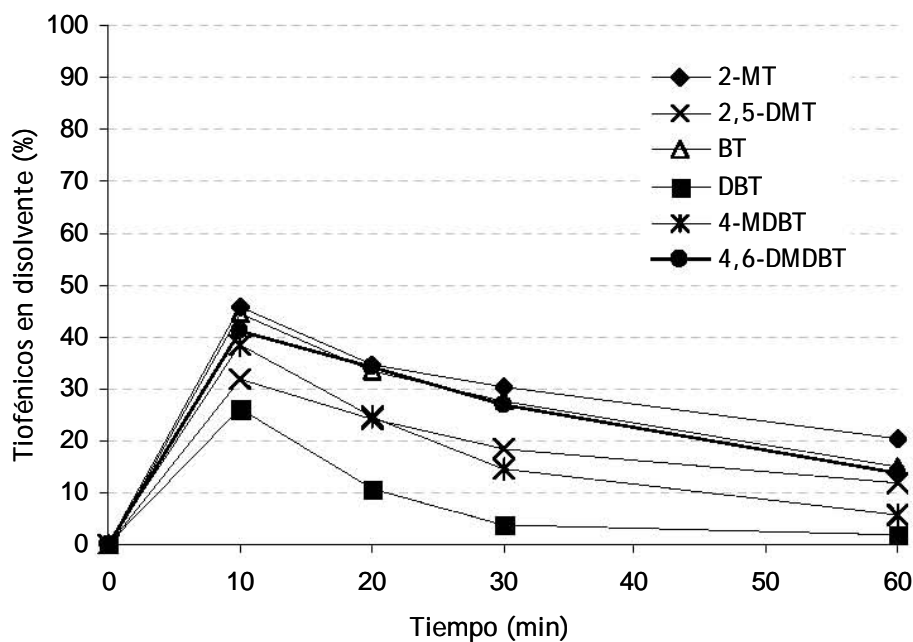


Figura 4.5. Compuestos tiofénicos en la fase disolvente con MeCN a 60°C y V_2O_5/Al_2O_3 .

El hecho de que los compuestos tiofénicos puedan ser removidos del diesel por extracción física con los disolventes utilizados en este estudio, indica que la reactividad sólo puede ser evaluada cuantificando la formación de sulfonas. La figura 4.6 muestra el

rendimiento a sulfonas obtenido con MeCN a 60°C. Este rendimiento se define como la cantidad de sulfona producida con respecto a la cantidad inicial de su respectivo compuesto tiofénico. En esta figura sólo se muestran los perfiles de los compuestos benzo y dibenzotiofénicos, debido a que las sulfonas del 2-MT y 2,5-DMT no se pudieron obtener a las condiciones a las que se llevó a cabo el proceso.

Se puede observar en esta figura que la reactividad de los compuestos organoazufrados muestra una tendencia similar a la de HDS a excepción del BT que resultó ser menos reactivo que el 4,6-DMDBT. La tendencia es la siguiente: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT. Respecto al 2-MT y 2,5-DMT, ha sido reportado en diversos estudios de oxidación [Otsuki y col., 2000; Shiraishi y col., 2004], que estos compuestos no pueden ser oxidados debido a su baja densidad electrónica en el átomo de azufre. En general, los compuestos heterocíclicos pobres en electrones son más resistentes a la oxidación [Joule y col., 1996]. Otsuki y col. [2000], reportaron que el tiofeno (T), el 2-MT y 2,5-DMT tienen densidades electrónicas de 5.696, 5.706 y 5.716, respectivamente. El BT fue el compuesto con menor densidad electrónica que pudo ser oxidado en este estudio, ésta es de 5.739. La tendencia de reactividad presentada por estos autores es completamente inversa a la de HDS: 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT.

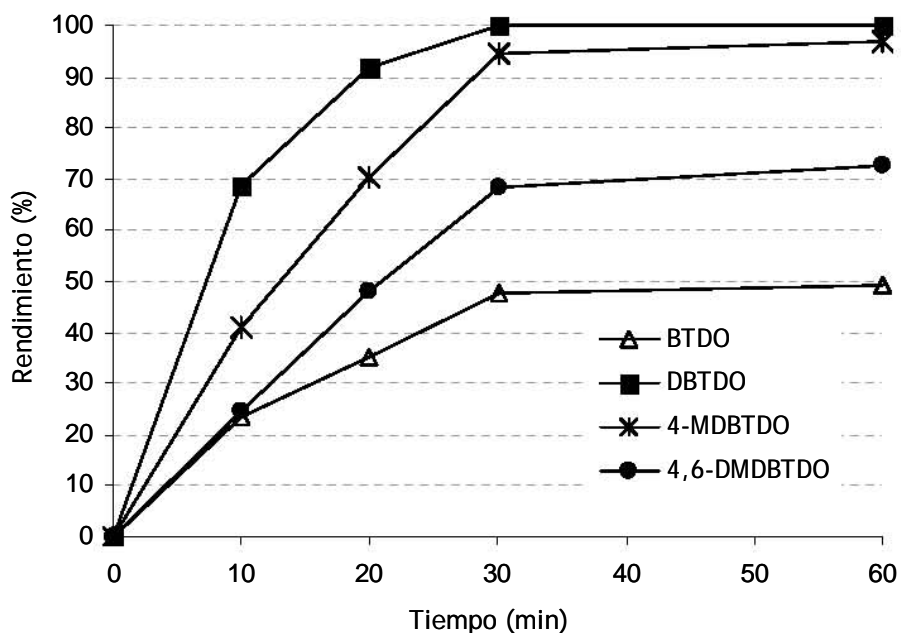


Figura 4.6. Rendimiento a sulfonas con MeCN a 60°C y V_2O_3/Al_2O_3 .

La diferencia en la reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos de nuestro sistema catalítico de V_2O_5 puede ser explicada por el impedimento estérico causado por los grupos metilo en el anillo bencénico, que no permiten que la especie oxidante tenga contacto con el átomo de azufre, lo que concuerda con los datos reportados por Te y col. [2001].

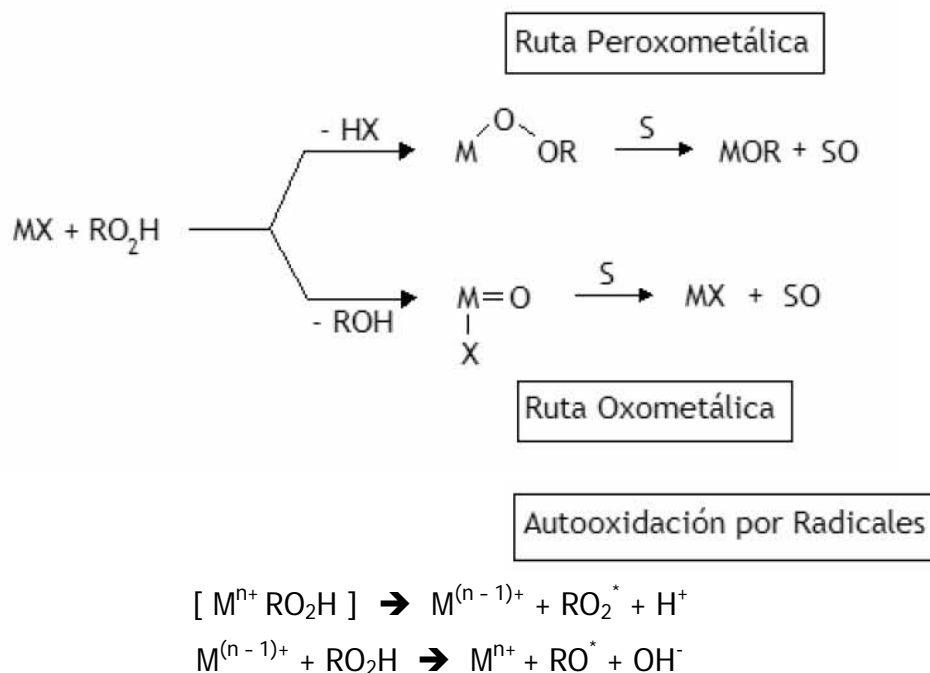
De acuerdo con la literatura [Struckul, 1992], el peróxido de hidrógeno debe ser activado para incrementar su reactividad. Los metales de transición, logran esta activación generando oxocomplejos, peroxocomplejos o bien, en el caso de oxidantes que intercambian un electrón, como Co (III), Mn (III), Ce (IV), Fe (III), Cu (II), etc., los iones metálicos actúan como iniciadores de autooxidación por radicales libres [Arends y col., 2001].

Los elementos de transición con configuración d^0 , como el Mo(VI), W(VI), V(V) y Ti(IV) que contienen la unidad M=O (molibdenilo, tungstenilo, vanadilo o titanilo), involucran comúnmente rutas peroxometálicas [Arends y col., 2001; Masters, 1981], aunque el V(V) puede emplear también rutas oxometálicas dependiendo del sustrato. Las reacciones que usualmente involucran rutas peroxometálicas son epoxidaciones de olefinas y oxidaciones de heteroátomos [Arends y col., 2001]. De acuerdo con esto, se esperaría que la ruta empleada por el vanadio en los procesos de ODS fuese la peroxometálica, pero esto implica que el metal no sufre ningún cambio en su estado de oxidación, lo que está en desacuerdo con los cambios de coloración observados durante la reacción.

También se debe tener en cuenta que la mayoría de los metales que catalizan a los procesos de transferencia de oxígeno mediante procesos heterolíticos (rutas peroxometálicas y oxometálicas), también son capaces de catalizar la descomposición homolítica de los peróxidos y de esta forma autooxidar mediante radicales libres [Arends y col., 2001; Masters, 1981].

Por lo anterior, no es posible proponer el mecanismo por el cual se lleva a cabo la reacción, ya que las tres rutas expuestas son factibles con el vanadio, aunque la mayoría de la bibliografía [Struckul, 1992; Bortolini y col., 2005; Anisimov y col., 2003] reporta la activación del peróxido de hidrógeno mediante la formación de peroxocomplejos de vanadio y el cambio en las coloraciones de la solución atribuidas a los diferentes estados de oxidación, podría ser debido a un mecanismo simultáneo de autooxidación por radicales libres, que sí involucra un cambio en el estado de oxidación del vanadio y la formación de un ciclo catalítico con la reoxidación del catalizador de $V(4^+)$ a $V(5^+)$ con las adiciones sucesivas del agente oxidante.

Las tres posibles rutas de reacción, generalizadas para cualquier metal, se muestran en el esquema 4.1 [Arends y col., 2001; Masters, 1981]:



Esquema 4.1. Rutas de activación de los peróxidos

4.3. Resultados de ODS con cada disolvente

Los disolventes tienen un papel muy importante en este proceso. El papel principal de éstos es la solvatación de los reactivos en una misma fase para permitir que se lleve a cabo la reacción, aunque no es su único efecto, como se menciona a continuación.

Al cambiar el disolvente, se observó que la rapidez de oxidación de los compuestos tiofénicos cambia. Cuando la reacción de ODS se lleva a cabo en presencia de DMF, la rapidez de reacción disminuye mucho, y el rendimiento a sulfona es alrededor de 5% (fig. 4.10). En este caso, la remoción de los compuestos tiofénicos es realizada prácticamente mediante el proceso de extracción, como se observa en las figuras 4.7 y 4.8. La figura 4.7 muestra la cantidad de S removido del diesel y la figura 4.8 muestra la cantidad de compuestos tiofénicos presentes en la fase disolvente. Se observa que ambas figuras son prácticamente iguales debido, como ya se dijo, a que la oxidación de

los tiofénicos fue de alrededor de 5%, lo cual puede considerarse despreciable. También se puede ver que los perfiles de los compuestos tiofénicos removidos o extraídos al disolvente van disminuyendo, lo cual es atribuido al aumento en la cantidad de agua en el sistema por las adiciones sucesivas del oxidante, que inhibe al proceso de extracción.

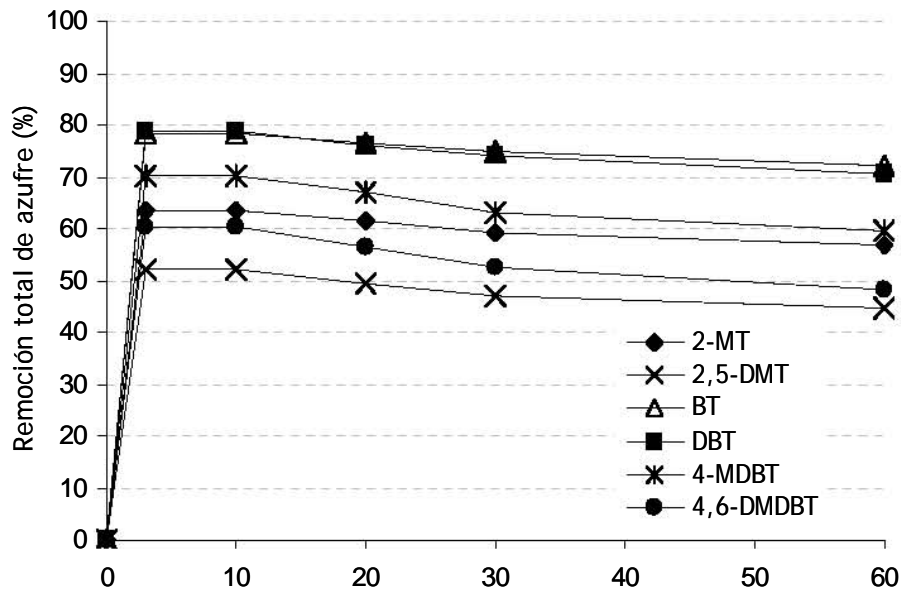


Figura 4.7. Remoción total de azufre con DMF a 60°C y V_2O_3/Al_2O_3 .

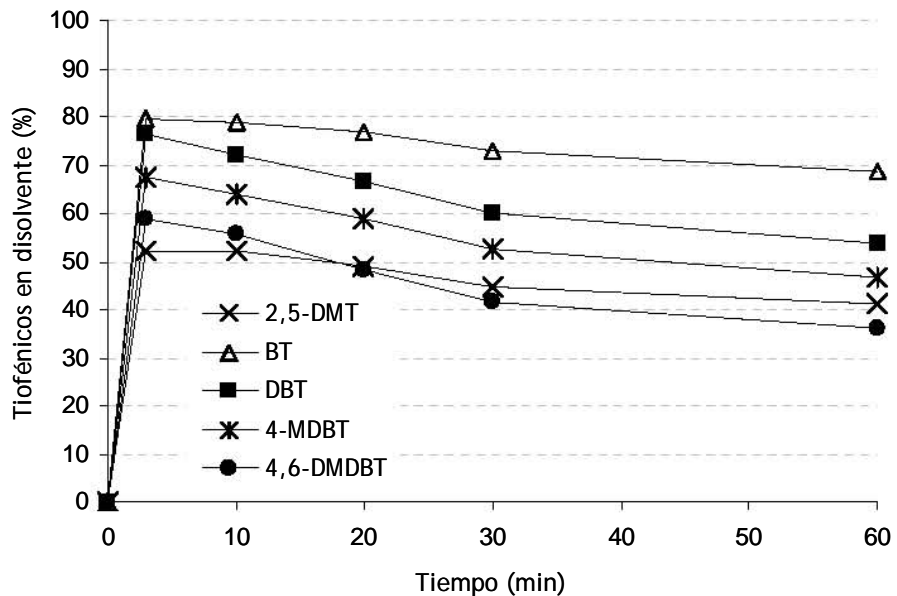


Figura 4.8. Compuestos tiofénicos en la fase disolvente con DMF a 60°C y V_2O_3/Al_2O_3 .

La comparación de la remoción total de S alcanzada con los cuatro disolventes utilizados se muestra en la figura 4.9. Se puede observar en esta figura, que la cantidad de azufre removida en presencia de MeCN y BuL es prácticamente igual. Las partes por millón remanentes en el diesel después del proceso ODS son 272 y 285, respectivamente. La cantidad de azufre removida con EEOH y DMF es mucho menor, esto es debido a que estos disolventes retardan la reacción y en presencia de ellos, el proceso de extracción contribuye de forma más importante a la remoción total de azufre, aunque con EEOH sí se obtuvo un rendimiento significativo a sulfonas (fig. 4.10).

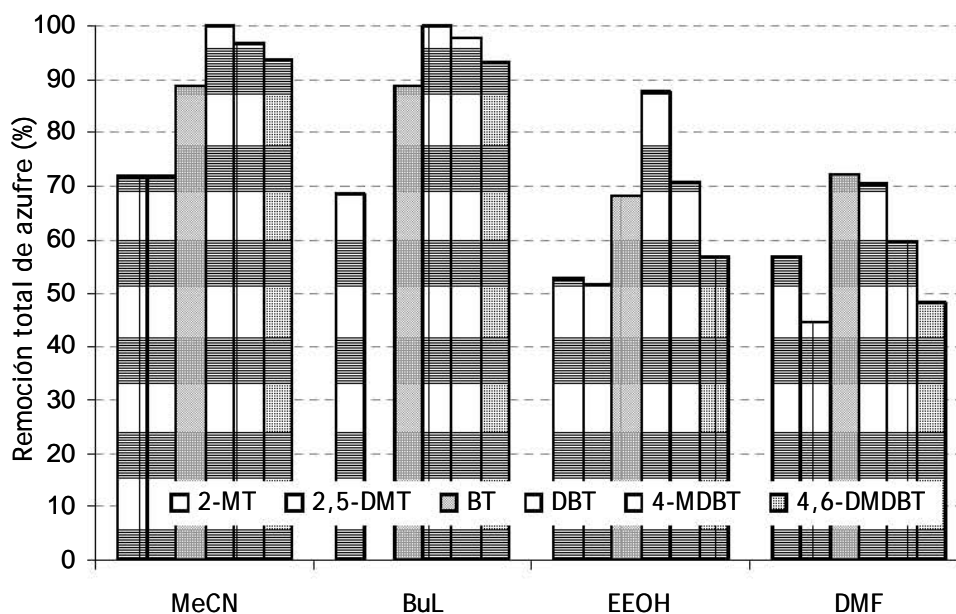


Figura 4.9. Remoción total de S con los diferentes disolventes a 60°C y V_2O_3/Al_2O_3 .

* No se muestra la cantidad de 2,5-DMT removida con BuL debido a que sus tiempos de retención son iguales

En la figura 4.10 se muestran los rendimientos a sulfona obtenidos con los diferentes disolventes. En ella se observa que, en presencia de BuL, el rendimiento disminuye alrededor de 15% respecto al obtenido con MeCN. De tal forma que aunque la remoción de azufre con estos disolventes es igual, MeCN favorece la producción de sulfonas.

De acuerdo con la literatura [Wiberg, 1953; Payne y col., 1961; Palomeque y col., 2002; Kozlov y col., 2005], los nitrilos han sido ampliamente utilizados como disolventes en oxidaciones con peróxido de hidrógeno, debido a su combinación con este último para formar especies altamente oxidantes como el ácido peroxicarboximídico, $R-C(=NH)-O-O-H$, o el óxido de acetonitrilo, $CH_3-C \equiv N \rightarrow O$, ambas

substancias son muy reactivas, por lo que su aislamiento e identificación se dificultan [Payne y col., 1960; Wiberg, 1953].

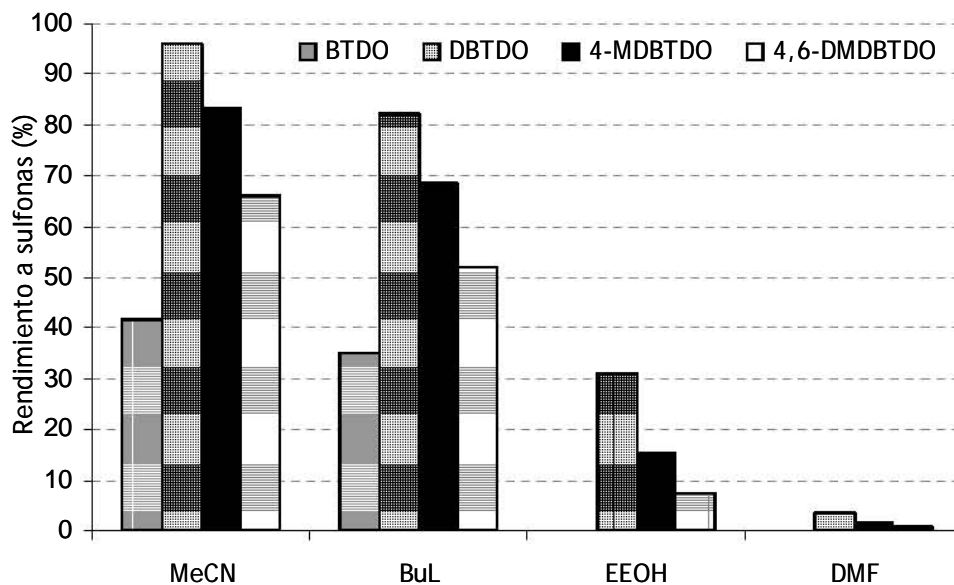


Figura 4.10. Rendimiento a sulfonas con los diferentes disolventes y V_2O_5/Al_2O_3 a $60^\circ C$.

Como se mencionó en la parte experimental, la cantidad de peróxido de hidrógeno en el sistema fue evaluada mediante titulaciones yodométricas. La figura 4.11 muestra la relación O/S en el sistema durante la reacción de oxidesulfuración en presencia de los cuatro disolventes. Se observa que la descomposición del oxidante es diferente con cada disolvente y ésta concuerda con el rendimiento obtenido con cada uno de ellos, es decir, MeCN es el disolvente que presenta mayores rendimientos y a su vez muestra una mayor descomposición del H_2O_2 . De la misma forma, DMF muestra una gran acumulación del oxidante en el sistema, lo que indica que éste no ha reaccionado y prácticamente no hay formación de sulfonas.

Con el objeto de evaluar si el disolvente es capaz de descomponer por sí solo al peróxido de hidrógeno, se pusieron en contacto los disolventes con el oxidante a $45^\circ C$, sin catalizador ni sustrato, pero no se observó descomposición alguna del oxidante. Estas mismas pruebas en presencia del catalizador V_2O_5/Al_2O_3 (fig.4.12), demostraron que el catalizador y disolvente interactúan en la generación de especies oxidantes, probablemente al promover diferentes estados de oxidación del catalizador, ya que a simple vista se observan diferentes coloraciones del pentóxido de vanadio al ponerlo en contacto con los diferentes disolventes.

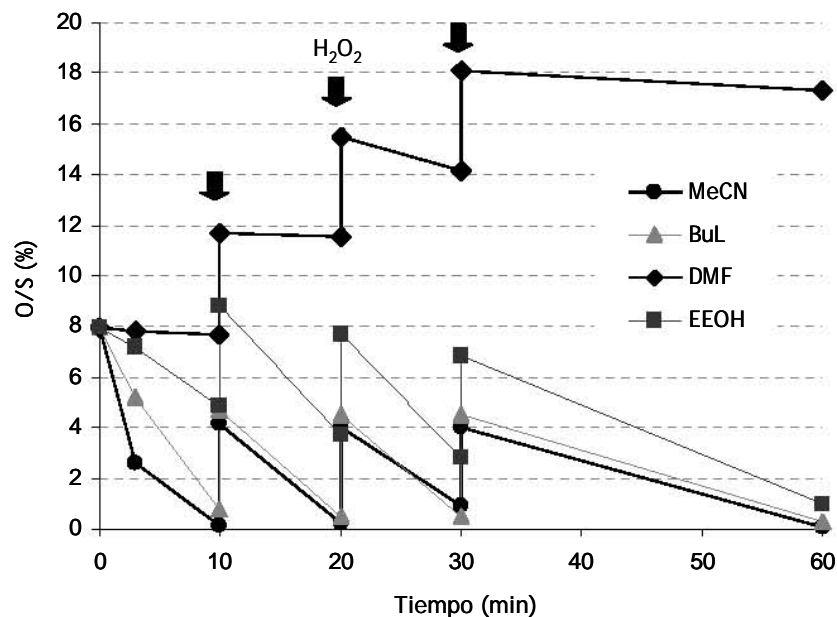


Figura 4.11. Relación oxígeno/azufre durante la reacción con los diferentes disolventes y V_2O_3/Al_2O_3 , adicionando H_2O_2 a 10, 20 y 30 min.

Específicamente EEOH y DMF muestran una coloración amarillo pálido al inicio de la reacción, y con DMF no se observan cambios durante la reacción. Esto indica que el vanadio no fue reducido.

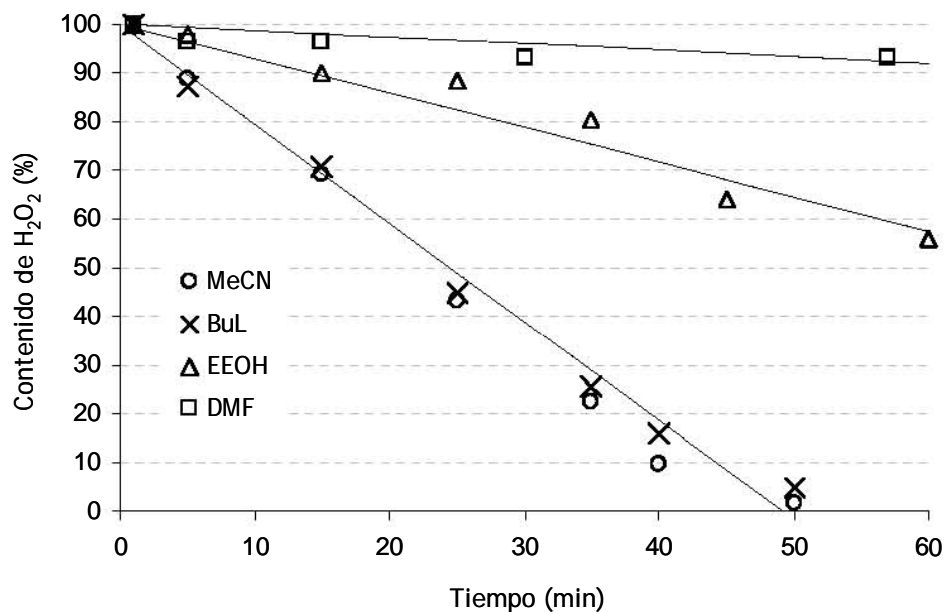


Figura 4.12. Descomposición del H_2O_2 a $45^\circ C$ en V_2O_5/Al_2O_3 con diferentes disolventes en ausencia de compuestos de S.

Se ha reportado [Todres, 2003] que los disolventes participan en este tipo de reacciones creando un medio que facilite la transferencia electrónica entre las especies reaccionantes y que el papel de los disolventes apróticos consiste en mejorar la estabilidad del complejo metálico mediante una efectiva solvatación. A su vez, Struckul [1992] reporta que los complejos de vanadio descomponen mejor al peróxido de hidrógeno en medio aprótico. En esta línea, se observó que en presencia de disolventes apróticos, existe una buena correlación entre la energía molar de transición (E_{T30}), un parámetro empírico de polaridad [Marcus, 1998; Hulea y col., 1996], y la constante de rapidez de reacción (figura 4.13) evaluada considerando cinéticas de primer orden irreversible.

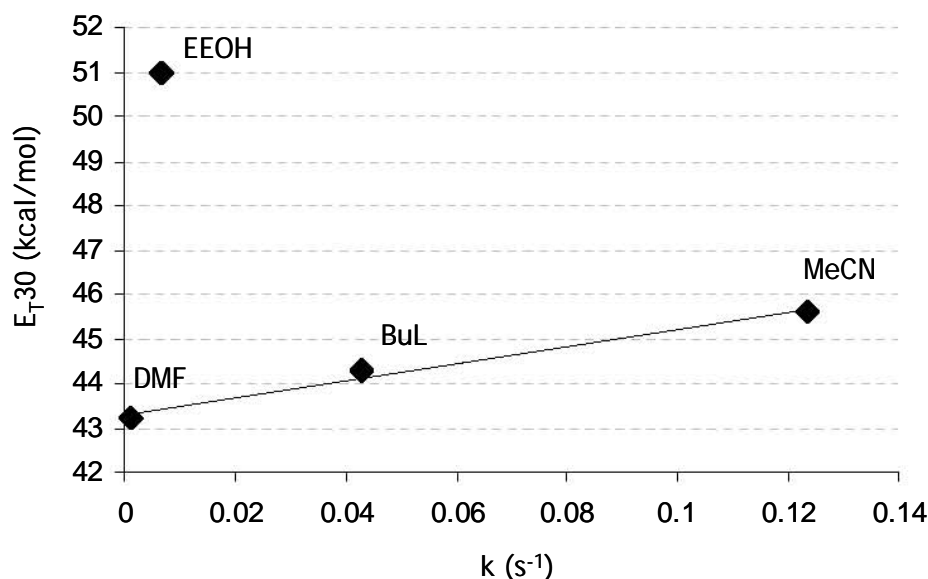
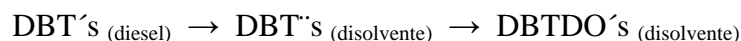


Figura 4.13. Correlación entre la energía molar de transición y la constante de rapidez de reacción obtenida de la ODS a 60°C.

4.4. Resultados de ODS a cada temperatura

La temperatura es otro factor muy importante en el proceso ODS. De acuerdo con los resultados a 60°C presentados hasta ahora (fig. 4.5), se ha observado que la oxidación de los compuestos organoazufrados se lleva a cabo preferentemente en la fase disolvente. Por lo que a estas condiciones los perfiles de concentración pueden ser representados por un esquema de reacción consecutivo, como se observa a continuación:



La figura 4.14 muestra los perfiles del DBT y 4,6-DMDBT en ambas fases del sistema cuando se utiliza BuL como disolvente. Esta figura es muy representativa del esquema consecutivo de reacción donde ambos procesos, extracción y reacción, son adecuadamente descritos por cinéticas de primer orden irreversible. De forma cualitativa, se observa que para los dos compuestos, la constante de rapidez de extracción es mayor a la de reacción. Dado que si estas constantes fuesen similares, el máximo de concentración para el producto intermedio sería de aproximadamente 40% [Levenspiel, 1979]. Sin embargo, debido a que el 4,6-DMDBT es menos reactivo, en la fig. 4.14b se observa un aumento en los perfiles de extracción y una menor formación de su respectiva sulfona, lo que indica que la diferencia entre las constantes es mayor para éste.

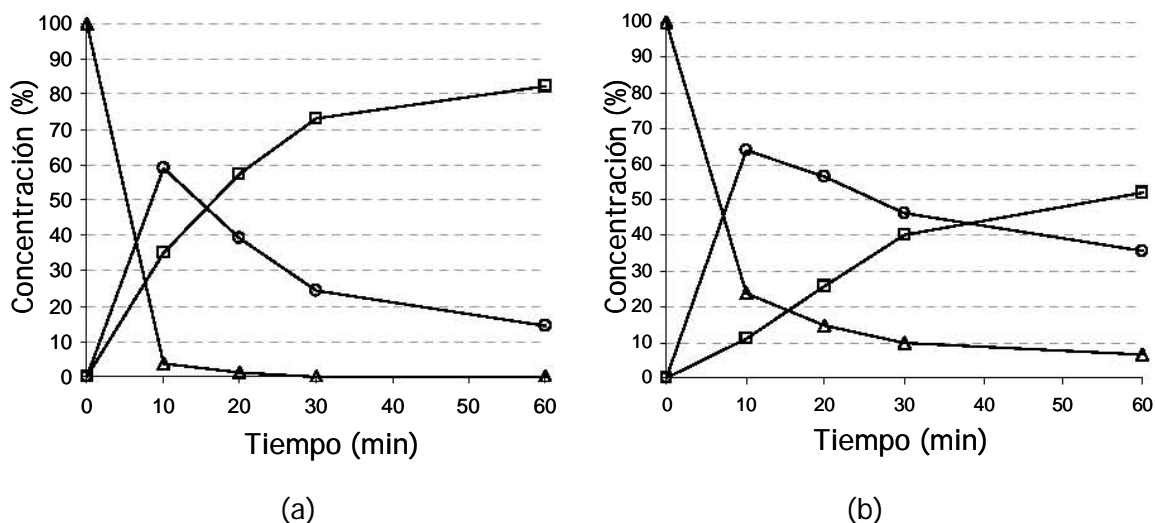


Figura 4.14. Perfiles de los DBT's y DBTDO's a 60°C en presencia de BuL y V_2O_3/Al_2O_3 . Para (a) DBT, (b) 4,6-DMDBT. (Δ) remoción total, (\circ) extracción y (\square) rendimiento a sulfonas, en porcentaje.

En el caso del MeCN se observan perfiles de concentración un poco diferentes. En la figura 4.15a se muestra que las curvas del DBT extraído y la del rendimiento a sulfona no se cruzan, lo que sí se presenta con el 4,6-DMDBT (fig. 4.15b). Esto puede ser atribuido a la reactividad de cada compuesto. El DBT es el compuesto más reactivo en este sistema, y aunado al efecto del MeCN en la oxidación, es posible que la reacción en la interfase diesel - disolvente tome mayor importancia.

La figura 4.15 muestra que en presencia de acetonitrilo, la constante de rapidez de extracción es menor a la constante de rapidez de reacción ya que se observan perfiles de extracción más bajos lo que indica un incremento en la rapidez de reacción, a diferencia de cuando se usa BuL como disolvente. Esto concuerda con la idea presentada anteriormente de la formación de especies altamente oxidantes con MeCN que promueven la reacción.

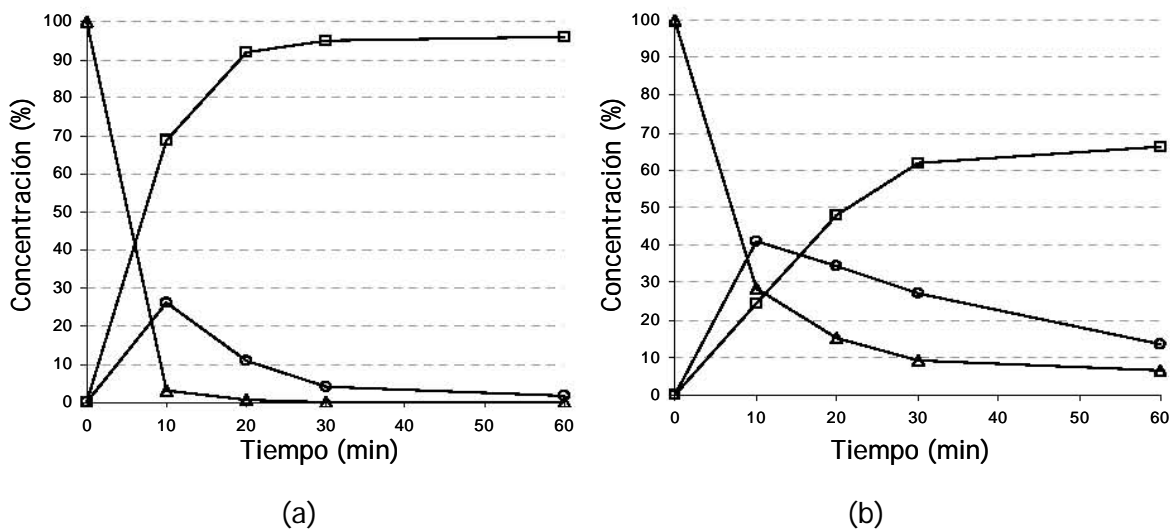
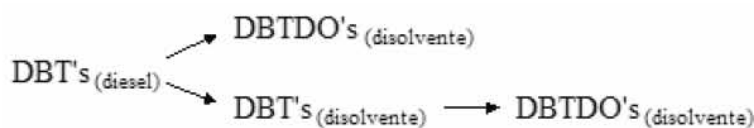


Figura 4.15. Perfiles de los DBT's y DBTDO's a 60°C en presencia de MeCN y V_2O_5/Al_2O_3 .

Para (a) DBT, (b) 4,6-DMDBT. (Δ) remoción total, (\circ) extracción y (\square) rendimiento a sulfonas, en porcentaje.

La figura 4.16 presenta los resultados de la reacción de oxidesulfuración en presencia de MeCN a 30°C. En este caso, se observa un esquema de reacción completamente diferente al obtenido a 60°C con los diferentes disolventes, ya que se observa que los perfiles de extracción son muy bajos. El esquema de reacción que representa a estos perfiles de concentración en ambas fases, es un esquema serie-paralelo de la forma siguiente:



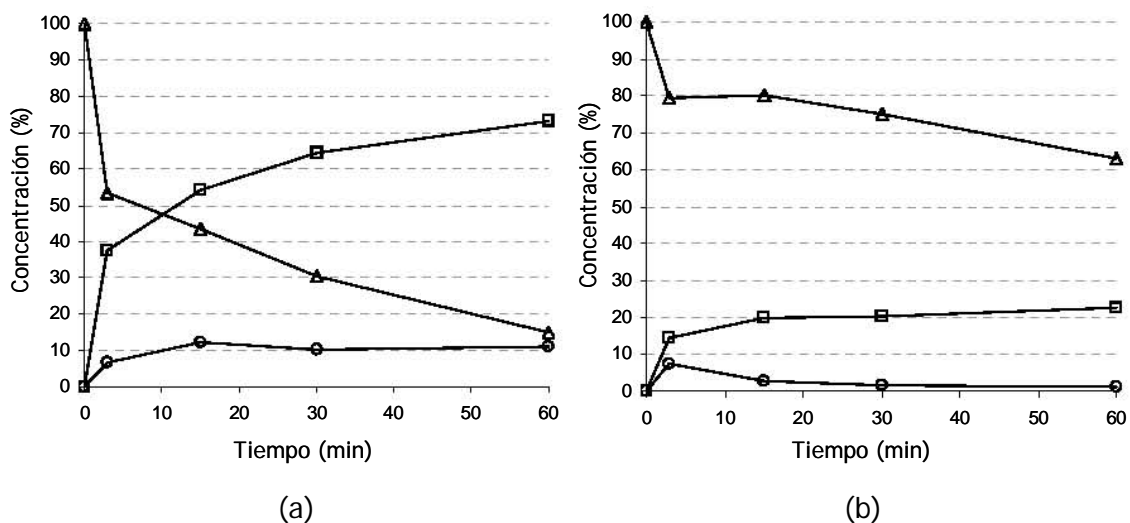


Figura 4.16. Perfiles de los DBT's y DBTDO's a 30°C en presencia de MeCN y V_2O_3/Al_2O_3 Para (a) DBT, (b) 4,6-DMDBT. (Δ) remoción total, (\circ) extracción y (\square) rendimiento a sulfonas, en porcentaje.

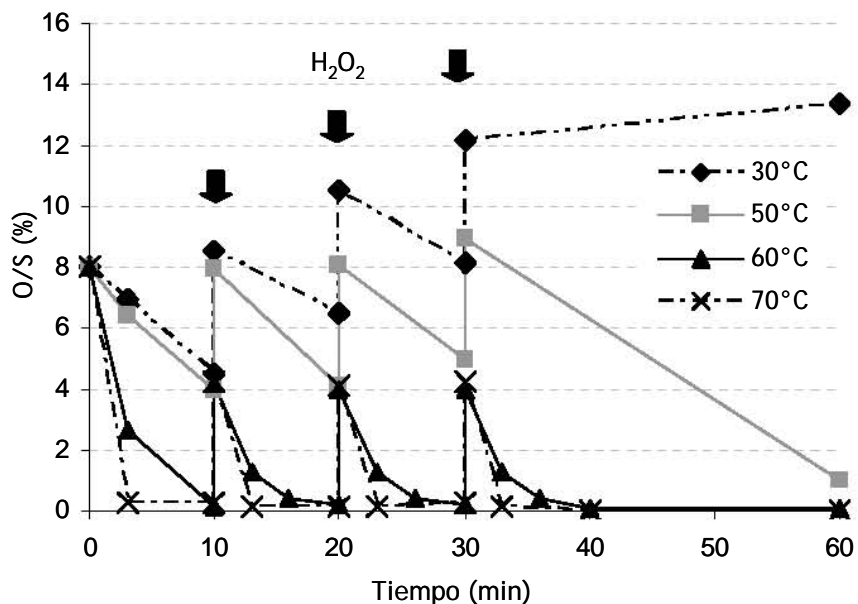


Figura 4.17. Efecto de la temperatura en la descomposición del H_2O_2 durante la reacción en presencia de MeCN y V_2O_3/Al_2O_3 , adicionando H_2O_2 a 10, 20 y 30 min.

La razón para que se observen esquemas de reacción diferentes al cambiar la temperatura, puede ser debida a la cantidad de oxidante presente en el sistema. Para comprobar esta hipótesis, en la figura 4.17 se muestra la relación oxígeno/azufre

durante las reacciones de ODS, a diferentes temperaturas en presencia de MeCN. La relación O/S estequiométrica necesaria para la oxidación de los compuestos tiofénicos a sus respectivas sulfonas es de 2. A bajas temperaturas ($< 50^{\circ}\text{C}$), la relación O/S en el sistema es mucho mayor a la estequiométrica, debido a que la descomposición térmica de este oxidante es muy lenta. A temperaturas mayores, el H_2O_2 en el sistema se consume totalmente. Por esta razón, la reacción a estas condiciones se limita por la falta de agente oxidante. Por lo que el esquema serie paralelo se favorece a baja temperatura, y a mayor temperatura el sistema reactivo puede ser representado por un esquema consecutivo.

La figura 4.18 muestra el rendimiento a sulfonas obtenido con MeCN a las diferentes temperaturas. Se puede observar que no es conveniente incrementar la temperatura más de 60°C ya que los rendimientos disminuyen por el exceso de descomposición térmica del oxidante. Respecto a esto, Struckul [1992] reporta que la rapidez de descomposición del peróxido de hidrógeno aumenta en un factor de 2.2 veces por cada 10°C de incremento en el rango de $20 - 100^{\circ}\text{C}$. En este caso, se obtienen resultados diferentes debido a que el peróxido está en presencia del catalizador y en el medio reactivo.

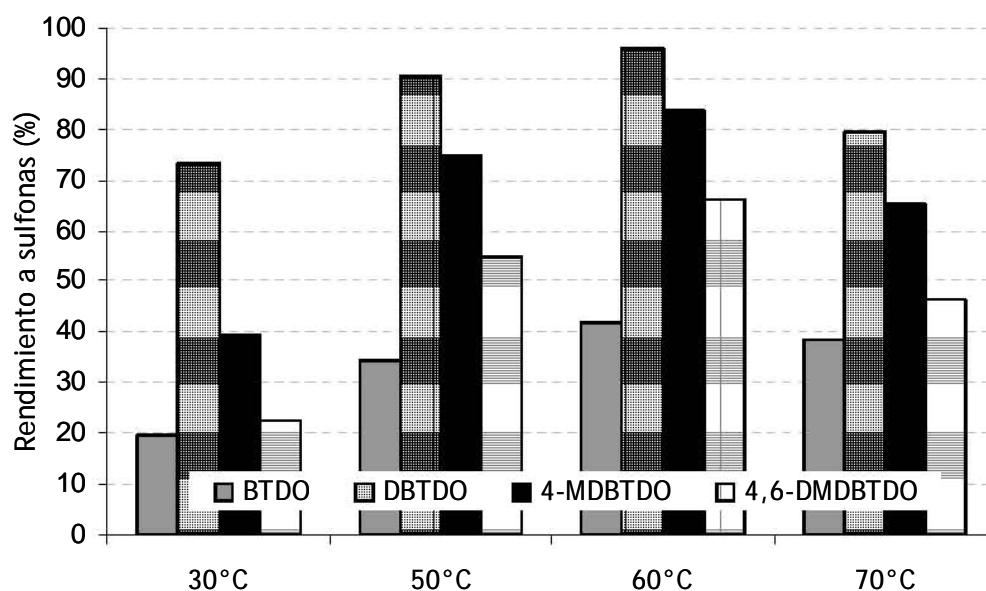


Figura 4.18. Efecto de la temperatura en el proceso ODS con MeCN y $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La producción de sulfonas a diferentes temperaturas se ajustó adecuadamente a una cinética de primer orden [Wang et. al. 2003, Ishihara et. al. 2005. Hulea et. al. 2001, Moreau et. al. 1997], lo que se puede observar en la figura 4.19. A partir de este modelo cinético, se obtuvieron los parámetros de Arrhenius de los DBT's para los diferentes disolventes de extracción. Las energías de activación en presencia de MeCN son del orden de 10 kcal/mol, pero con BuL, los valores de las energías de activación son mucho más pequeños, del orden de 3 kcal/mol.

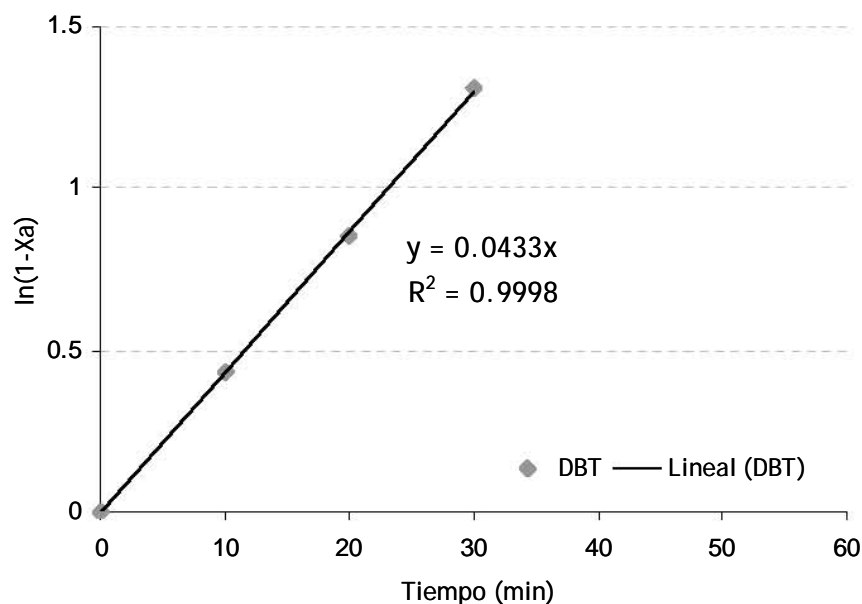


Figura 4.19. Ajuste a cinética de primer orden para la DBTDO con BuL a 60°C.

Estos resultados indican que en presencia de este disolvente los procesos de transferencia de masa son considerablemente más importantes, mientras que con MeCN, los valores de las energías de activación muestran que el sistema no está controlado por procesos de transferencia, sino que los procesos cinéticos toman mayor importancia. Esto se explica por la posible formación de especies altamente oxidantes con MeCN [Wiberg, 1953; Payne et. al., 1961] que aumentan la reactividad del sistema. Otro aspecto que influye en la reactividad es la capacidad que tiene el disolvente de solvatar a los reactivos. En el caso de la BuL los compuestos tiofénicos se encuentran muy solvatados, lo que los hace termodinámicamente menos disponibles para reaccionar, ya que dificulta las colisiones intermoleculares [Marcus, 1998]. De esta forma, se podría considerar que los principales problemas de transferencia de masa que se presentan en el proceso ODS en presencia de BuL, no son el paso de los compuestos tiofénicos de la

fase orgánica a la fase polar, sino los relacionados a la obstrucción de las colisiones intermoleculares debida a la solvatación.

4.5. Extracción física

Se realizaron pruebas de extracción física de los compuestos tiofénicos con la finalidad de evaluar los coeficientes de partición de cada compuesto en los diferentes disolventes utilizados y de esta forma evaluar la contribución del proceso extractivo en el sistema de ODS. En esta línea, la figura 4.20 muestra la cantidad de compuestos tiofénicos extraída con cada disolvente (relación diesel/disolvente=1) a 50°C después de 30 min de agitación, para asegurar que el equilibrio de extracción había sido alcanzado. Se puede observar que el disolvente que presenta mayor capacidad de extracción de los compuestos organoazufrados es la DMF presentando una tendencia de extracción como sigue: BT > DBT > 4-MDBT > 2-MT > 4,6-DMDBT > 2,5-DMT. Los cuatro disolventes presentan tendencias similares de extracción de los organoazufrados, con ligeras diferencias en los compuestos más pequeños (2-MT y 2,5-DMT). La extracción de los compuestos tiofénicos disminuye con el disolvente en el siguiente orden: DMF > BuL > EEOH > MeCN. Después del proceso de extracción de una etapa la cantidad de S remanente en el diesel fue de 458, 498, 786 y 800 ppm, respectivamente con cada disolvente. El diesel contenía inicialmente 1698 ppm de S.

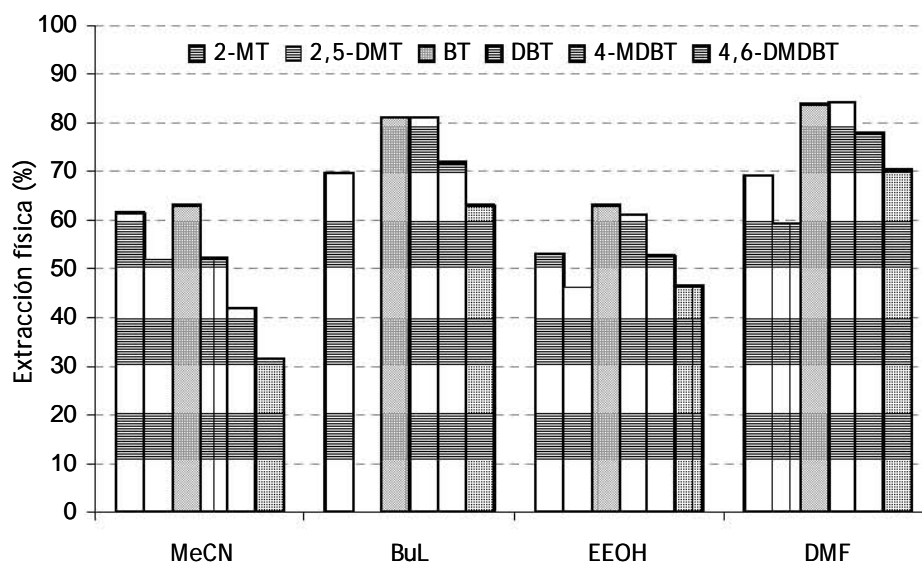


Figura 4.20. Extracción física de los compuestos tiofénicos a 50°C, 1 etapa.

* No se muestra la cantidad de 2,5-DMT removida con BuL debido a que sus tiempos de retención son iguales

Al llevar a cabo una segunda etapa de extracción, se obtienen coeficientes de partición similares y por lo tanto, se pueden alcanzar altas remociones de S. Si se utiliza DMF como disolvente, se puede obtener un combustible con un contenido de 162 ppm, con una relación diesel/disolvente de 1 en cada etapa.

También se evaluó el efecto de la temperatura en el proceso de extracción. La figura 4.21 muestra la cantidad de compuestos organoazufrados extraídos a diferentes temperaturas con DMF. Se puede observar que la temperatura no es un factor importante en el proceso de extracción de los compuestos de S, ya que prácticamente no hay diferencia en el rendimiento de extracción con ningún disolvente. Esto puede ser debido a la baja polaridad de los compuestos tiofénicos que podrían promover interacciones soluto - disolvente del tipo dipolo inducido - dipolo, las cuales son independientes de la temperatura [Reichardt, 1990].

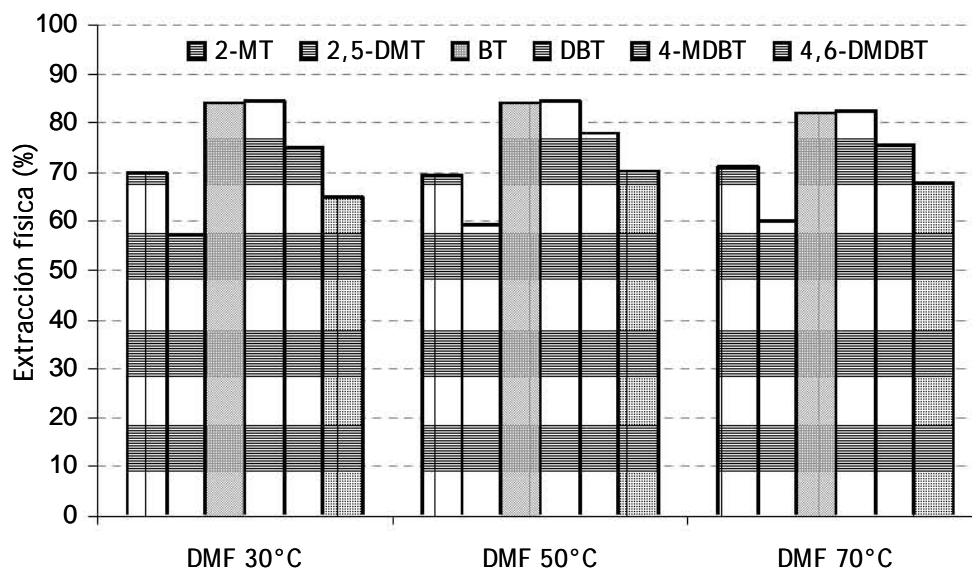


Figura 4.21. Efecto de la temperatura sobre la extracción física de los compuestos tiofénicos con DMF.

De acuerdo con los resultados presentados se puede resumir que el proceso ODS es más efectivo en la remoción de los compuestos organoazufrados que el proceso de extracción física en dos etapas, dado que se observa que la ODS permite una mayor desulfuración con todos los disolventes utilizados a excepción de la DMF. Con este último disolvente se observa lo contrario, la remoción total de los compuestos tiofénicos es mayor en el proceso físico de extracción que en el de ODS. Esto es debido a que, como ya se

mencionó anteriormente, prácticamente no hay oxidación de los compuestos tiofénicos en presencia de la DMF y la desulfuración se lleva a cabo únicamente por extracción. La presencia del agua en el sistema ODS inhibe el proceso de extracción [Cedeño et al. 2005], debido a que los compuestos de azufre son insolubles en este disolvente y altamente solubles en DMF.

La figura 4.22 muestra el efecto inhibitor del agua en el proceso de extracción física llevado a cabo con BuL, otro disolvente con gran capacidad de extracción de organoazufrados. Con el objeto de emular las condiciones del proceso ODS, se pusieron en contacto el diesel sintético y el disolvente, sin catalizador durante 30 min. Se adicionó agua en vez de H_2O_2 sucesivamente a los tiempos 0, 5, 10 y 20 min en las mismas cantidades que en el proceso ODS (2.5 ml en total). A los 30 min de extracción se añadió el catalizador (0.1 g) para observar su efecto en la extracción. Comparando los datos para el DBT en esta figura con los presentados en la figura 4.20, se observa una disminución del 11% en la extracción.

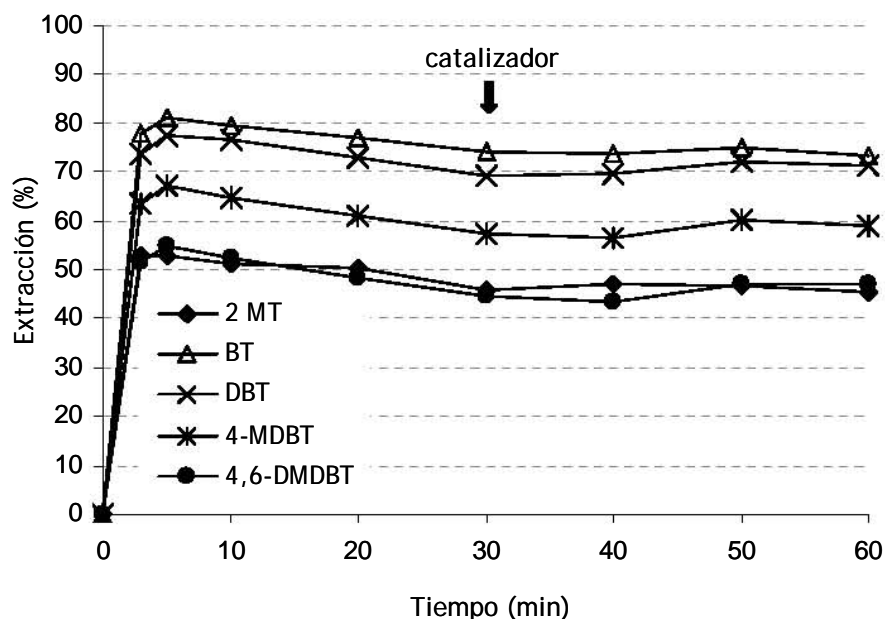


Figura 4.22. Efecto inhibitor del agua sobre la extracción física de los compuestos tiofénicos con BuL a 60°C.

Se puede observar en la gráfica que la cantidad de compuestos tiofénicos extraída disminuye con cada adición de agua, con lo que se comprueba su efecto inhibitor en el proceso de extracción. Con respecto al efecto del catalizador, se observó un mínimo

efecto promotor de la extracción que puede atribuirse a dos posibles factores: 1) la presencia de iones de vanadio que podrían polarizar a las moléculas de los compuestos tiofénicos [Reichardt, 1990], o bien 2) un efecto adsorbente de la alúmina del catalizador, ya que ésta es utilizada en procesos de adsorción de compuestos tiofénicos [Ishihara y col., 2005].

Otro aspecto importante para resaltar es que el disolvente con menor capacidad de extracción es el MeCN, sin embargo, éste presentó los mejores resultados de remoción total en el proceso ODS. Debido a que promueve la oxidación de los compuestos tiofénicos generando una mayor cantidad de sulfonas.

DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES

Discusión General y Conclusiones

El proceso de ODS catalizado por V_2O_5/Al_2O_3 muestra resultados promisorios dignos de continuar en estudio.

El catalizador utilizado en el proceso, el cual se preparó por dispersión térmica, dio como resultado especies de V_2O_5 cristalinas principalmente, tal como se detectó por DRX y Raman. Aunque de acuerdo al análisis SEM-EDX (Sección 4.1.2), no se observa segregación del pentóxido de vanadio, sino que presenta una buena dispersión.

Los resultados de las pruebas típicas, muestran la necesidad de realizar el análisis de ambas fases del sistema, debido a que la fase orgánica sólo nos brinda información sobre la cantidad de compuestos organoazufrados removida, sin especificar el proceso por el que fue removida, esto es oxidación, extracción física o ambas.

Al analizar la fase disolvente se puede observar que la reacción se lleva cabo preferentemente en esta fase, y que los compuestos tiofénicos no fueron totalmente oxidados a las condiciones a las que se lleva a cabo el proceso. Asimismo, sólo en presencia de MeCN, se logró oxidar la mayoría de los compuestos tiofénicos extraídos a la fase disolvente.

Hasta este punto no se ha analizado la función del catalizador en el proceso. Aunque es bien conocido que la reacción de sulfonación de estos compuestos puede llevarse a cabo en ausencia de catalizador [Smith, 1994; Hulea y col., 1993], al poner en contacto los compuestos tiofénicos con peróxido de hidrógeno mediante el ataque del sulfuro al enlace O—O del peróxido formando primero el respectivo sulfóxido y posteriormente la sulfona. Sin embargo, esta reacción es muy lenta, por lo que necesita ser catalizada para su utilización industrial. Debido a esto, se han buscado catalizadores, líquidos o sólidos, que logren activar la molécula del H_2O_2 para aumentar su capacidad oxidante.

Se ha reportado en la literatura [Masters, 1981; Struckul, 1992; Arends y col., 2001], que los metales de transición activan a estos compuestos oxidantes mediante la formación de complejos peroxometálicos u oxometálicos, los que oxidarán al átomo de azufre; o bien en el caso de Co (III), Mn (III), Ce (IV), Fe (III), Cu (II), etc., los iones metálicos actúan como iniciadores de autooxidación por radicales libres [Arends y col., 2001]. El V(V) puede activar a los peróxidos mediante las tres rutas mencionadas, por lo que se dificulta el proponer un mecanismo de reacción, solamente con los resultados ya

mostrados. Para lograr elucidar el mecanismo de reacción de este proceso, es necesario realizar pruebas más especializadas, de preferencia in situ, como espectrofotometría de UV-Vis, en el caso de tener el catalizador en solución, para observar los cambios del estado de oxidación del vanadio. Otra técnica útil es la resonancia paramagnética electrónica (EPR), que nos permite detectar la presencia de radicales libres, así como el ambiente de coordinación del vanadio y su estado de oxidación. También se ha reportado [Bortolini y col., 2005] la detección de los complejos de vanadio con peróxidos mediante espectros de ^{51}V NMR.

El disolvente tiene un papel muy importante en el proceso ODS, de acuerdo a los resultados reportados [Otsuki y col. 2000] es el medio por el que se remueven los compuestos organoazufrados oxidados del diesel. Pero en este estudio se muestra que el disolvente extrae los organoazufrados, que en esta fase son oxidados, y por lo tanto, es el encargado de poner en contacto a todos los reactivos mediante su solvatación.

Entre los resultados más importantes de este estudio se observó que, al realizar la oxidesulfuración en presencia de varios disolventes, se presentan diferencias notables en la rapidez de reacción. Estas diferencias concuerdan con la rapidez de descomposición del peróxido de hidrógeno en el sistema, esto es, los disolventes con mayor capacidad de descomposición del oxidante presentan mayor rapidez de reacción. De acuerdo con Kozlov y col. [2005] los disolventes orgánicos pueden ser oxidados por los radicales hidroxilos generados por la descomposición homolítica del H_2O_2 , la cual es una de las posibles rutas por las que se puede llevar a cabo el proceso de ODS. Sin embargo, en la bibliografía [Wiberg, 1953; Payne y col., 1961; Kozlov y col., 2005] sólo se encontró reportada la oxidación del MeCN para formar óxido de acetonitrilo ($\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{O}$), o ácido peroxicarboximídico, ($\text{R} - \text{C}(=\text{NH}) - \text{O} - \text{O} - \text{H}$), ambas sustancias consideradas altamente oxidantes. La posible formación de estas sustancias en el sistema ODS, puede ser responsable de la alta descomposición del H_2O_2 con MeCN y por consiguiente del alto rendimiento a sulfonas obtenido.

Entre todos los intentos por correlacionar los efectos de los disolventes con parámetros físicos o químicos [Pross, 1995], el más sencillo se enfoca en la polaridad. En nuestro sistema de reacción, se observó que en presencia de disolventes apróticos, existe una buena correlación entre la energía molar de transición ($E_{\ddagger 30}$), un parámetro empírico de polaridad [Marcus, 1998; Hulea y col., 1996], y la constante de rapidez de reacción,

aunque no se puede afirmar que este parámetro sea el único que se deba tomar en cuenta para la selección del disolvente adecuado para esta reacción ya que, como se observa en la figura 4.12, este parámetro no se ajusta a los resultados obtenidos con el único disolvente prótico utilizado, 2-etoxietanol.

Se ha reportado en diversos estudios de los efectos del disolvente [Corma y col., 1996; Hulea y col., 1996], que la naturaleza de éste es determinante en la reactividad de diferentes sustratos utilizando zeolitas modificadas con Ti, debido principalmente al carácter hidrofílico o hidrofóbico del catalizador, ya que los disolventes próticos son fuertemente adsorbidos por catalizadores hidrofílicos. También, en casos de reacciones nucleofílicas, es conocido que generalmente los disolventes próticos favorecen a las reacciones monomoleculares y los apróticos a las bimoleculares, ya que estos últimos estabilizan lo menos posible al nucleófilo aniónico [Morrison y col., 1990]. En esta línea, Todres [2003] afirma que los disolventes crean un medio que facilita la transferencia electrónica entre las especies reaccionantes y que el papel de los disolventes apróticos consiste en mejorar la estabilidad del complejo metálico mediante una efectiva solvatación. A su vez, Struckul [1992] reporta que los complejos de vanadio descomponen mejor al peróxido de hidrógeno en medio aprótico.

En suma, los efectos del disolvente tampoco pueden atribuirse solamente a su naturaleza prótica o aprótica, ya que el mayor rendimiento a sulfonas obtenido con EEOH respecto a DMF está en desacuerdo con la afirmación de Struckul [1992]. Una posible explicación para la baja reactividad de los organoazufrados en presencia de estos dos últimos disolventes es la presencia de especies de vanadio diferentes a V(V) que no pueden formar los complejos necesarios para activar al peróxido de hidrógeno. Esto no ha podido ser comprobado, pero las coloraciones presentes en el sistema lo indican.

Otro aspecto evaluado en este estudio, es el efecto de la temperatura. Se observó que los cambios en la temperatura originan cambios en el esquema de reacción, tal que, a temperaturas bajas las concentraciones de reactivos y productos en ambas fases del sistema se asemejan a un esquema de reacción en serie-paralelo, mientras que a temperaturas mayores (60°C) se observa un esquema de reacción consecutivo. Esta diferencia en los esquemas de reacción es debida a la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el sistema. A bajas temperaturas (<50°C) casi no se observa descomposición térmica del peróxido y por consiguiente siempre existe un exceso de éste en el sistema,

lo que favorece a la oxidación. Por el contrario, a temperaturas mayores, el H_2O_2 en el sistema se consume totalmente. Por esta razón, la reacción a estas condiciones se limita por la falta de agente oxidante.

También se observó que en este sistema no es posible elevar la temperatura a más de 60°C , ya que la descomposición térmica del H_2O_2 aumenta demasiado y los rendimientos a sulfona disminuyen considerablemente.

Los datos experimentales se ajustaron adecuadamente a una cinética de primer orden y se calcularon los parámetros de Arrhenius para MeCN y BuL, los disolventes con los que se obtienen los mayores rendimientos. Las energías de activación en presencia de MeCN son del orden de 10 kcal/mol, pero con BuL, los valores de las energías de activación son mucho más pequeños, del orden de 3 kcal/mol. Estos resultados indican que en presencia de este disolvente los procesos de transferencia de masa son considerablemente más importantes, mientras que con MeCN, los valores de las energías de activación muestran que el sistema no está controlado por procesos de transferencia, sino que los procesos cinéticos toman mayor importancia. Esto se explica por la posible formación de especies altamente oxidantes con MeCN [Wiberg, 1953; Payne et. al., 1961] que aumentan la reactividad del sistema. Otro aspecto que influye en la reactividad es la capacidad que tiene el disolvente de solvatar a los reactivos. En el caso de la BuL los resultados muestran que tiene gran capacidad de solvatar a los organozfrados, lo que termodinámicamente hace a los reactivos menos disponibles para reaccionar ya que dificulta las colisiones intermoleculares [Marcus, 1998].

Finalmente, los resultados de extracción física con los diferentes disolventes muestran que la desulfuración por este método es menos eficiente que el proceso ODS, no sólo por la cantidad de azufre removida del diesel sino también porque los compuestos tiofénicos oxidados adquieren un valor agregado. Las sulfonas pueden ser utilizadas en la industria farmacéutica, como surfactantes en la industria de detergentes, o como precursores de polímeros [Kocal y col., 2002].

REFERENCIAS

Referencias Bibliográficas

- Anisimov A. V., Fedorova E. V., Lesnugin A. Z., Senyavin V. M., Aslanov L. A., Ribakov V. B. y Tarakanova A. V. *Catal. Today* 78 (2003) 319.
- Arends I. W. C. E. y Sheldon R. A. *Appl, Catal. A: General*. 212 (2001) 175.
- Bañares M. A. y Khatib S. J. *Catal. Today* 96 (2004) 251.
- Belen´kii, "Chemistry of organosulfur compounds. General problems". Ellis Horwood Series in Organic Chemistry (1990),
- Bhaumik, A. y Tatsumi, T. *J. Catal.* 189 (2000) 31.
- Bortolini O. y Conte V. *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 1549.
- Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L. and Renken A. *Catal. Today* 57 (2000) 231.
- Cedeño L., Hernández E., Pedraza F. and Murrieta F. *Catal. Today*. 107-108 (2005) 564.
- Cedeño, C.L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta F. *Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis* (2004) 1518.
- Chapados D., Gore W. L., Bonde S.E., Dolbear G., Skov E. *Annual Meeting NPRA Paper No. AM-00-25* (2000)
- Corma A., Esteve P. and Martinez A. *J. Catal.*, 161, 11-19. (1996).
- Dai H., Bell A. T. e Iglesia E. *J. Catal.* 221 (2004) 491.
- Dautzenberg F. *Cattech.* 3 (1999) 54.
- Funakoshi I. y Aida T. *European Patent 0565324A1*. (1993), y *US Patent 5,753,102* (1998).
- Gallagher J.R., Olson E.S. y Stanley D.C. *FEMS Microbiol. Lett.* 107 (1993) 31.
- Gates B. C. y Topsoe H. *Polyhedron* 16 (1997) 3213.
- Gislason J. *Oil Gas J.* 99 (2002) 74.
- Haber J., Machej T., Serwicka E. M. y Wachs I. E. *Catal. Lett.* 32 (1995) 101.
- Han Y. Z. y Liotta F. J. *Annual Meeting NPRA Paper No. AM-03-23* (2003).
- Hantzsch A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 953.
- Hulea V., Fajula F. y Bousquet J. *J. Catal.* 198 (2001) 179.
- Hulea V., Moreau P. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 113 (1996)499.
- Isoda T., Ma X. y Mochida I. *J. Jpn. Petrol. Inst.* 37 (1994) 368.
- Joule J. A., Mills K. y Smith G. F. "Heterocyclic Chemistry". Chapman & Hall (1996).
- Kabe T., Ishiharam A. y Tajima H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1577.
- Kobayashi M., Horiuchi K., Yoshikawa O., Hirasawa K., Ishii Y., Fujino K., Sugiyama H. y Maruhashi K. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 65 (2001) 298.
- Kocal J., Brandvold T. A. *US Patent No. 6,368,495* (2002).

- Kozlov Y. N., Nizova G. V., Shul'pin G. B. J. *Molec. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 247.
- Levenspiel O. "Ingeniería de las reacciones químicas" Ed. Reverté (1979).
- Lewis I. R. y Edwards H. G. M. "Handbook of Raman Spectroscopy From the Research Laboratory to the Process Line" (2001).
- Ma X., Sakanishi K. y Mochida I. *Ind. Eng. Chem.* 33 (1994) 218.
- Ma X., Sakanishi K. y Mochida I. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 748.
- Marcus Y. "The Properties of Solvents". Wiley Series in Solution Chemistry Vol. 4 (1998).
- Masel R. I. "Chemical Kinetics y Catalysis". John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- Masters C. "Homogenous Transition Metal Catalysis" Chapman and Hall Ltd (1981).
- Maxwell I. E. *Cattech.* 1 (1997) 5.
- McFarland B. L., Boron D. J., Deever W., Meyer J. A., Johnson A. R. y Atlas R. M. *Crit. Rev. Microbiol.* 24 (1998) 99.
- Mei H., Mei B. W. y Yen T. F. *Fuel.* 82 (2003) 405.
- Mochida I., Sakanishi K., Ma X., Nagao S. y Isoda T. *Catal. Today.* 29 (1996) 185.
- Monticello D.J. *Chemtech.* 28 (1998) 38.
- Morrison R. T. y Boyd R. N. "Química Orgánica". Addison Wesley Longman de México. (1990).
- Murata S., Murata K., Kidena K. y Nomura M. *Energy Fuels.* 18 (2004) 116.
- Orozco F. (1985), *Análisis químico cuantitativo.* 16ª ed. Ed. Porrúa, México D.F.
- Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T. y Kabe T. *Energy Fuels.* 14 (2000) 1232.
- Palomeque J., Clacens J. M. y Figueras F. J. *Catal.* 211 (2002) 103.
- Payne G.B., Deming P.H. y Williams P.H. *J. Org. Chem.* 26, 659-663 (1961).
- Pross A. "Theoretical y Physical principles of Organic Reactivity". John Wiley & Sons, Inc. (1995).
- Ramírez-Verduzco L. F., Torres-García E., Gómez-Quintana R., González-Peña V. y Murrieta-Guevara F. *Catal. Today.* 98 (2004) 289.
- Rappas A.S., Nero V.P., DeCanio S. J. y Levy R. E. Annual Meeting NPRA Paper No. AM-01-10 (2001).
- Reichardt C. "Solvents y Solvent Effects in Organic Chemistry". VCH, Weinheim (1990).
- Sheppard S. E. *Rev. Modern Phys.* 14 (1942) 303.
- Shiraishi Y. y Hirai T. *Energy Fuels.* 18 (2004) 37.
- Smith M. B. "Organic Synthesis". McGraw-Hill, Inc. (1994).
- Song C. *Catal. Today.* 86 (2003) 211.

- Song C. y Ma X. *Appl. Catal. B: Environmental*. 41 (2003) 207.
- Struckul G. in: "Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant". Struckul G. (Ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).
- Te M., Fairbridge C. y Ring Z. *Appl, Catal. A: General*. 219 (2001) 267.
- Todres Z. V. "Organic Ion Radicals, Chemistry and Applications" Marcel Dekker, Inc. (2003).
- Van der Waal J. C., Rigutto M. S. y van Bekkum H. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1241.
- Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A. y Kabe T. *Appl, Catal. A: General*. 253 (2003) 91.
- Weckhuysen B. M. y Keller D. E. *Catal. Today*. 78 (2003) 25.
- West A. R. "Basic Solid State Chemistry" John Wiley & Sons, Inc. (1999).
- Wiberg K.B. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3961-3964 (1953).
- Zannikos F., Lois E. y Stournas S. *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35.