

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Oxidesulfuración de benzotiofénicos presentes en el
diesel con catalizadores de niobio y vanadio.

Tesis para obtener el título de:

Ingeniero Químico.

Presenta:

Héctor Damián Guerra Gómez.

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.

Agradecimientos.

A mis Padres quienes me han apoyado en todo momento, que me han dado sus mejores consejos y la motivación para seguir adelante, sin ellos no estaría terminando esta fase.

A mis hermanos Jaime y César, por apoyarme y ayudarme siempre que los he necesitado.

Al Dr. Luis Cedeño que me brindó su amistad, y que sin él no hubiera sido posible la realización de la tesis, por poner a mi alcance el espacio del laboratorio y los conocimientos del proceso ODS.

A toda mi familia a mi abuelita a quien le dedico la tesis, mis tíos, primos, sobrinos, etc.

A las personas que han sido parte importante durante mi estancia en la universidad, y que me brindaron su amistad: Javier, Roberto, Paco, Adriana, Lucy, Libertad, Paola, Elizabeth, Daniel B., Amparo, Isaias, Mireille, Verónica, Alejandro M., Antonio R., Tomás, a todos los compañeros de la carrera de IQ generación 2002 que compartieron clase conmigo, a mis otros amigos: Marilú, Charlotte, Andrea.

A todos los profesores que me impartieron clase durante la carrera, que se esmeraron, y que me aportaron lo mejor de los conocimientos sobre la Ingeniería Química.

A mis maestros de la Secundaria en especial Eduardo Nájera y al Hno. Gilberto Martínez quienes me dieron los mejores consejos y me apoyaron durante mi estancia, y a mis maestros de la Preparatoria en especial a Julián Náder quien siempre se preocupó en ayudar a sus alumnos.

A los compañeros del UNICAT, Hilda, Santos y Jorge, por su ayuda en el laboratorio, y la resolución de las dudas.

A Iván Puente Lee y a Cecilia por su ayuda en la realización de las pruebas de SEM-EDX y DRX, respectivamente.

A la de DGAPA por el apoyo financiero para la realización del proyecto IN100406,

Índice

Capítulo I. Introducción

1.- Objetivos	
1.1.- Objetivo general	3
1.2.- Objetivos particulares	3
1.3.- Hipótesis	3

Capítulo II. Antecedentes

2.- Procesos de desulfuración	6
2.1.- Hidrodesulfuración catalítica (HDS)	7
2.2.- Oxidesulfuración (ODS)	8
2.3.- Algunos trabajos realizados referentes a la ODS	11
2.4.- Alternativas para el tratamiento de las sulfonas a escala de laboratorio	
2.4.1.- Fotoquímico	13
2.4.2.- Catalítico	13
2.4.3.- Tratamiento biológico	14
2.5.- Alternativas para el tratamiento de sulfonas a escala Industrial	
2.5.1.- Proceso CED (Conversión/extracción desulfuración) de Petro Star Inc	15
2.5.2.- Proceso ASR-2 de UniPure Corporation	15
2.5.3.- Proceso SulphCo de Sulphco Inc	16
2.5.4.- Patentes	
2.5.4.1.- Patente USA No.6,160,193	16
2.5.4.2.- Patente USA No. 6,368,495	16
2.6.- Comercialización de las sulfonas como materia prima de productos con mercado	17

Capítulo III. Desarrollo Experimental

3.- Síntesis de catalizadores

3.1.- Elaboración de catalizadores de Nb_2O_5 soportados en TiO_2 al 2%, 4%, 6% y 8%, por impregnación de volumen de poro (mojado incipiente) **18**

3.2.- Elaboración de los catalizadores de V_2O_5 soportados en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa **19**

3.3.- Caracterización de catalizadores

3.3.1.- Pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) **20**

3.3.2.- Pruebas de medición de área específica **21**

3.3.3.- Pruebas de difracción de rayos X (DRX) **21**

3.3.4.- Pruebas de reducción a temperatura programada (TPR) **22**

3.4.- Evaluación catalítica

3.4.1.- Pruebas de descomposición de oxidante **23**

3.4.2.- Preparación de la mezcla reactiva (diesel modelo) **23**

3.4.3.- Pruebas de actividad

3.4.3.1.- Pruebas con catalizadores de V_2O_5 soportado en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa **23**

3.4.3.2.- Efecto de la presencia de compuestos nitrogenados **27**

3.4.3.3.- Efecto del disolvente **27**

3.4.3.4.- Efecto de la cantidad de catalizador **27**

Capítulo IV. Resultados y Discusión

4.- Caracterización de catalizadores	
4.1.- Pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	28
4.2.- Pruebas de medición de área específica	31
4.3.- Pruebas de difracción de rayos X (DRX)	34
4.4.- Pruebas de reducción a temperatura programada (TPR)	36
4.5.- Evaluación catalítica	
4.5.1.- Pruebas de descomposición de agente oxidante	38
4.5.2.- Pruebas de actividad	
4.5.2.1.- Pruebas con los catalizadores de V_2O_5 soportado en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa	43
4.5.2.2.- Efecto de la presencia de compuestos nitrogenados	48
4.5.2.3.- Efecto del disolvente	55
4.5.2.4.- Efecto de la cantidad de catalizador	57
4.5.2.5.- Pruebas de actividad con catalizadores de Nb_2O_5/TiO_2	59
Conclusiones	62
Bibliografía	64
Apéndice A.- Cálculos de TPR	68
Apéndice B.- Yodometría	70
Apéndice C.- Permanganometría	74
Apéndice D.- Fisorción de nitrógeno	77
Apéndice D.- Difracción de rayos X (DRX)	84

Introducción

En este capítulo se presenta la problemática del tema y el uso de la tecnología de oxidesulfuración (ODS), así como los objetivos e hipótesis del trabajo.

De acuerdo a las nuevas regulaciones en las limitaciones de contenidos de azufre, en Europa y en Estados Unidos la gasolina y el diesel deberán de tener menos de 50 ppm para el 2006 (Song, 2003; Babich y Moulijn, 2003), además de que en 5 ó 10 años deberán de haber cero emisiones, cero contenido de azufre mundialmente (Dishman y col., 1998; Andersson y col., 1995), y el contenido estándar de los compuestos aromáticos menor al 35% para la gasolina y el diesel tendrá un límite del 11% en volumen para los compuestos poliaromáticos.

En México se ha estado revisando la modificación a la NOM-086-SEMARNAT-2003 con la que se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 30 ppm para la gasolina Premium y de 15 ppm para el diesel, por lo que es necesario que se tengan tecnologías con la eficiencia necesaria para poder alcanzar con éxito este objetivo.

Como consecuencia de esta propuesta el Sistema Nacional de Refinerías ha considerado algunas mejoras al proceso de hidrosulfuración (HDS), como incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrógeno de recirculación con una mayor pureza al reactor, operar a una mayor temperatura y presión, así como mejorar la distribución de flujo y el perfil térmico en el reactor mediante internos de nueva tecnología. Sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé sean muy elevados, por lo que se ha motivado la investigación para el desarrollo de nuevas tecnologías con las que se pueda obtener diesel con bajo contenido de azufre..

Dentro de las tecnologías alternas se encuentra la oxidesulfuración (ODS), que generalmente consiste en dos procesos el primero es convertir los compuestos

tiofénicos a sus respectivos sulfóxidos por medio de un agente oxidante, y el segundo es que éstos sulfóxidos al reaccionar con otra molécula del agente oxidante formen las sulfonas correspondientes, el S divalente puede ser oxidado por adición electrofílica de átomo de oxígeno para obtener un S hexavalente de sulfonas. (Levy y col., 2001).

Las propiedades fisicoquímicas de las sulfonas son considerablemente diferentes de sus hidrocarburos precursores. Las sulfonas siendo solubles en disolventes polares, se remueven por extracción. Estos procesos pueden ocurrir sucesivamente o simultáneamente (Aida y Yamamoto, 2000), por lo que a este proceso se le puede llamar oxidación y extracción (O/E).

Si comparamos la hidrodesulfuración (HDS) catalítica convencional con la oxidesulfuración (ODS), la ODS se puede considerar como una alternativa para una desulfuración profunda, ya que ésta se lleva a cabo a condiciones más suaves como es la presión atmosférica, temperaturas menores de 70° C (Wang y col., 2003), y no consume hidrógeno.

Además se ha reportado que los compuestos más refractarios en HDS son los más reactivos en oxidación, lo cual muestra otra ventaja de ODS sobre HDS.

En cambio, en el proceso de HDS para alcanzar bajos niveles de S, se necesita altas temperaturas, alta presión, reactores con volumen más grande, y/o catalizadores más activos, que implica remover los compuestos más refractarios.

Los catalizadores de V_2O_5 soportados en Al_2O_3 y en TiO_2 , son buenos catalizadores para ODS (Cedeño y col., 2005; Gómez y Cedeño, 2005). Se sabe que el Nb_2O_5 ha sido utilizado en reacción de oxidación como fase activa y como soporte (Ziolek, 2003), por lo que en el presente trabajo se estudió la reacción de oxidación de compuestos de azufre presentes en el diesel empleando catalizadores de V_2O_5 soportados en Nb_2O_5 , además de varios efectos como el disolvente, la presencia de compuestos nitrogenados, y la cantidad de fase activa en el catalizador.

1.1.- Objetivos

1.1.1.- Objetivo General

- Estudiar el sistema de oxidación y extracción de compuestos organoazufrados, adecuado para la eliminación de azufre en diesel a menos de 15 ppm y evaluar la capacidad del Nb_2O_5 como soporte y/o catalizador del proceso.

1.1.2.- Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar catalizadores de V_2O_5 soportado en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa.
- Evaluar formulaciones de Nb_2O_5 soportado en TiO_2 como catalizadores en ODS.
- Evaluar el efecto de la presencia de compuestos nitrogenados sobre la actividad oxidativa de los organoazufrados.
- Estudiar la relación entre la actividad de los catalizadores para oxidación y las propiedades físico químicas de los materiales catalíticos.

1.2.- Hipótesis.

- Los catalizadores de ODS participan en la descomposición del agente oxidante, éste generará oxígeno reactivo para la formación de sulfonas, por lo que la formulación que promueva una mayor descomposición de oxidante presentará una mayor actividad en ODS.

- Además de sus usos como soporte catalítico, el Nb_2O_5 ha sido utilizado como catalizador de oxidación, por lo que se espera que éste presente actividad en ODS ó que promueva la actividad del V_2O_5 al ser utilizado como soporte.

- Como en el caso de la HDS, la presencia de compuestos nitrogenados puede provocar una pérdida en la actividad de ODS por envenenamiento de los catalizadores, y/o los compuestos nitrogenados pueden ser oxidados participando competitivamente por el oxígeno reactivo generado por el catalizador.

Antecedentes

En este capítulo se presentan los procesos de desulfuración, la hidrodesulfuración catalítica (HDS), algunas alternativas para el tratamiento de las sulfonas, y algunos trabajos realizados referentes a la ODS.

Los productores de petróleo y las refinerías se están enfrentando a las nuevas legislaciones, dentro de éstas destacan las de limitaciones en contenido de azufre en la gasolina y el diesel, lo que implica un gasto de muchos millones de dólares en un momento donde la competencia ha ido en aumento y los márgenes de ganancias han bajado, por lo que se ha estado buscando el desarrollo de nuevas tecnologías que sean económicamente efectivas

El desarrollo de procesos y productos industriales cada vez más compatibles con el medio ambiente es una necesidad primordial a nivel mundial. De esta forma, la industria del petróleo tiene el compromiso de producir combustibles libres de compuestos que generan contaminación, como es el caso de los compuestos azufrados y nitrogenados, que al ser oxidados producen los compuestos SO_x y NO_x, los cuales son los principales contaminantes atmosféricos que pueden contribuir a formar la lluvia ácida, ozono, y la generación de smog (Murata y col., 2003). Cabe mencionar que las organizaciones dedicadas a la protección del medio ambiente han establecido normas de calidad para la producción de diesel prácticamente sin contenido de azufre como la de la Agencia de protección del medio ambiente (EPA, Environmental Protection Agency), en la cual se tiene que remover alrededor del 97% de azufre de los combustibles de 500 ppm para llegar a 15 ppm para el 2007, y permitir la reducción de 2.6 millones de toneladas de smog por año.

Otro de los grandes retos que presentan las refinerías es desarrollar un proceso que pueda separar el azufre de una forma más económica. El azufre es un elemento presente en la mayoría de los productos petrolíferos y lubricantes de una forma natural o como producto agregado para mejorar su desempeño. El objetivo ha sido establecido para las nuevas regulaciones en

EE.UU. y Canadá, de lograr una significativa reducción de las emisiones de azufre por los vehículos propulsados por la gasolina, ya que se degrada en los convertidores catalíticos. Las emisiones de azufre en los motores de combustión son una de las principales preocupaciones consideradas para lograr el control de contaminantes ambientales.

Se estima que para alcanzar las nuevas reglamentaciones de la Agencia de protección al medio ambiente (EPA, Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements), a las refinerías de EE.UU. y Canadá les costará alrededor de \$16,000 millones de dólares y a las petroleras europeas alrededor de \$15,000 millones de dólares. La inversión total para la refinación será aproximadamente de \$23,000 millones de dólares para Europa y \$19,000 millones de dólares para América del Norte. La inversión para EE.UU. es para limpiar la gasolina mientras que para Europa estará destinado para limpiar el diesel (Hirche, 2002).

A medida que las refinerías adopten estrategias que aseguren procesos económicos y flexibles para sus inversiones con el objeto de cumplir con las nuevas reglamentaciones sobre contenidos de azufre en combustibles, sus equipos de control y medición deberán a su vez seleccionar tecnologías de medición que provean datos precisos y legalmente aceptables.

2.- Procesos de desulfuración

Los procesos de desulfuración (DS) se pueden clasificar por el destino de los compuestos orgánicos con azufre presentes en los combustibles, por la función del hidrógeno ó la naturaleza del proceso usado tanto físico y/o químico. De acuerdo a la forma en la cual los organosulfuros son transformados, el proceso puede ser dividido en 3 grupos; si la molécula sulfurada es descompuesta, si esta es separada sin descomposición ó ambas (Babich y Mouljin, 2003), ver fig 2.1.

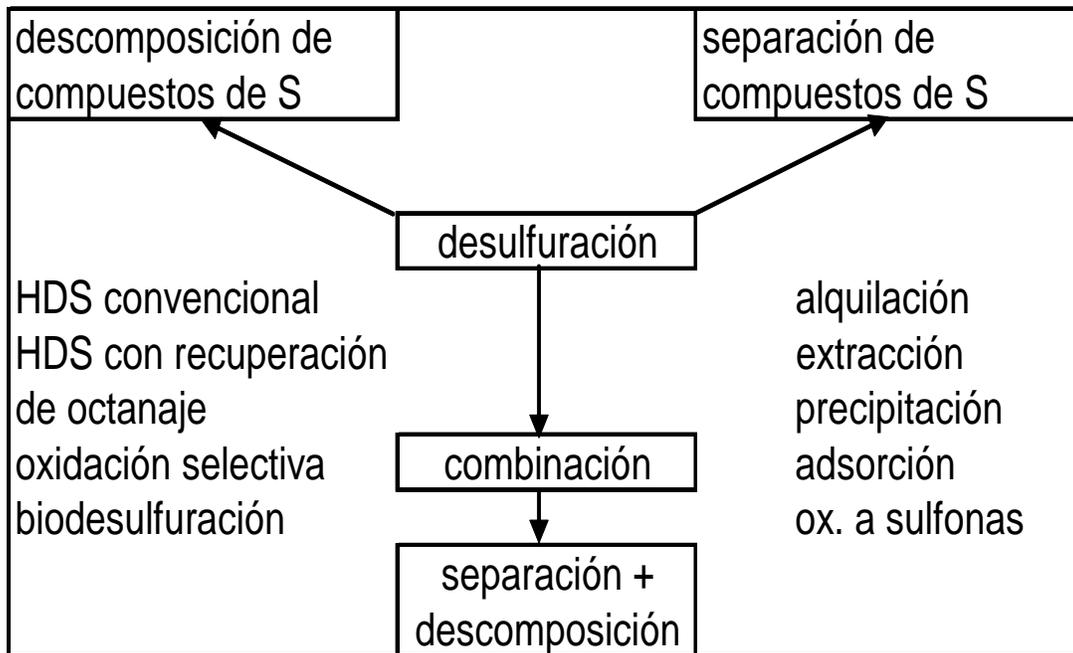


Fig. 2.1 Esquema que muestra la clasificación de los tipos de desulfuración (Babich y Mouljin, 2003).

2.1.- Hidrodesulfuración catalítica (HDS)

En el proceso de hidrodesulfuración (HDS) los combustibles ligeros son calentados y mezclados con hidrógeno, el cual es alimentado a un reactor empacado con partículas de catalizador. Las temperaturas dentro del reactor van de 315 a 370° C. A estas temperaturas casi toda la alimentación puede vaporizarse dependiendo del punto de ebullición de la alimentación en el reactor o también de la presión en la unidad. El rango de presión dentro del reactor varía de 500 a 2500 psig dependiendo de la dificultad para remover el azufre en los combustibles ligeros como el diesel, que utilizan una presión de 800-900 psig.

El ejemplo más común de HDS, se da cuando los compuestos organoazufrados son descompuestos, se forman productos sulfurados en fase sólida o líquida y la parte de los hidrocarburos es recuperada.

En aplicaciones industriales la HDS de la nafta (FCC), es relativamente económica ya que se realiza a baja presión pero tiende a saturar las olefinas, provocando la reducción de octanaje. Dentro de las estrategias para minimizar este problema es fraccionar el producto, hidrotratando solamente la fracción pesada que tiene alto contenido de azufre y bajo contenido de olefinas.

Dentro de las tecnologías que se han probado con buenos resultados, se encuentra la de Phillip Szorb, la cual utiliza un nuevo adsorbente en un reactor de lecho fluidizado, obteniendo como resultado menor contenido de azufre (hasta 10ppm) sin afectar el octanaje (Hirche, 2002).

Como se mencionó anteriormente un problema a considerar es el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas, los cuales se estiman sean demasiado elevados. Por lo que se ha optado por investigar y desarrollar tecnologías que permitan obtener diesel y gasolina con ultra bajo contenido de azufre (ULS, ultra low sulfur), para minimizar los costos de operación y de inversión.

2.2.- Oxidesulfuración (ODS)

Un proceso propuesto para obtener diesel y gasolina con ultra bajo contenido de azufre es el de la oxidesulfuración (ODS), una tecnología que no es totalmente nueva ya que el concepto apareció en la literatura en 1954 (Liotta y Han, 2003).

La ODS fue propuesta en el año 1990 (Murata y col., 2003), pero actualmente ha recibido gran atención para poder solucionar el problema del contenido de azufre tanto en la gasolina como en el diesel, y con esto poder tener combustibles limpios, sin pérdidas de octanaje, que no produzcan subproductos indeseables y que no provoquen problemas de contaminación ambiental.

El proceso de ODS generalmente consiste en dos etapas: la primera es convertir los compuestos tiofénicos a sus respectivos sulfóxidos por medio de un agente oxidante, y la segunda es que éstos sulfóxidos al reaccionar con otra molécula del agente oxidante formen las sulfonas correspondientes (Levy y col., 2001), como se muestra en la figura 2.2. En la tabla 2.1 se muestra la abreviación y los nombres de los compuestos tiofénicos utilizados en éste trabajo. Las propiedades fisicoquímicas de las sulfonas son considerablemente diferentes de sus hidrocarburos precursores.

Las sulfonas siendo solubles en disolventes polares, se remueven por extracción. Estos procesos pueden ocurrir sucesivamente o simultáneamente (Aida y col., 2000), por lo que a este proceso se le puede llamar oxidación y extracción (O/E).

Tabla 2.1.- Nombre de los compuestos tiofénicos y su abreviatura.

Nombre del compuesto	Abreviatura
benzotiofeno	BT
dibenzotiofeno	DBT
4-metil dibenzotiofeno	4-MeDBT
4, 6-dimetil dibenzotiofeno	4, 6-dMeDBT
benzotiofeno sulfona	BTO ₂
dibenzotiofeno sulfona	DBTO ₂
4-metil dibenzotiofeno sulfona	4-MeDBTO ₂
4, 6-dimetil dibenzotiofeno sulfona	4, 6-dMeDBTO ₂

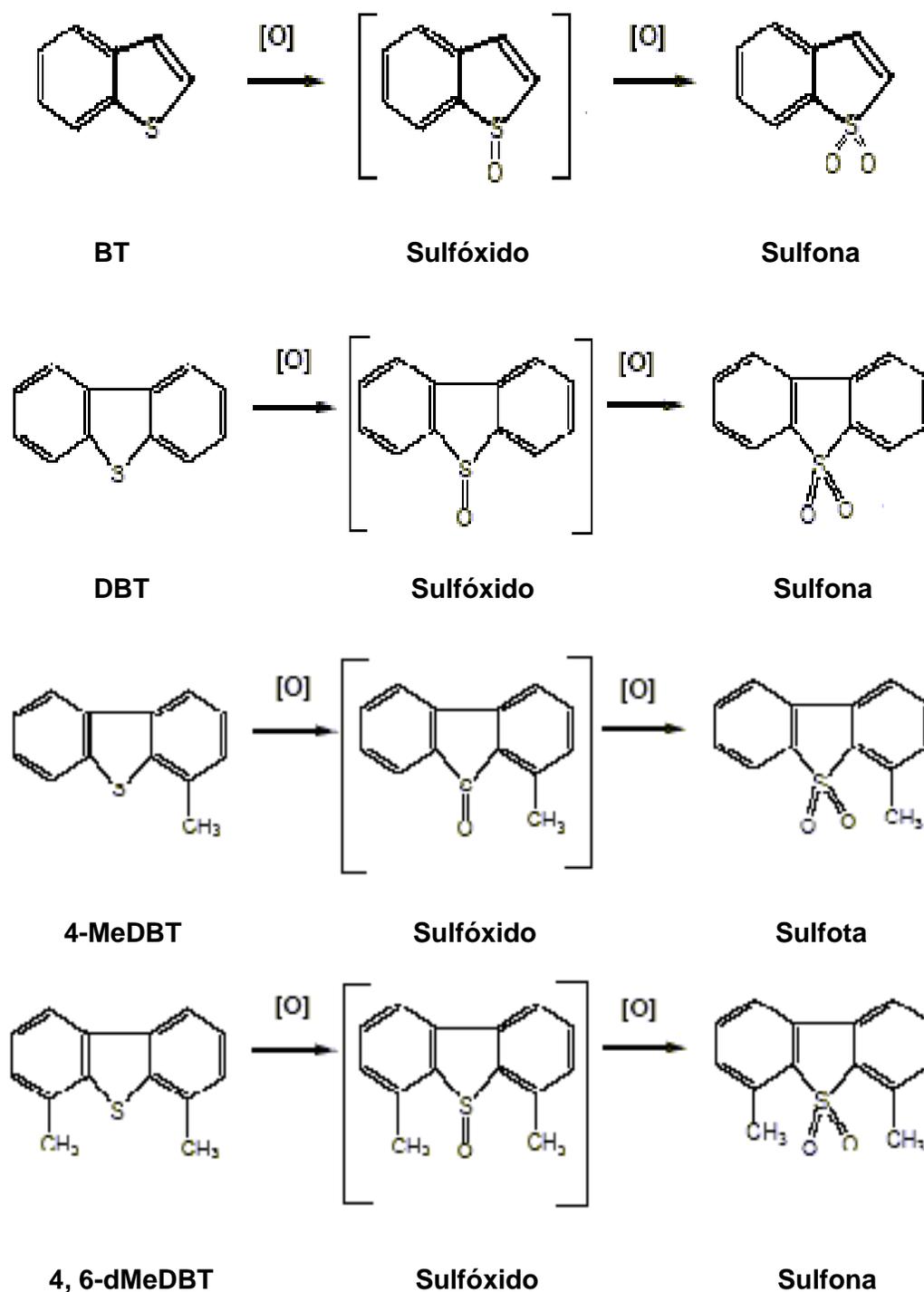


Figura 2.2 Reacciones de oxidación de compuestos tiofénicos para obtener las sulfonas.

2.3.- Algunos trabajos realizados referentes a la ODS

Experimentos realizados hablan sobre un método de recuperación de compuestos organoazufrados de un aceite líquido utilizando agentes oxidantes, seguido de una destilación, una extracción del solvente ó adsorción. Los compuestos organoazufrados pueden ser recuperados como sulfonas ó sulfóxidos. Funakoshi y Aida, (1998) afirman que los compuestos sulfurados en los combustibles podrían ser recuperados efectivamente por una extracción del disolvente. Utilizando acetona, dimetilformamida, que pueden remover un poco más del 90% de azufre presente en varios combustibles.

Los compuestos sulfurados refractarios en el diesel y gasóleo de vacío (VGO- vacuum gas oil), son: dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MeDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-dMeDBT). En HDS se sabe que la reactividad de los dibenzotiofenos decrece con el incremento de los sustituyentes alquilo en las posiciones estéricamente obstaculizadas (posiciones 4 y 6). El DBT puede ser convertido a sulfona utilizando ácido fosfotungsténico y peróxido de hidrógeno en condiciones no severas como son presión atmosférica y una temperatura de 50° C (Collins y col., 1997).

En condiciones similares los compuestos sulfurados del gasóleo de vacío (VGO) fueron removidos por el proceso ODS utilizando ácido acético como catalizador (Shiraishi y Hirai, 2004). La remoción de compuestos sulfurados en aceite ligero y en gasóleo de vacío (VGO), que también fue realizada, utilizando peróxido de hidrógeno y ácido fórmico (Otsuki y col., 2000).

Otros resultados (Te y col., 2001; Murata y col., 2004) sugieren que los dibenzotiofenos altamente sustituidos son las especies más fácilmente oxidables que contienen un núcleo tiofénico.

Zannikos y col., (1995) reportan que una combinación del proceso de oxidación con la extracción del solvente es capaz de remover hasta el 90% de los compuestos sulfurados en fracciones de petróleo. El proceso de la oxidación

conduce al retiro sustancial del sulfuro, sin afectar la distribución del punto de ebullición. Bonde y col., (1999) reportan que los compuestos sulfurados más refractarios se podrían quitar con eficacia utilizando los oxidantes y catalizadores apropiados a la temperatura y presión cercana al ambiente.

También se han utilizado varios agentes oxidantes para el proceso de ODS Aida y col., (2000) han reportado los peroxiácidos como el ácido perfórmico, ácido pertrifluoroacético, como algunos de los mejores oxidantes. Otsuki y col., (2000) reportan que la reactividad de compuestos sulfurados al ser oxidados con ácido fórmico y peróxido de hidrógeno es metil fenilsulfuro > tiofenol > difenil sulfuro > 4,6-dMeDBT > 4-MeDBT > DBT > BT > tiofenos. Lo cual muestra que los compuestos refractarios en HDS son los más reactivos en oxidación, y muestra otra ventaja considerable del proceso ODS sobre el HDS.

Por otra parte, resultados obtenidos con los tamices moleculares que contienen Ti, muestran que la naturaleza del disolvente desempeña un papel muy importante en las reacciones catalíticas realizadas en fase líquida (Hulea y col., 2001; Corma y col., 1996; Moreau y col., 1997). El disolvente tiene un efecto importante en la reacción, sobre el rendimiento, la formación de subproductos, y la cinética de la reacción, aunque este efecto es fuertemente dependiente del tipo de catalizador y la naturaleza del compuesto tiofénico. Hulea y col., (2001), obtuvieron mejores resultados utilizando acetonitrilo como disolvente debido a que es aprótico bipolar. Palomeque y col., (2002) probaron distintos disolventes como metanol, acetonitrilo, benzonitrilo, acrilonitrilo y 3-metoxipropionitrilo, como oxidante el peróxido de hidrógeno y un catalizador que fue calcinado y después rehidratado, dando como resultado que el acetonitrilo es el mejor disolvente.

El producto obtenido por la tecnología de oxidación y separación de compuestos organoazufrados son las sulfonas. Se estima que por cada mil barriles de diesel de 500 ppm de azufre que se procesen se generarán 2.2 barriles de sulfonas (0.22% del total del diesel) y 997.8 barriles de diesel con 15ppm de azufre (99.78% del total de diesel). Si se considera el procesar

35000 barriles/día de diesel, entonces se estarían produciendo 77 barriles/día de sulfonas.

De acuerdo a estos datos, es necesario que las sulfonas se utilicen y se apliquen obteniendo un beneficio económico, por lo que se proponen las siguientes soluciones:

2.4.- Alternativas para el tratamiento de las sulfonas a escala de laboratorio

Desulfonación de las sulfonas: Se puede desulfonar a la DBTO₂ como ejemplo, para obtener el difenilo y SO₂, con esto se puede lograr recuperar compuestos hidrocarbonados útiles que puedan formar parte del producto diesel, este proceso se puede realizar mediante un proceso fotoquímico y catalítico, y un tratamiento biológico.

2.4.1.- Fotoquímico

Para realizar esta conversión es necesario irradiar a las sulfonas con luz ultravioleta utilizando longitudes de onda cercanas a los 300 nm en un medio de isopropanol, este disolvente tiene el objeto de formar radicales que promuevan la desulfonación de las sulfonas, (Shiraishi et al., 2003).

2.4.2.- Catalítico

Se puede convertir a la sulfona del dibenzotiofeno a su correspondiente difenilo empleando una pirolisis catalítica, para ello se utilizan catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ y Pd/ γ -Al₂O₃, en la presencia de disolventes apróticos tales como la

decalina y tetralina, las condiciones de operación son 573 K y presión de H₂ de 2 MPa.

2.4.3.- Tratamiento biológico

Como resultado del proceso de oxidación-extracción (O/E) del diesel, se obtiene un diesel desulfurado y un extracto rico en azufre que contiene las sulfonas de dibenzotiofenos, productos de la oxidación química.

Actualmente se dispone de bacterias que son capaces de desulfurar las sulfonas de dibenzotiofenos selectivamente para producir sulfato y los hidroxidifenilos correspondientes.

Se supone que las sulfonas son más solubles en los medios acuosos donde las bacterias residen y trabajan. Se propone tratar el extracto de sulfonas con estas bacterias para recuperar el poder calorífico del combustible en forma de hidroxidifenilos y eliminar el azufre en forma de sulfato. Los hidroxidifenilos podrían ser regresados al combustible.

2.5.- Alternativas para el tratamiento de Sulfonas a escala Industrial

Las compañías han reportado las alternativas de procesamiento de las sulfonas como se describe a continuación:

2.5.1.- Proceso CED (Conversión/extracción desulfuración) de Petro Star Inc.

El proceso CED produce dos corrientes: un refinado desulfurizado y un extracto con alto contenido de azufre. La corriente de extracto con alto contenido de azufre representa hasta el 15 % de la carga del combustible. Esta corriente puede enviarse a coquización, mezclarse como asfalto o quemarse como combustible de refinería con un lavado de chimenea. Petro Star Inc ha identificado dos posibilidades adicionales con alto valor potencial, un tratamiento químico y un tratamiento biológico.

El tratamiento químico del extracto puede usarse para oxidar el azufre a sulfato, sulfito o sulfonato. La separación de los compuestos de azufre tiofénicos proporciona la opción de tratarlos con reactivos que podrían degradar o consumir otros compuestos en el combustible completo.

El tratamiento biológico del extracto se ha explorado con investigadores del laboratorio Oak Ridge National. Los microorganismos pueden agotar el azufre de los compuestos creando una corriente de refinado que podría mezclarse con la del proceso. Se espera que estas reacciones con microorganismos procedan más eficientemente con los extractos que con los gasóleos originales, debido a la alta concentración de compuestos de azufre en los extractos.

2.5.2.- Proceso ASR-2 de UniPure Corporation

Las sulfonas recuperadas de la fase acuosa y de hidrocarburo pueden enviarse como carga a coquización, donde también se tienen trampas para atrapar los gases emitidos. Las sulfonas también tienen un valor potencial petroquímico como surfactantes.

2.5.3.- Proceso SulphCo de Sulphco Inc.

Dependiendo de la selección del disolvente y de los métodos de separación las sulfonas pueden recuperarse produciendo azufre elemental, sulfatos o sulfuros. El esquema de recuperación óptimo se determinará por el producto deseado y por la configuración de la refinería.

2.5.4.- Patentes

2.5.4.1.- Patente USA No.6,160,193

A continuación se mencionan las opciones para tratar la corriente rica en azufre que se menciona en esta patente:

- 1) Tratamiento biocatalítico para producir hidrocarburo adicional y sulfatos.
- 2) Combustión de la corriente para generar energía con eliminación del azufre, como sulfato de amonio, de calcio o productos similares.
- 3) El uso de la corriente como asfalto o modificador
- 4) Descomposición electroquímica.

2.5.4.2.- Patente USA No. 6,368,495

En esta patente se menciona que las sulfonas pueden descomponerse catalíticamente a hidrocarburos (por ejemplo hidroxidifenilo) y compuestos de azufre volátiles (ejemplo dióxido de azufre). Los productos de la descomposición de los hidrocarburos permanecen en el líquido tratado como componentes de mezclado de alto valor, mientras que los compuestos de azufre volátiles se separan fácilmente por una vaporización "flash" o por destilación.

2.6.- Comercialización de las sulfonas como materia prima de productos de mercado

Se pueden utilizar las sulfonas en la industria farmacéutica, como surfactantes en la industria de detergentes, o como precursores de polímeros. El interés de los sulfóxidos y las sulfonas en la síntesis de la química orgánica fina es bien conocido, debido a su uso como agroquímicos, productos farmacéuticos, lubricantes, etc.

En otro contexto la Unidad de Investigación en Catálisis del Dpto. de Ingeniería Química (FQ-UNAM), ha estudiado el sistema de ODS con el objetivo de implementar un sistema catalítico que proporcione una opción competitiva a las alternativas actuales. Pero es necesario profundizar en el conocimiento de los materiales catalíticos y estudiar todas las variables que afectan su desempeño.

Desarrollo Experimental

En la sección 3.1 se presenta la metodología de la elaboración de los catalizadores de este trabajo. Los catalizadores de Nb_2O_5 soportados en TiO_2 , con diferente cantidad de fase activa se describe en la sección 3.1.1, Los catalizadores de V_2O_5 soportados en Nb_2O_5 , con diferente cantidad de fase activa se describe en la sección 3.1.2, los catalizadores fueron caracterizados por: microscopía electrónica de barrido, medición de área específica, difracción de rayos X y reducción a temperatura programada (TPR), descritos desde las secciones 3.2.1 a 3.2.4.

En la sección 3.3 se describe la metodología de la evaluación catalítica, las pruebas de descomposición de oxidante (H_2O_2 y TBHP). La elaboración de la mezcla reactiva (diesel modelo) en la sección 3.3.2, y las pruebas de actividad que se describen en la sección 3.3.3.

3.- Síntesis de catalizadores

3.1.- Elaboración de catalizadores de Nb_2O_5 soportados en TiO_2 al 2%, 4%, 6% y 8%, por impregnación de volumen de poro (mojado incipiente)

Los soportes de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, fueron preparados por impregnación de volumen de poro de titania, con una solución de etóxido de niobio seguida de una hidrólisis en aire húmedo, secándose a 250°C por 24 horas y una calcinación a 500°C por 24 horas.

3.2.- Elaboración de catalizadores de V_2O_5 soportados en Nb_2O_5 al 2%, 4%, 6%, 10% y 20% en peso, por la técnica de dispersión térmica (thermal spreading)

Primero se procedió hacer los cálculos para saber la cantidad de pentóxido de vanadio y de niobio que se requiere.

Los catalizadores que se prepararon fueron:

2% V_2O_5/Nb_2O_5 , 4% V_2O_5/Nb_2O_5 , 6% V_2O_5/Nb_2O_5 , 10% V_2O_5/Nb_2O_5 y 20% V_2O_5/Nb_2O_5 .

Para cada uno de los catalizadores se prepararon 2g de acuerdo a su % en peso.

La elaboración consistió en pesar 1.96g de pentóxido de niobio, que se colocaron en un mortero de ágata, se mojó con un poco de acetona y con ayuda del pistilo se procedió a pulverizar el pentóxido de niobio hasta que tuviera una forma muy fina sin el olor a la acetona; también se pesaron 0.04g de pentóxido de vanadio y se colocan en otro mortero que también se moja con un poco de acetona y de igual manera se pulveriza con el pistilo. Teniendo los dos componentes, se procedió a colocar el pentóxido de vanadio en el mortero, mojando con un poco de acetona, se pulverizan de igual forma con el pistilo hasta que quedó con una textura muy fina en forma de polvo para después calcinarlos hasta 500° C por 20hrs.

3.3.- Caracterización de los catalizadores

3.3.1.- Pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

La técnica de microscopía electrónica de barrido consiste en analizar la muestra, colocándola sobre un cristal, el cual es rastreado por un haz de electrones a través de la superficie. Los electrones reflejados desde la superficie y los electrones forzados hacia el exterior de la superficie son captados por uno o más detectores y reprocesados para formar una imagen tridimensional en un monitor. Se pueden tomar micrografías para registrar los datos o la imagen en una cinta de video.

Se hizo la caracterización por medio de esta técnica para todos los catalizadores preparados con V_2O_5 soportado en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa, para evaluar la composición química de cada catalizador, además de poder ver si hubo una buena dispersión de la fase activa, esto por medio de las micrografías obtenidas.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900 LV, el cual opera a presión variable y está equipado con un aditamento EDX (Electron Dispersive X-ray). En cada una de las determinaciones, el EDX fue operado a 20 KeV y con una energía de los rayos X de 59 eV. Para evitar la posibilidad de una carga electrostática de las muestras se trabajó con una presión de 40 mbar. La presencia y cantidad de Nb, O, V se determinó a través de las respectivas líneas de $K\alpha$ de los rayos X característicos.

3.3.2.- Pruebas para la medición de área específica

El método de adsorción de BET (Brunauer, Emmett y Teller), es el método más comúnmente utilizado para la determinación del área específica de materiales porosos.

En el presente trabajo se realizó la caracterización de adsorción y desorción de N_2 a 77 K para los catalizadores de V_2O_5 soportado en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa. Se utilizó un equipo automático Micromeritics, modelo ASAP 2000.

Se utilizó un equipo Micromeritics tristar Surface Area and Porosity Analyzer, con la finalidad de realizar una limpieza de la superficie, las muestras antes de su análisis se sometieron a un tratamiento a 270° C y una presión de 10^{-3} mm Hg, por 4 h. El área específica (S_g) se determinó con la ecuación de BET. La distribución de volumen y tamaño de poros se determinó a partir de las isotermas de adsorción-desorción y la ecuación de BJH.

3.3.3.- Pruebas de difracción de rayos X (DRX)

En el presente trabajo se realizó la caracterización de DRX, para los catalizadores de V_2O_5 soportado en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa, la cual nos permite identificar las fases cristalinas en los catalizadores. Los cristales deben de presentar un tamaño mayor a los 40 Å, que corresponde al límite de detección de esta técnica.

Se utilizó un equipo Siemens D500 automático con filtro de Fe y radiación de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), con rejilla de convergencia y divergencia ambas de 1 mm y rejilla del detector de 0.1 mm, con una rapidez de giro de 2 °/min.

3.3.4.- Pruebas de reducción a temperatura programada (TPR)

Estas pruebas se hicieron para comparar el grado de reducibilidad de cada uno de los catalizadores, Las pruebas de TPR se llevaron a cabo con un flujo continuo de 25 mL/min de una mezcla de H_2/Ar (70/30) y con una velocidad de calentamiento $10^\circ C/min$ desde $25^\circ C$ hasta $1000^\circ C$, el consumo de hidrógeno fue monitoreado en un detector de conductividad térmica (TCD).

El procedimiento consistió en pesar 0.25g de catalizador y colocarlo en un reactor de cuarzo en forma de "U" el cual se introdujo en una mufla. Primero se realizó un pretratamiento y después el tratamiento, como se explica en las figuras 3.1 y 3.2.

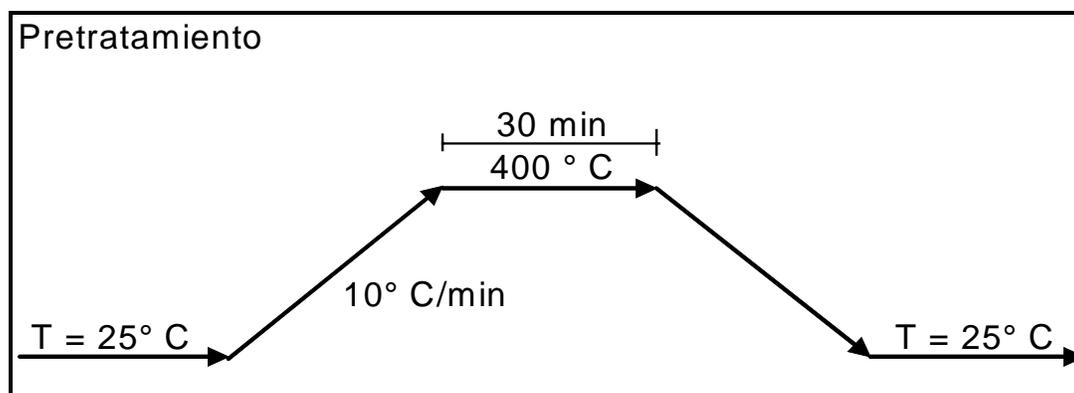


Fig 3.1.- Esquema para el pretratamiento con flujo de N_2 por 1.5hr.

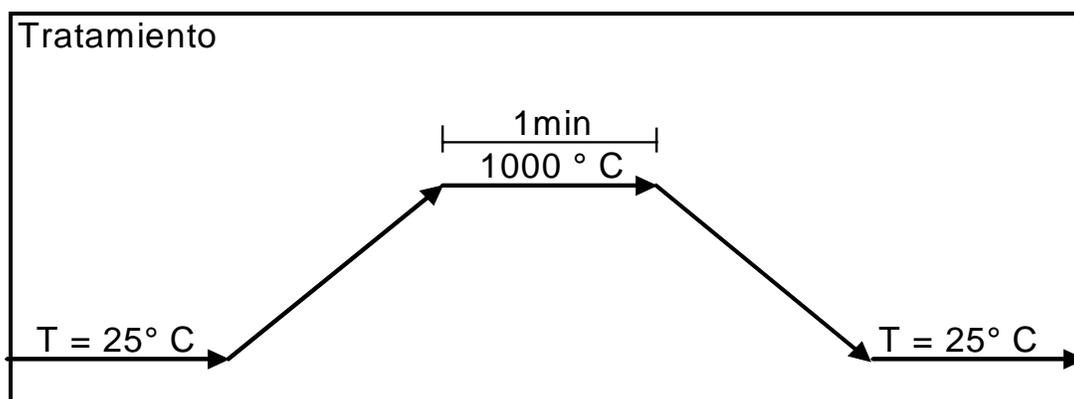


Figura 3.2.- Esquema para el tratamiento con flujo de H_2/Ar por 2hr.

3.4.- Evaluación catalítica

3.4.1.- Pruebas de descomposición de oxidante

Durante la reacción se determinó la cantidad de oxidante, para el peróxido de hidrógeno se utilizó la técnica de yodometría, la cual se describe en el apéndice A, y para el TBHP se utilizó la permanganometría que se describe en el apéndice B.

3.4.2.- Preparación de la mezcla reactiva (diesel modelo)

Se preparó una solución de 5220 ppm de azufre que contiene los compuestos tiofénicos 0.5 g de cada componente (benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-Metil dibenzotiofeno (4-MeDBT) y 4,6dimetil dibenzotiofeno (4,6-dMeDBT), disueltos en 500 mL de hexadecano.

3.4.3.- Pruebas de actividad

3.4.3.1.- Pruebas con catalizadores de V_2O_5 soportado en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa

Las pruebas fueron realizadas utilizando los catalizadores de pentóxido de vanadio con pentóxido de niobio con diferente cantidad de fase activa..

Se utilizó un reactor batch de vidrio con un agitador y con enchaquetamiento el cual contiene agua para la recirculación, un termopar, dos entradas o puertos, de muestreo, donde en el primer puerto se introduce la mezcla reactiva,

disolvente, agente oxidante, y el catalizador a utilizar, en éstos se toman las muestras a los distintos tiempos, y se tiene el termómetro en el otro puerto. En el reactor se introduce el diesel modelo y se utiliza como agente oxidante el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), Se utilizan 30 mL de mezcla reactiva (diesel), así como 30 mL de acetonitrilo ó etanol (disolvente) como un agente de extracción y 0.1g de catalizador (2% V_2O_5/Nb_2O_5 , 4% V_2O_5/Nb_2O_5 , 6% V_2O_5/Nb_2O_5 , 10% V_2O_5/Nb_2O_5 , 20% V_2O_5/Nb_2O_5) para cada una de las pruebas de actividad.

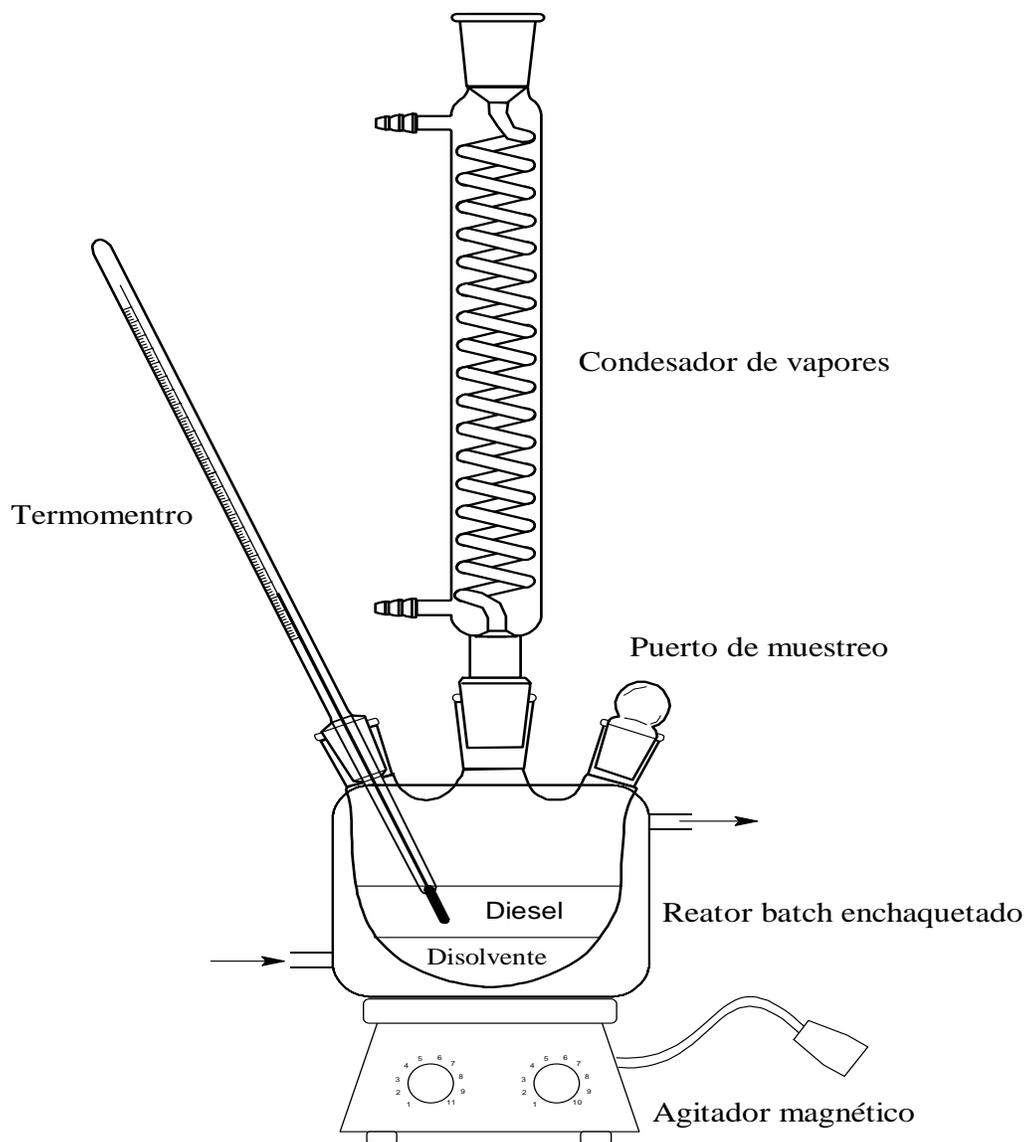


Figura 3.3. Esquema del reactor batch donde están presentes las fases diesel y acetonitrilo, de ésta última fase se toman las muestras para el análisis cromatográfico.

Las pruebas tienen una duración de una hora y se toman muestras del reactor de 2 mL, se adicionan sucesivamente 0.5 mL H₂O₂. Las alícuotas se toman a los 10, 20, 30 y 60 minutos, así como las adiciones de H₂O₂.

Las muestras tomadas se ponen en un tubo de ensayo para que se separen las dos fases, se toma una alícuota y se procede a seguir la valoración por la técnica de yodometría que se explica en el apéndice A.

La reacción de oxidación se determinó por análisis cromatográfico de todos los componentes en un cromatógrafo HP5890 series II el cual esta provisto de un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m. A las condiciones de operación usadas, los productos de la reacción y reactivos son fácilmente identificados por su tiempo de retención, y analizados por espectroscopia de masas, como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1.-Tiempos de retención de los compuestos presentes en las pruebas de actividad analizadas con el cromatógrafo.

Especie	Tiempo retención (min)
acetonitrilo	4.4
BT	12.1
indol	13.27
BTO ₂	18.6
hexadecano (Hx)	19.1
DBT	24.4
4-MeDBT	28.2
4,6-DMeDBT	32.9
DBTO ₂	40.5
4-MeDBTO ₂	45.6
4,6-dMeDBTO ₂	51.6

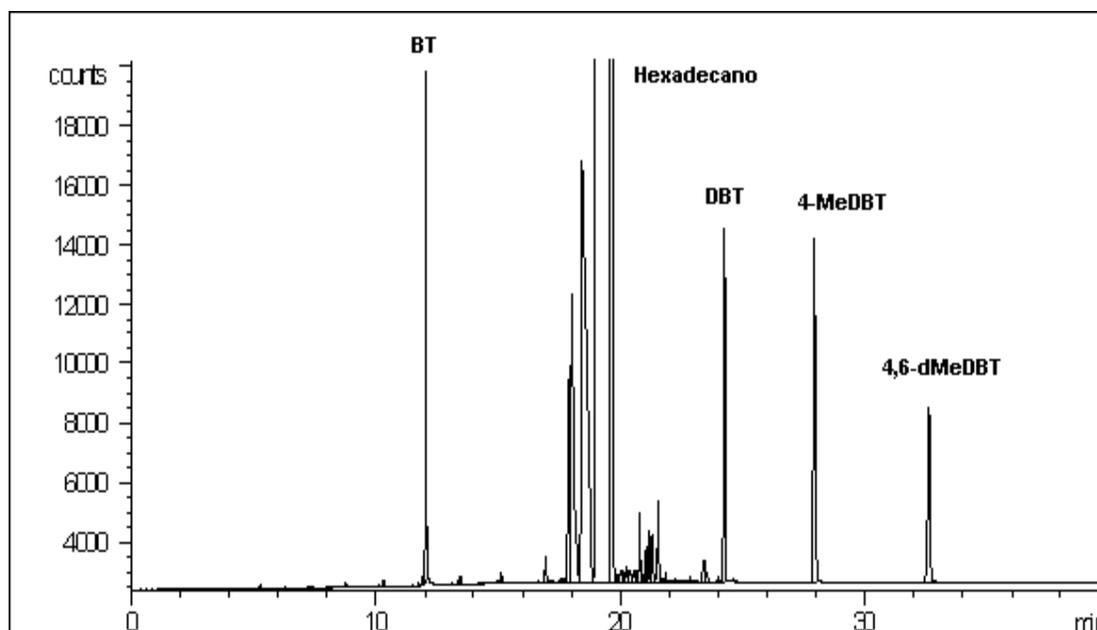


Fig.3.4.- Cromatograma de la mezcla reactiva.

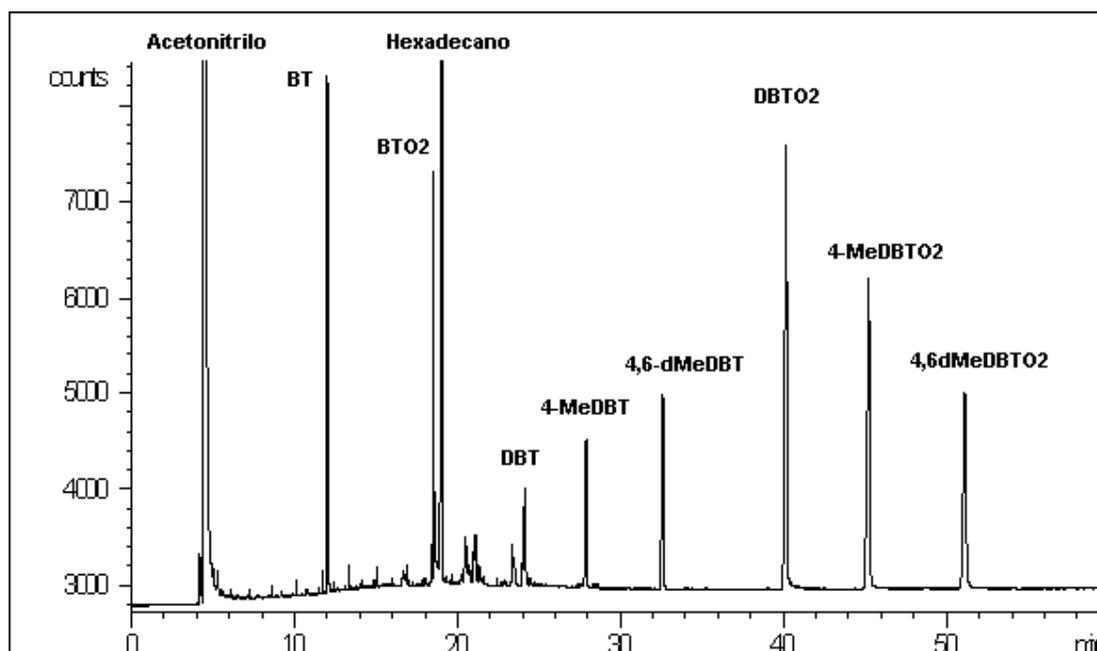


Fig.3.5.-Cromatograma de la fase acetonitrilo.

En la fig. 3.4, se muestra el cromatograma de la fase hexadecano ó diesel, y en la fig. 3.5, el cromatograma de la fase acetonitrilo de una prueba de actividad, la cual se describió en la sección 3.3.4.1, con 6%V₂O₅/Nb₂O₅, al tiempo 60 min

de reacción a 60° C, en la cual se pueden ver tanto los compuestos tiofénicos como las sulfonas, de acuerdo a los tiempos de retención mostrados en la Tabla 3.1.

3.4.3.2.- Efecto de la presencia de compuestos nitrogenados

Estas pruebas consistieron en evaluar el efecto de los compuestos nitrogenados utilizando distintas concentraciones de indol disuelto en acetonitrilo y utilizarlo como disolvente. De acuerdo a la bibliografía se sabe que los compuestos nitrogenados pueden envenenar la reacción ó también que el compuesto nitrogenado pueda entrar en una competencia por el oxígeno reactivo, por lo que en ambas casos se verá reflejado en la producción de sulfonas.

3.4.3.3.- Efecto del disolvente

En éstas pruebas se utilizaron los catalizadores de V_2O_5/Nb_2O_5 con etanol (EtOH) en lugar de acetonitrilo como disolvente, para poder ver el efecto de éste en la reacción y compararlo en la remoción total de azufre y producción de sulfonas.

3.4.3.4.- Efecto de la cantidad de catalizador

Estas pruebas consistieron en evaluar el efecto de la cantidad de catalizador con 0.2g y 0.3g.

Resultados y discusión

En la sección 4.1 se presenta la caracterización realizada a los catalizadores de V_2O_5 soportados en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa, por microscopía electrónica de barrido, por medición de área específica, de difracción de rayos X en la cual se pudieron identificar las diferentes fases presentes en cada uno de los catalizadores, de las pruebas de reducción de temperatura programada (TPR) en la cual se evaluó el efecto de reducibilidad de cada uno de los catalizadores, y de la descomposición de oxidante.

Los resultados y discusión de las pruebas actividad, utilizando etanol (EtOH) como disolvente para ver su efecto en comparación con el acetonitrilo, el efecto de los compuestos nitrogenados y finalmente se muestran los resultados utilizando diferente cantidad de catalizador para el 6% V_2O_5/Nb_2O_5 .

4.- Caracterización de catalizadores

4.1.- Pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos de la cantidad obtenida de V_2O_5 y de Nb_2O_5 , para los catalizadores de V_2O_5 soportados en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa (2%, 4%, 6%, 10% y 20% en peso), también se realizaron micrografías a cada uno de los catalizadores para poder ver si hubo una buena dispersión de pentóxido de vanadio, como se muestra en la fig. 4.1.

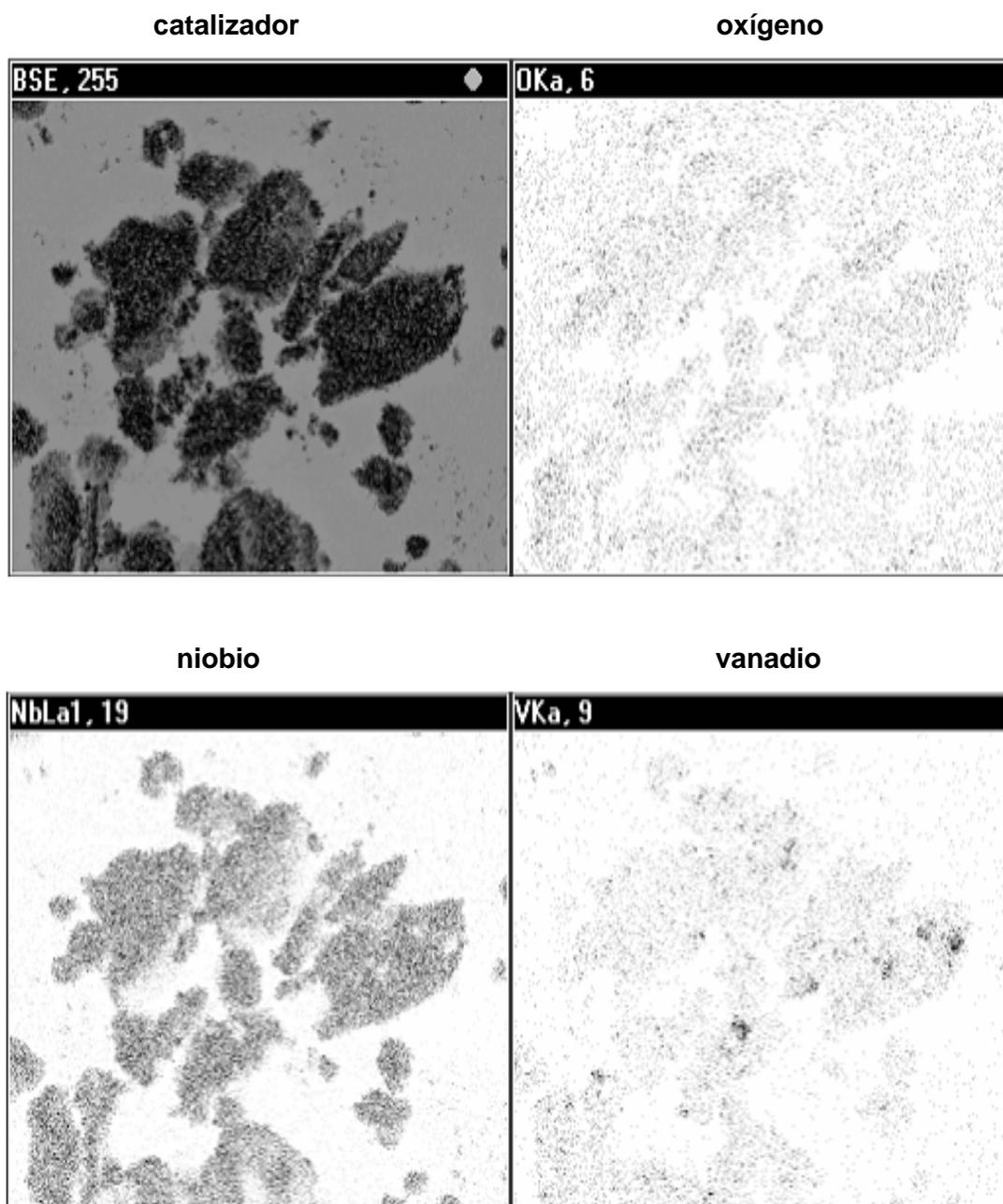


Fig.4.1.- Micrografía del 6%V₂O₅/Nb₂O₅, haciendo un análisis puntual, donde se muestra el análisis elemental de oxígeno, niobio y vanadio.

Analizando la fig. 4.1 podemos ver que hubo buena dispersión de vanadio, que aunque es pequeña la cantidad de V₂O₅ la que se añadió al catalizador, por lo que al estar bien dispersa la fase activa se espera que el catalizador tenga buena actividad.

Para los demás catalizadores (2%V₂O₅/Nb₂O₅, 4%V₂O₅/Nb₂O₅, 10%V₂O₅/Nb₂O₅, y 20%V₂O₅/Nb₂O₅.) se hicieron los mismos análisis tomando varias muestras puntuales. Las micrografías de éstos muestran una buena dispersión de vanadio, y a medida que va aumentando el porcentaje en peso de V₂O₅ se puede observar con más claridad la dispersión en el catalizador soportado sobre pentóxido de niobio. En la figura 4.2 se pueden ver los elementos presentes el niobio, vanadio y oxígeno, para el 6%V₂O₅/Nb₂O₅, los cuales están identificados de acuerdo a la energía (KeV) y que van aumentando los conteos a medida que hay mayor porcentaje en peso de la fase activa

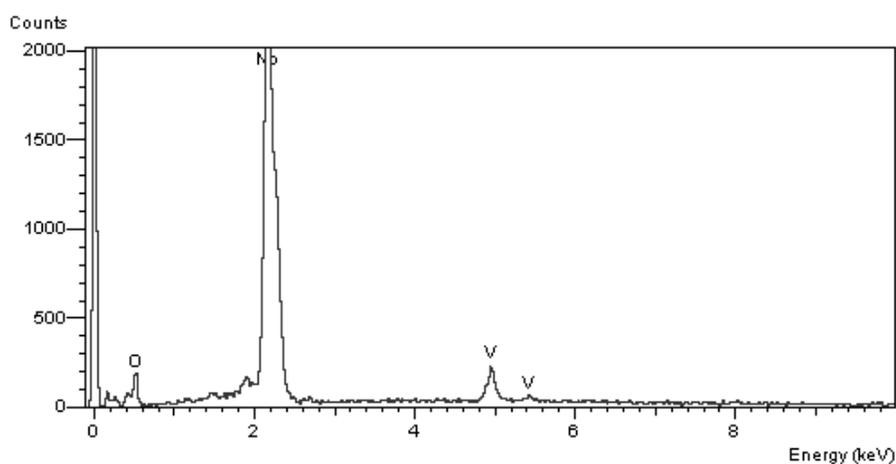


Fig.4.2.- Elementos presentes en el 6%V₂O₅/Nb₂O₅ de acuerdo a la energía (keV) y los conteos.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados de % en peso para los catalizadores de V₂O₅/Nb₂O₅ y las distintas muestras tomadas a las cuales se les hizo microscopía.

Tabla 4.1.- Cantidad de V_2O_5 y de Nb_2O_5 promedio obtenido por el análisis de microscopía (SEM-EDX).

Catalizador	V_2O_5 (% peso)	Nb_2O_5 (% peso)
2% V_2O_5/Nb_2O_5	3.6	96.4
4% V_2O_5/Nb_2O_5	6.8	93.2
6% V_2O_5/Nb_2O_5	10.5	89.5
10% V_2O_5/Nb_2O_5	11.8	88.2
20% V_2O_5/Nb_2O_5	23.6	76.4

De acuerdo a los resultados de la tabla 4.1 podemos ver que hay algunas diferencias en el contenido teórico de la fase activa y del soporte esto se puede deber a que hay un enriquecimiento superficial de pentóxido de vanadio, además de que se tomaron muestras puntuales para hacer el análisis SEM-EDX.

4.2.- Pruebas de medición de área específica

En la fig. 4.3 se puede observar la isoterma de adsorción-desorción del Nb_2O_5 y del 6% V_2O_5/Nb_2O_5 , donde el Nb_2O_5 presenta la mayor adsorción y por lo tanto el área específica es mayor.

Los otros catalizadores 2% V_2O_5/Nb_2O_5 , 4% V_2O_5/Nb_2O_5 , 10% V_2O_5/Nb_2O_5 , y 20% V_2O_5/Nb_2O_5 , no se graficaron ya que presentan un comportamiento similar 6% V_2O_5/Nb_2O_5 .

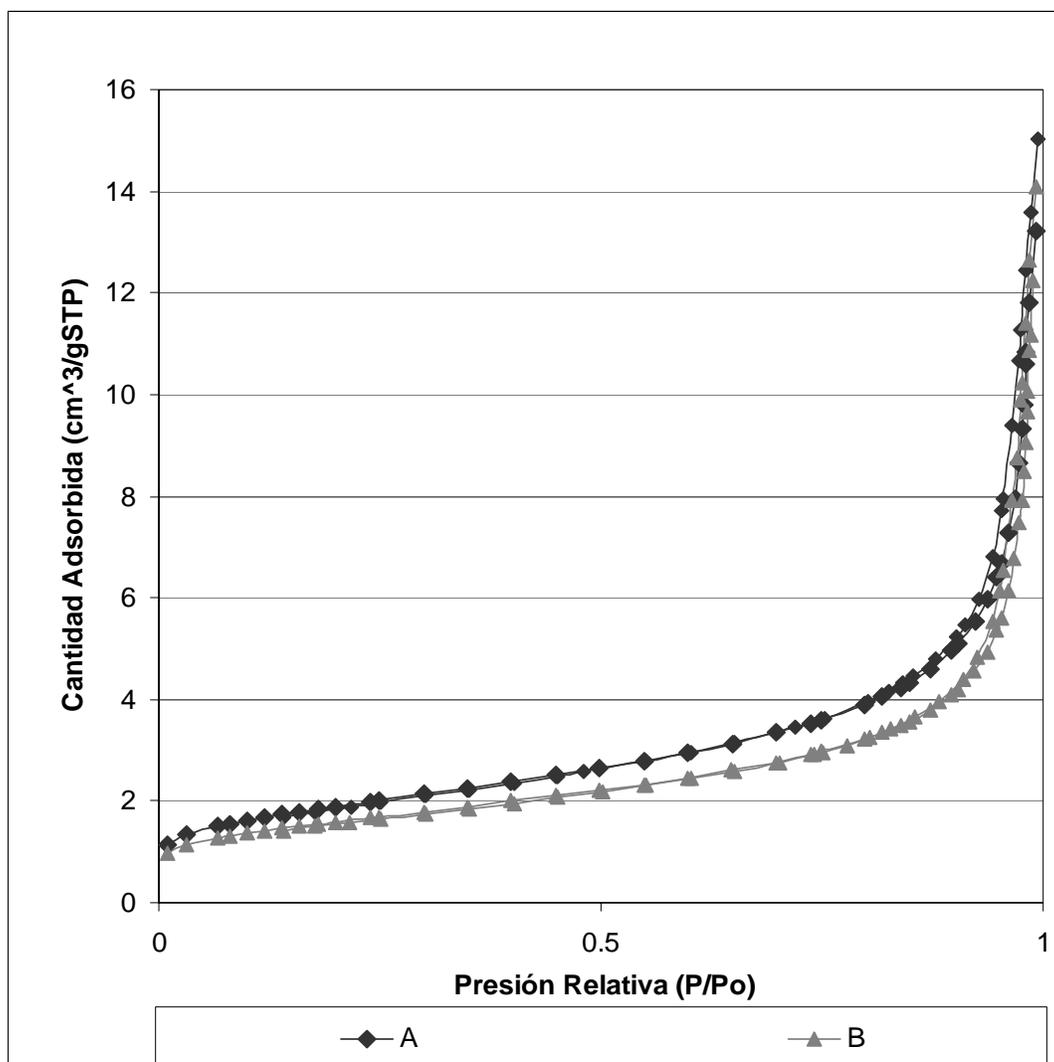


Fig.4.3.- Isotherma de adsorción-desorción del (A) Nb_2O_5 y de (B) $6\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Los resultados de adsorción-desorción, presentan isoterma del tipo II característica de adsorbentes macroporosos, donde el comportamiento se puede explicar por la formación de una capa multimolecular de un espesor definido, y es el tipo de comportamiento que presentan frecuentemente las isoterma a la cual se aplica la ecuación de BET.

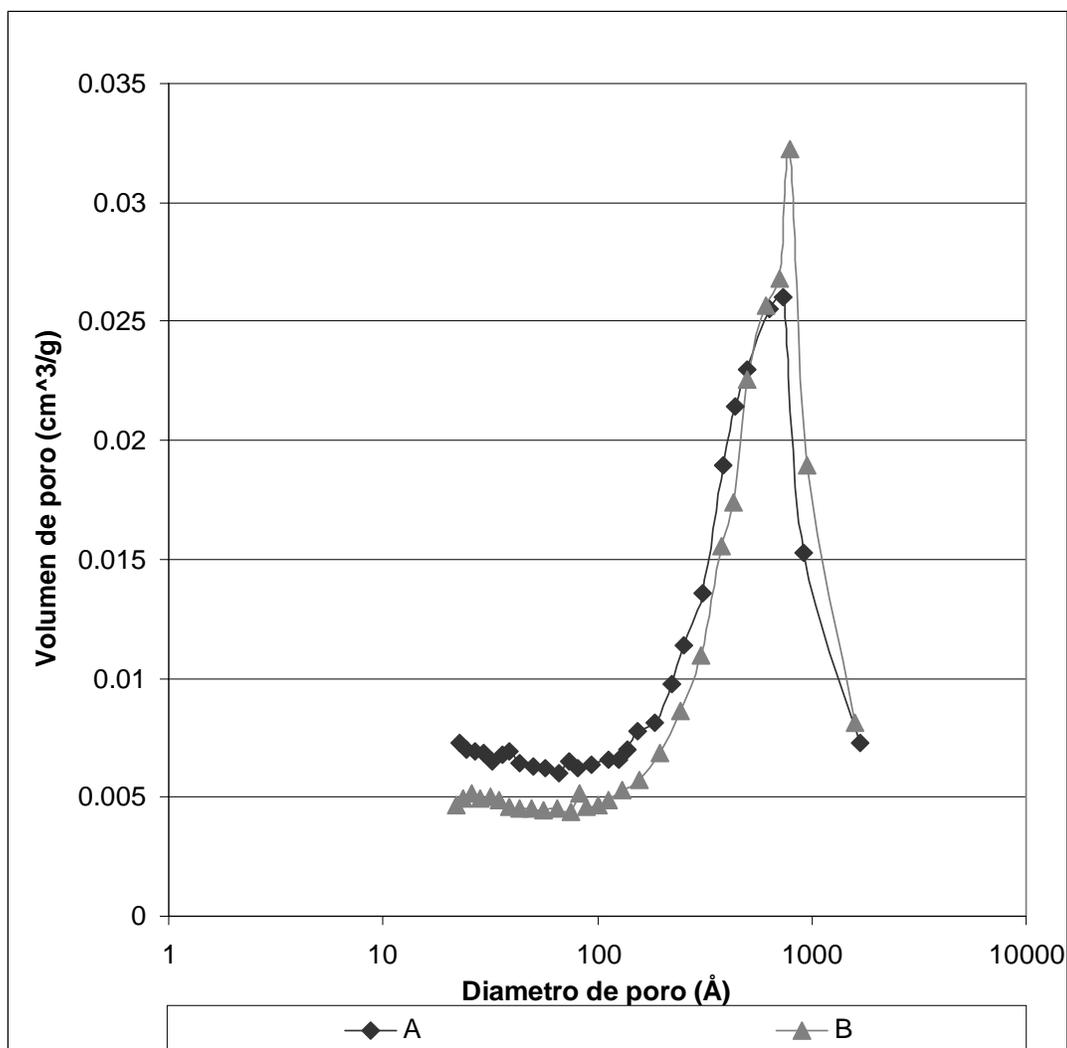


Fig.4.4.- Distribución de tamaño de poro de (A) Nb₂O₅ y de (B) 6%V₂O₅/Nb₂O₅.

En la figura 4.4 está representado el volumen de poro y el diámetro de poro para el Nb₂O₅ y el 6%V₂O₅/Nb₂O₅. Se presenta el mismo caso para los otros catalizadores, donde se obtienen valores de diámetro de poro promedio mayores y de volumen de poro más pequeños.

En la tabla 4.2 se presentan los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores: diámetro promedio (Å), volumen de poro (cm³/g) y el área específica (m²/g).

Tabla 4.2.- Propiedades texturales de los catalizadores.

catalizador	D _{poro} promedio (Å)	V _{poro} promedio (cm ³ /g STP)	Sg (m ² /g)
Nb ₂ O ₅	145.9	0.0192	6.84
2%V ₂ O ₅ / Nb ₂ O ₅	184.5	0.0171	6.43
4% V ₂ O ₅ / Nb ₂ O ₅	163.1	0.0167	6.39
6% V ₂ O ₅ / Nb ₂ O ₅	171.7	0.0150	5.69
10% V ₂ O ₅ / Nb ₂ O ₅	174.7	0.0147	5.68
20% V ₂ O ₅ / Nb ₂ O ₅	169.4	0.0124	4.85

Estos resultados muestran que hay un aumento en el área específica si lo comparamos con el V₂O₅, que tiene un área de 3.5 m²/g (Ziolek, 2003) pero comparando solo los catalizadores no hay una diferencia significativa al incorporar el pentóxido de vanadio al pentóxido de niobio.

4.3.- Pruebas de difracción de rayos X (DRX)

En la fig. 4.5 se muestran los difractogramas de rayos X para todos los catalizadores donde podemos observar que los cristales de pentóxido de vanadio con mayor intensidad se identifican en los ángulos 2θ iguales para todos los catalizadores, y para los cristales de pentóxido de niobio se presenta el mismo caso. Los cristales de pentóxido de niobio con mayor intensidad en el 6% V₂O₅/ Nb₂O₅, se presentan en 2θ = 22.5° y 28.3°. Los cristales de pentóxido de vanadio con mayor intensidad se presentan a 2θ = 20.25°, 26.15°, 31.05° y 32.34°.

En la tabla 4.3 se pueden observar los picos con mayor intensidad de acuerdo a su ángulo 2θ.

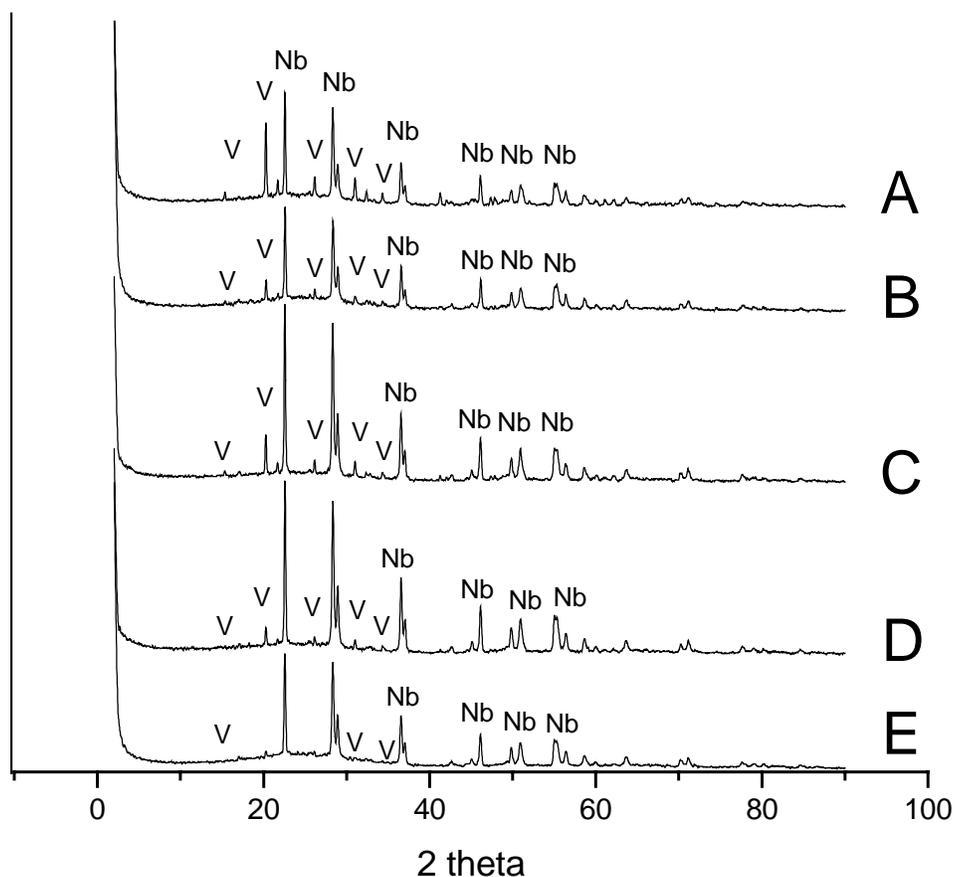


Fig.4.5.- Difractograma de rayos X (DRX) de los catalizadores: (A) 20%V₂O₅/Nb₂O₅, (B) 10%V₂O₅/Nb₂O₅, (C) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, (D) 4%V₂O₅/Nb₂O₅, y (E) 2%V₂O₅/Nb₂O₅.

Tabla 4.3.- Ángulos 2θ de los principales cristales de V₂O₅ y de Nb₂O₅, y su intensidad para todos los catalizadores.

Cristales de V ₂ O ₅ (2 θ)	Intensidad	Cristales de Nb ₂ O ₅ (2 θ)	Intensidad
20.2°	100	28.3°	100
26.1°	75	22.5°	90
31.05°	52	36.5°	50
15.3°	33	29°	45
32.3°	25	46.1°	25

4.4.- Pruebas de reducción a temperatura programada (TPR)

En la fig. 4.6 podemos observar que el 6%V₂O₅/Nb₂O₅, es el catalizador que se reduce a una temperatura menor que los otros catalizadores, su reducción ocurre a una temperatura máxima de 570° C, para el 2%V₂O₅/Nb₂O₅, ocurre a 590° C, para el 4%V₂O₅/Nb₂O₅ ocurre a 600° C, para el 10%V₂O₅/Nb₂O₅ ocurre a 610° C, y para el 20%V₂O₅/Nb₂O₅ ocurre a 635° C, para el pentóxido de vanadio sin soportar su reducción ocurre a 645° C. y finalmente para el caso de el soporte se puede observar que su reducción ocurre a una temperatura mayor a 1000° C.

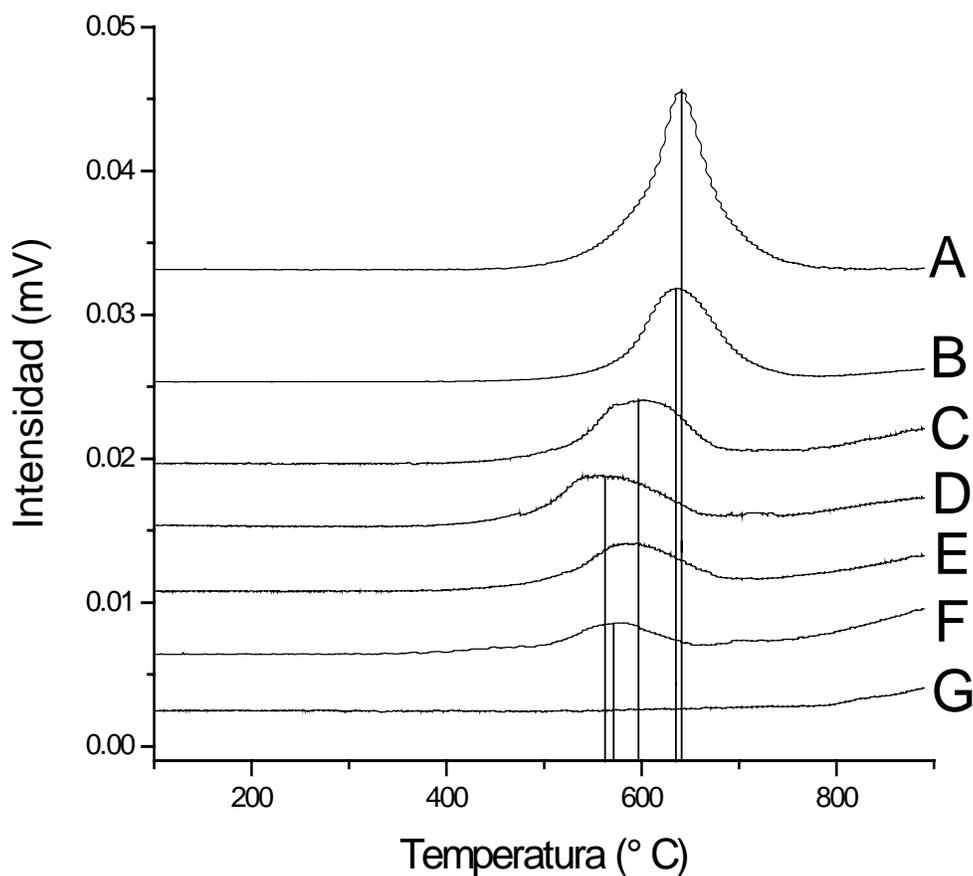


Fig.4.6.- Termograma de los catalizadores: (A) V₂O₅, (B) 20%V₂O₅/Nb₂O₅, (C) 10%V₂O₅/Nb₂O₅, (D) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, (E) 4%V₂O₅/Nb₂O₅, (F) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, (G) Nb₂O₅.

En la tabla 4.4 se presentan los resultados cuantitativos de TPR de todos los catalizadores de pentóxido de vanadio soportado en pentóxido de niobio con diferente cantidad de fase activa. La reducibilidad fue definida como la cantidad de H₂ consumido en el TPR con respecto al consumo teórico de H₂ (2 mol H₂ por cada mol de V₂O₅), de acuerdo a las reacciones, que se presentan en la fig. 4.7, los cálculos se presentan en el apéndice A.

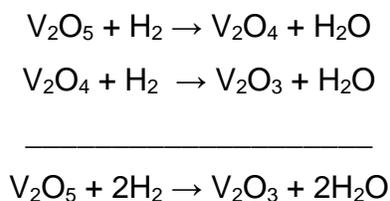


Fig. 4.7.- Reacciones para la reducción de V₂O₅ a V₂O₃.

Los resultados de la tabla 4.4 muestran, que el 6%V₂O₅/ Nb₂O₅ puede tener una mayor actividad al tener un mayor grado de reducibilidad.

Tabla 4.4.- Resultados obtenidos de los TPR.

catalizador	Contenido de V ₂ O ₅ por ¼ g de catalizador (µmol)	Consumo de H ₂ del TPR (µmol)	Reducibilidad (%)
2%V ₂ O ₅ / Nb ₂ O ₅	27.49	54.9	89.1
4%V ₂ O ₅ / Nb ₂ O ₅	54.98	109.9	94.41
6%V ₂ O ₅ / Nb ₂ O ₅	82.47	164.9	96.25
10%V ₂ O ₅ / Nb ₂ O ₅	137.45	274.9	95.83
20%V ₂ O ₅ / Nb ₂ O ₅	274.90	549.9	89.16
100% V ₂ O ₅	538.8	1077.6	100

4.5.- Evaluación catalítica

4.5.1.- Descomposición del agente oxidante

Se hicieron pruebas con los soportes Nb_2O_5 , $2\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $4\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $6\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $8\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, para evaluar el porcentaje de descomposición de oxidante, los resultados muestran que el peróxido de hidrógeno no es un buen agente oxidante para este tipo de soportes. Para el $2\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ y el $4\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, descomponen el 1.306% de H_2O_2 .

Para el $6\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ presenta un porcentaje de descomposición de 4.49% de H_2O_2 y para el $8\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ de 7.67%. El Nb_2O_5 descomponen el 14% de H_2O_2 , como se muestra en la fig. 4.8. El orden de mayor descomposición de H_2O_2 para los soportes es el siguiente: $\text{Nb}_2\text{O}_5 > 8\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > 6\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > 4\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ y $2\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

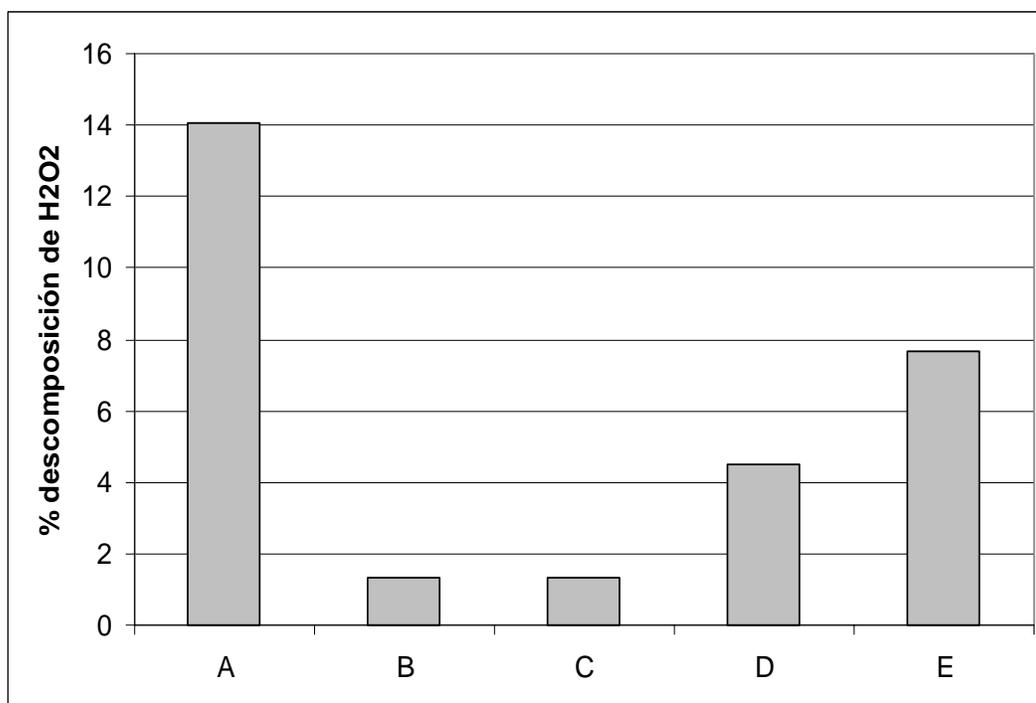


Fig.4.8.- Porcentaje de descomposición de H_2O_2 para el (A) Nb_2O_5 y los catalizadores (B) $2\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, (C) $4\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, (D) $6\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, y (E) $8\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. a 60 min de reacción y 60°C .

En otras pruebas se utilizaron los soportes TiO_2 , $2\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, y $8\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, con acetonitrilo como disolvente y TBHP como agente oxidante, para evaluar el mismo efecto de descomposición de oxidante. Los resultados se muestran en la fig. 4.9 el resultado obtenido para la titania es de 2% de descomposición de TBHP.

Los resultados obtenidos para los soportes de $2\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, y $8\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, de acuerdo al consumo de TBHP de cada uno tenemos que para el $2\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ llega a un porcentaje de descomposición de 2.5%. Para el $8\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ la cantidad descompuesta de agente oxidante y el porcentaje de descomposición de TBHP es de 9%. El orden de mayor descomposición de TBHP para los catalizadores es el siguiente: $8\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > 2\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2$.

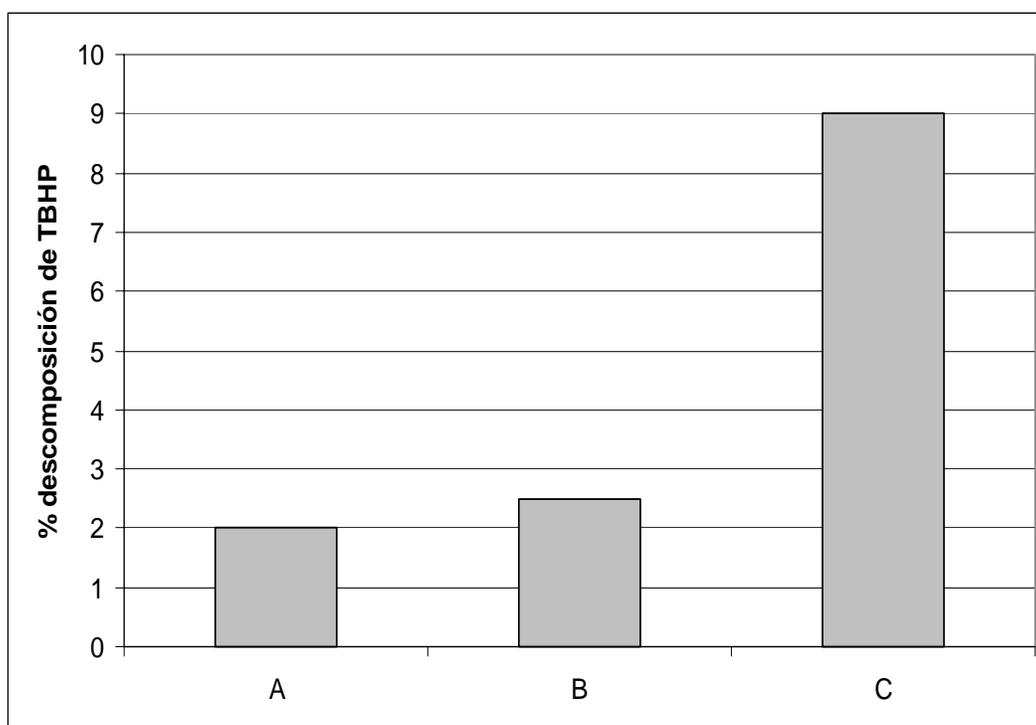


Fig.4.9.- Porcentaje de descomposición de TBHP para (A) TiO_2 , (B) $2\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ y (C) $8\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, a 60 min de reacción y 60°C .

Los resultados obtenidos para las pruebas de descomposición del agente oxidante (H_2O_2 y TBHP) con Nb_2O_5 , 2% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, 4% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, 6% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ y 8% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ fig. 4.8 y 4.9, muestran que el Nb_2O_5 es el soporte que descompone más peróxido de hidrógeno y a un menor tiempo de reacción, en el caso de los otros soportes se obtiene que a mayor concentración de Nb_2O_5 soportada en TiO_2 hay mayor descomposición de peróxido de hidrógeno.

Para las pruebas realizadas con TBHP como agente oxidante muestra que el 8% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ que descompone más TBHP, por lo que a mayor concentración de % Nb_2O_5 soportada en TiO_2 hay mayor descomposición del agente oxidante.

Comparando éstos resultados tenemos que los catalizadores de Nb_2O_5 soportados en TiO_2 hay una mayor descomposición con el TBHP que con el H_2O_2 .

Otra prueba realizada con TBHP fue con el 6% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ con acetonitrilo y a 60 min de reacción y 60° C, donde se puede observar que no es buen agente oxidante para este tipo de catalizadores, dando como resultado un porcentaje de descomposición muy bajo de 1.02%.

Para las pruebas en que se utilizaron 2% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$, 4% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$, 6% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$, 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$, y 20% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$, con acetonitrilo como disolvente y H_2O_2 como agente oxidante, al tiempo 60 minutos de reacción y 60° C, los resultados se muestran en la fig. 4.10.

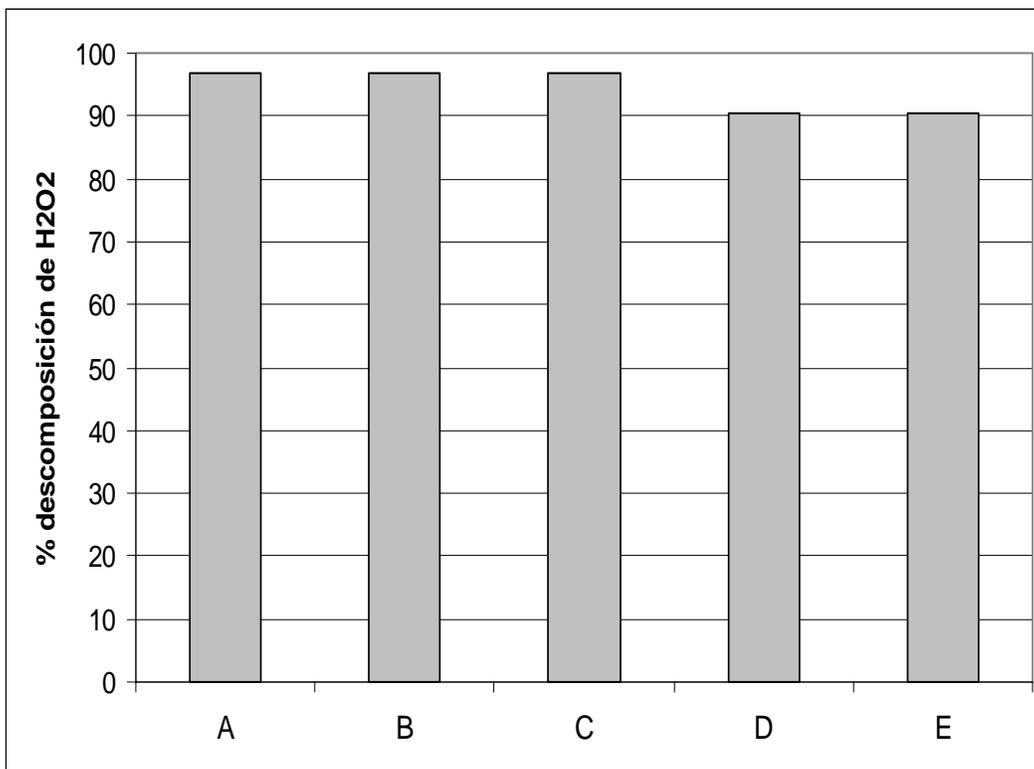


Fig.4.10.- Porcentaje de descomposición de H₂O₂ para (A) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, (B) 4%V₂O₅/Nb₂O₅, (C) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, (D) 10%V₂O₅/Nb₂O₅, y (E) 20%V₂O₅/Nb₂O₅, a 60 min de reacción y 60 ° C.

Para el 2%V₂O₅/Nb₂O₅, 4%V₂O₅/Nb₂O₅, 6%V₂O₅/Nb₂O₅, el porcentaje de descomposición de oxidante es de 97%, para el 10%V₂O₅/Nb₂O₅ y el 20%V₂O₅/Nb₂O₅, es de 92%. El orden de descomposición son el 2%V₂O₅/Nb₂O₅ > 10%V₂O₅/Nb₂O₅ > 20%V₂O₅/Nb₂O₅.

Para las pruebas en que se utilizaron 2%V₂O₅/Nb₂O₅, 6%V₂O₅/Nb₂O₅, y 20%V₂O₅/Nb₂O₅, con acetonitrilo-indole 200 ppm como disolvente y H₂O₂ como agente oxidante, al tiempo 60 minutos de reacción y 60° C, los resultados se muestran en la fig. 4.11. Los resultados obtenidos para el 2%V₂O₅/Nb₂O₅ y el 6%V₂O₅/Nb₂O₅, muestran que no hay efecto de los compuestos nitrogenados ya que llegaron a la misma cantidad de consumo de agente oxidante.

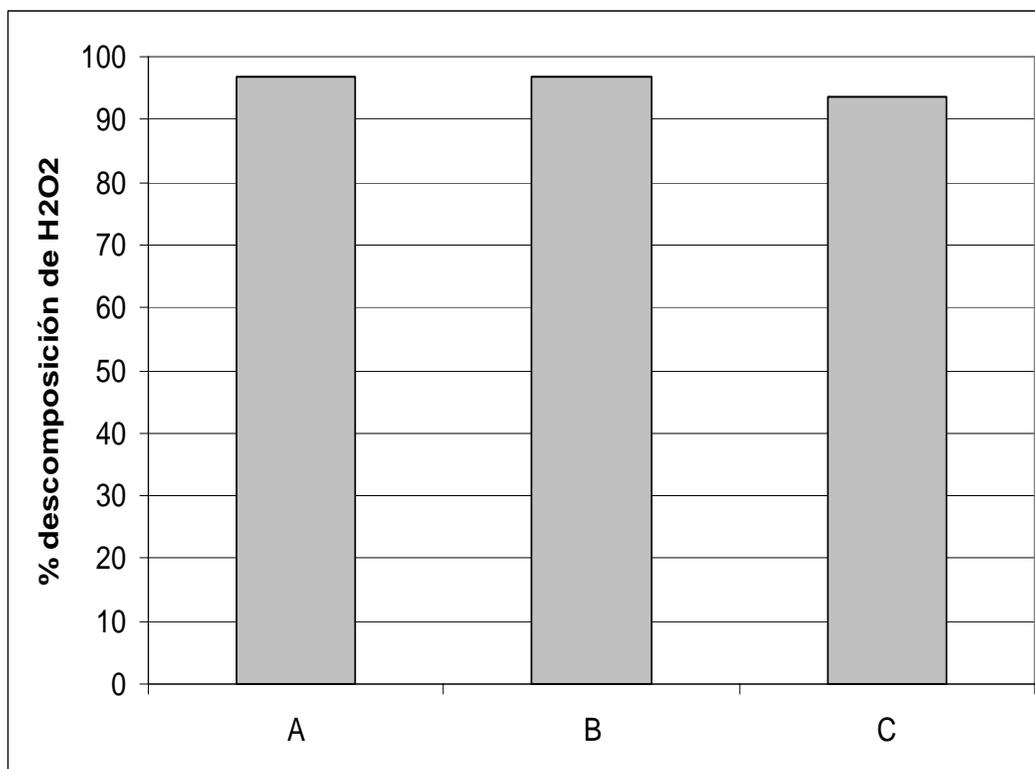


Fig.4.11.- Porcentaje de descomposición de H₂O₂ para (A) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, (B) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, y (C) 20%V₂O₅/Nb₂O₅, con acetonitrilo-indole 200ppm a 60 min de reacción y 60° C.

En las pruebas con 6%V₂O₅/Nb₂O₅, con diferente cantidad de catalizador y H₂O₂ como agente oxidante, se obtiene el mismo resultado para las tres pruebas, dando como resultado un porcentaje de descomposición de H₂O₂ de 97%, donde la cantidad de catalizador no afecta la descomposición de oxidante.

En las pruebas que se utilizaron los soportes TiO₂, 2%Nb₂O₅/TiO₂, 8%Nb₂O₅/TiO₂, con TBHP como agente oxidante no se hicieron pruebas de actividad debido a que los catalizadores de pentóxido de vanadio soportado con pentóxido de niobio con diferente cantidad de fase activa presentaron un mayor % de descomposición de oxidante.

4.5.2.- Pruebas de Actividad

4.5.2.1.- Pruebas con los catalizadores de V_2O_5 soportado en Nb_2O_5 con diferente cantidad de fase activa

En estas pruebas, las alícuotas serán de 2 mL ya que se requieren tomar de la fase hexadecano para los viales con sus respectivos insertos y 0.5 mL de la fase acetonitrilo para aplicar la técnica de yodometría y además otra pequeña cantidad para los viales con sus respectivos insertos para el análisis en el cromatógrafo.

Para ejemplificar las pruebas de actividad pondré al 20% V_2O_5/Nb_2O_5 . La figura 4.12 muestra la remoción total de azufre obtenida a 60° C con acetonitrilo como disolvente. La remoción total de azufre es la fracción de compuestos tiofénicos eliminados de la fase hexadecano (diesel) con respecto a la concentración inicial de la carga de la mezcla reactiva. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta figura nos muestra que es posible la obtención de una alta remoción de compuestos sulfurados en pocos minutos y con condiciones no muy severas de presión y temperatura. De acuerdo con esto, el DBT presenta una remoción de 90-100%.

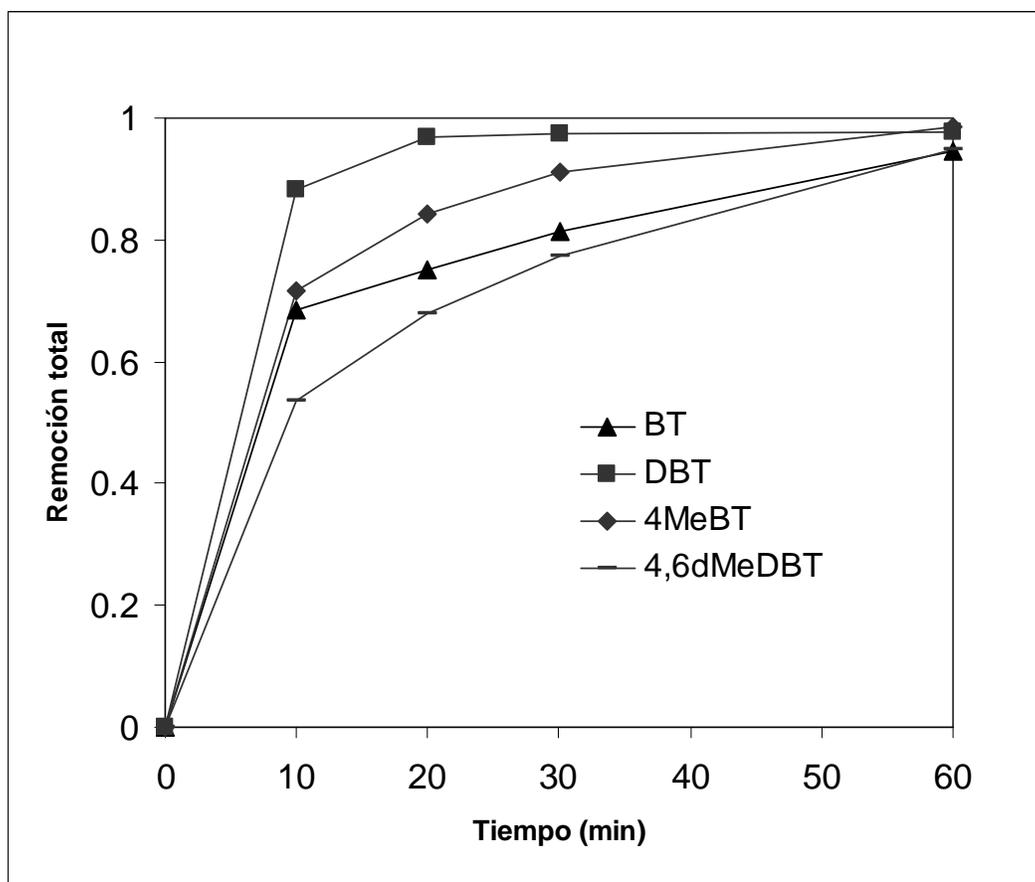


Fig.4.12.- Remoción total de compuestos tiofénicos utilizando $20\%V_2O_5/Nb_2O_5$, con acetonitrilo a $60^\circ C$.

La fig. 4.13 muestra la extracción física de compuestos tiofénicos durante la reacción con acetonitrilo como disolvente a $60^\circ C$. La extracción puede ser definida como la fracción de los compuestos tiofénicos en la fase disolvente (acetonitrilo), con respecto a la concentración inicial. Como se muestra en el gráfico la concentración de DBT y la del 4,6-dMeDBT alcanza un máximo a los 10 minutos y subsecuentemente cae la extracción de 10-60 minutos, obteniéndose cerca del 30-40% de extracción.

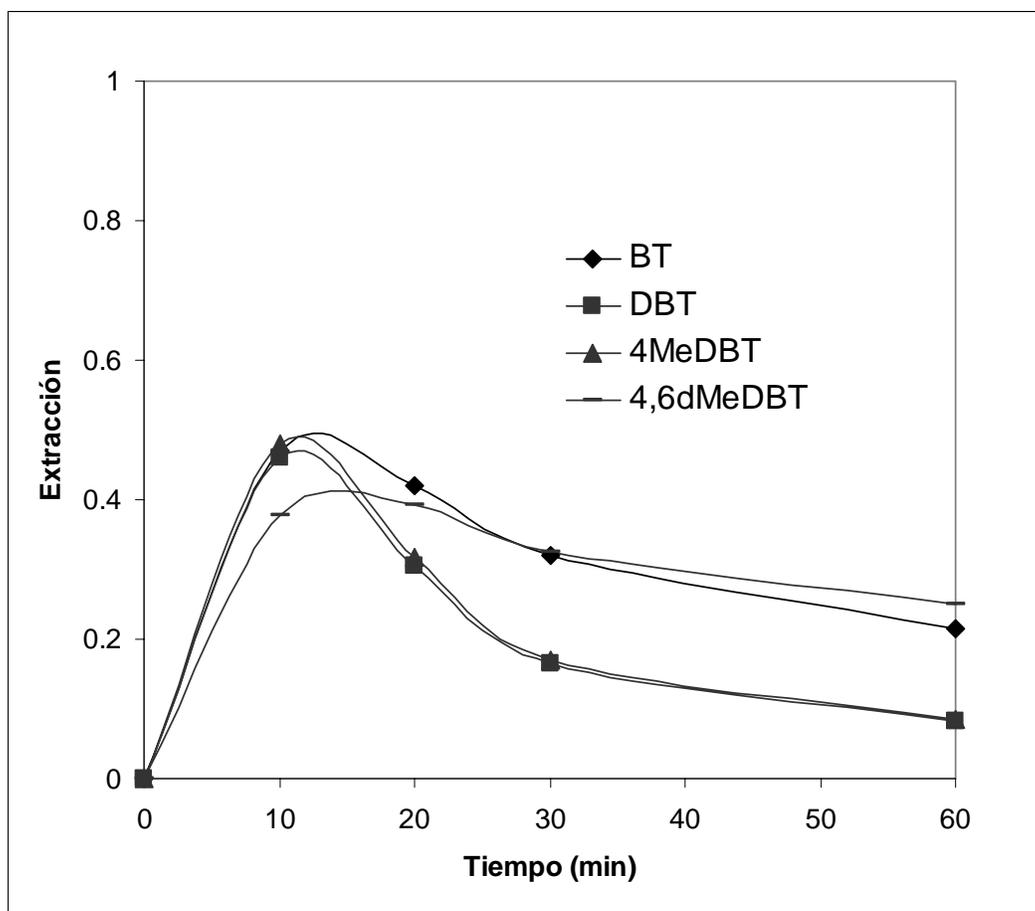


Fig.4.13.- Extracción de compuestos tiofénicos presentes en la fase acetonitrilo a 60° C, utilizando 20%V₂O₅/Nb₂O₅.

La figura 4.14 muestra la oxidación de los compuestos tiofénicos (BT, DBT, 4-MeDBT, 4,6-dMeDBT). La desulfuración oxidativa presenta el siguiente orden de reactividad DBT > 4-MeDBT > 4,6-dMeDBT > BT, el cual se puede ver afectado por la cantidad de disolvente y la temperatura de reacción, debido a diferencias de solubilidad de los componentes en el acetonitrilo.

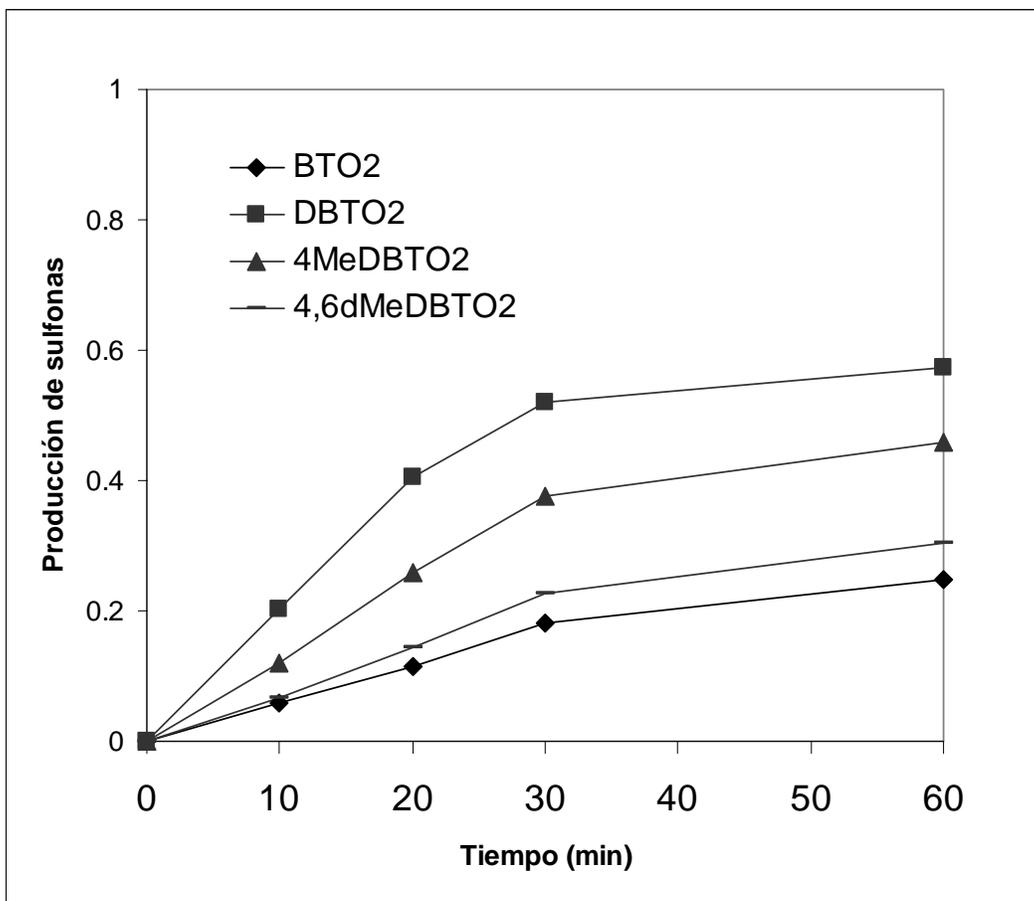


Fig.4.14.- Producción de sulfonas, utilizando 20% V_2O_5/Nb_2O_5 , con acetonitrilo y H_2O_2 como agente oxidante a 60° C.

La remoción total de azufre obtenida a 60° C con acetonitrilo como disolvente para todos los catalizadores se muestra en la fig. 4.15. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta figura se muestra la obtención de remoción de compuestos sulfurados a los 60 minutos.

Para el caso de todos los catalizadores el 4-MeDBT es el compuesto tiofénico más removido a los 60 minutos, con un 90-100% de remoción total. El grado de remoción total es similar para cada componente tiofénico y para catalizador, obteniéndose remociones mayores al 90%, en un orden claro para cada componente.

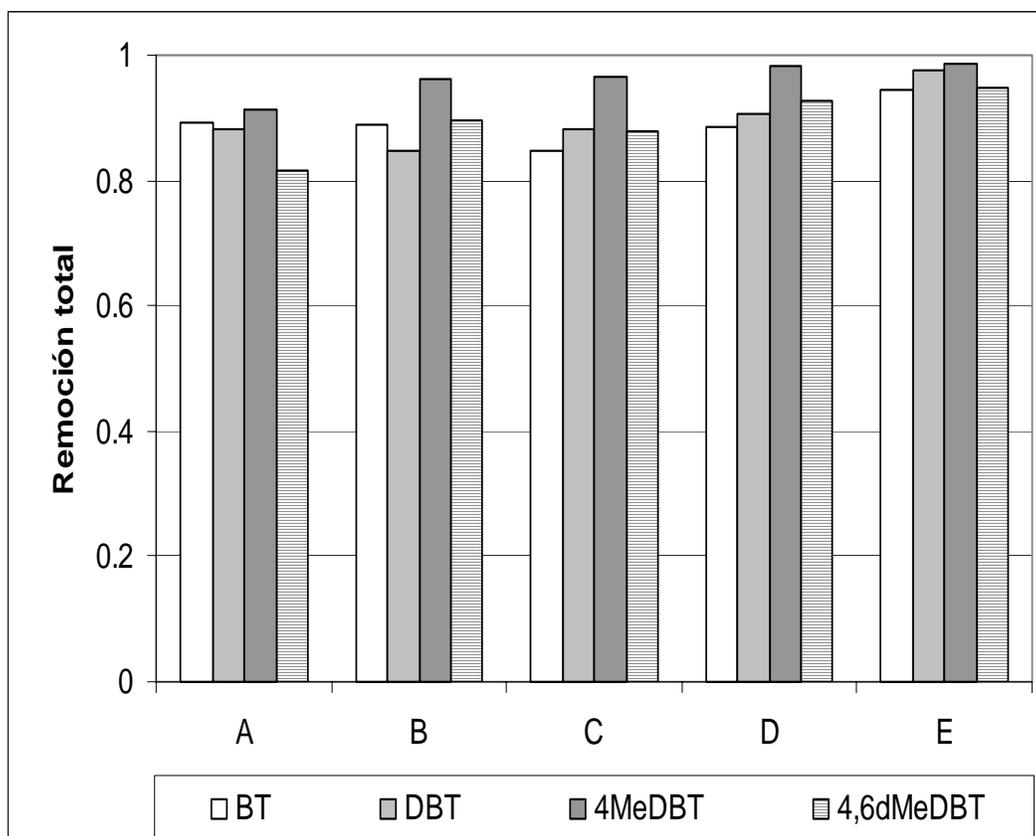


Fig.4.15.- Remoción total de compuestos tiofénicos utilizando (A) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, (B) 4%V₂O₅/Nb₂O₅, (C) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, (D) 10%V₂O₅/Nb₂O₅, y (E) 20%V₂O₅/Nb₂O₅ con acetonitrilo y H₂O₂ como agente oxidante al t=60 min de reacción a 60 ° C.

La fig. 4.16 muestra la oxidación de los compuestos tiofénicos (BT, DBT, 4-MeDBT, 4,6-dMeDBT, con los diferentes catalizadores en 60 minutos. La desulfuración oxidativa para todos los catalizadores presenta claramente el siguiente orden de reactividad DBT > 4-MeDBT > 4,6-dMeDBT > BT, el cual se puede ver afectado por la cantidad de disolvente y la temperatura de reacción, debido a diferencias de solubilidad de los componentes en el acetonitrilo.

Con 20%V₂O₅/Nb₂O₅ se obtiene la mayor remoción de compuestos tiofénicos alrededor del 95-99% en el diesel modelo.

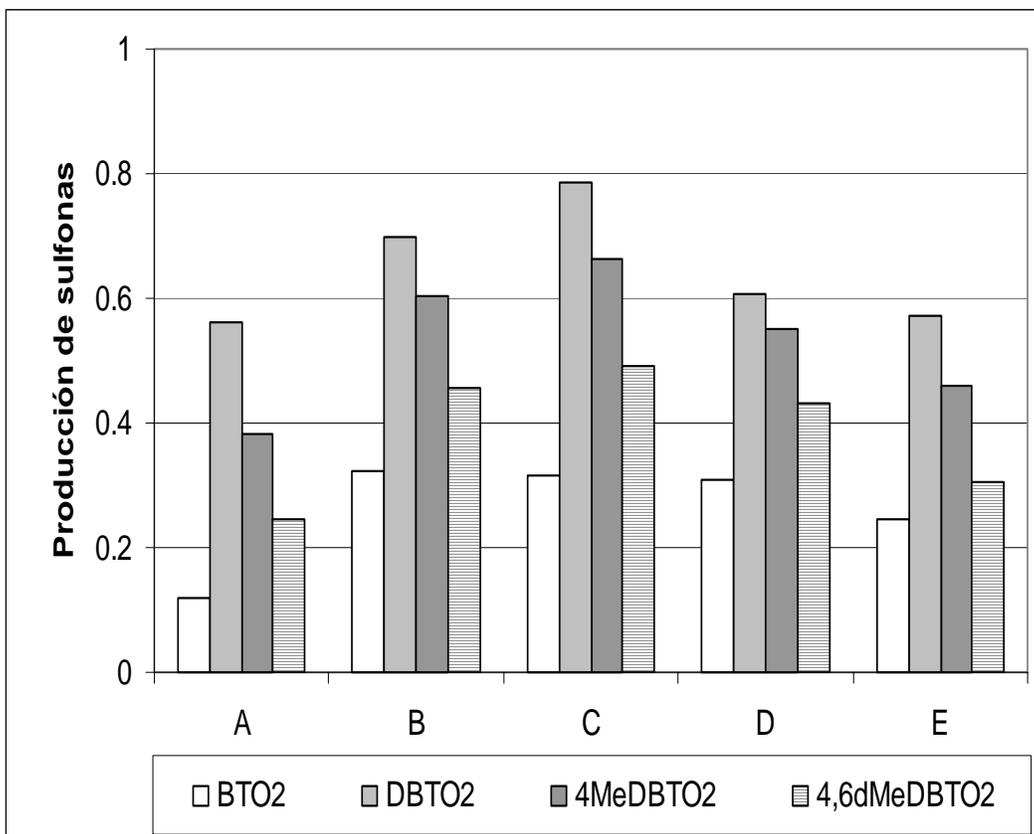


Fig.4.16.- Producción de sulfonas, utilizando (A) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, (B) 4%V₂O₅/Nb₂O₅, (C) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, (D) 10%V₂O₅/Nb₂O₅, y (E) 20%V₂O₅/Nb₂O₅ con acetonitrilo y H₂O₂ como agente oxidante al t=60 min de reacción y Temperatura 60° C.

Los resultados obtenidos muestran que el 6%V₂O₅/Nb₂O₅, es el catalizador con el que se obtiene la mayor actividad, ver figura 4.16.

4.5.2.2.- Efecto de los compuestos nitrogenados

De acuerdo con los cromatogramas el índole tiene un tiempo de retención de 13.27 min. Las primeras pruebas para probar el efecto de los compuestos nitrogenados se realizaron con V₂O₅/Al₂O₃ con distintas concentraciones de disolvente (acetonitrilo, acetonitrilo-indole (5000ppm) que se muestran en las figuras 4.17 y 4.18, y otro disolvente con distintas concentraciones

butirolactona(BuL), butirolactona(BuL)-indole (200ppm), butirolactona(BuL)-indole (5000ppm)), con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), las cuales se muestran en las figuras 4.19 y 4.20.

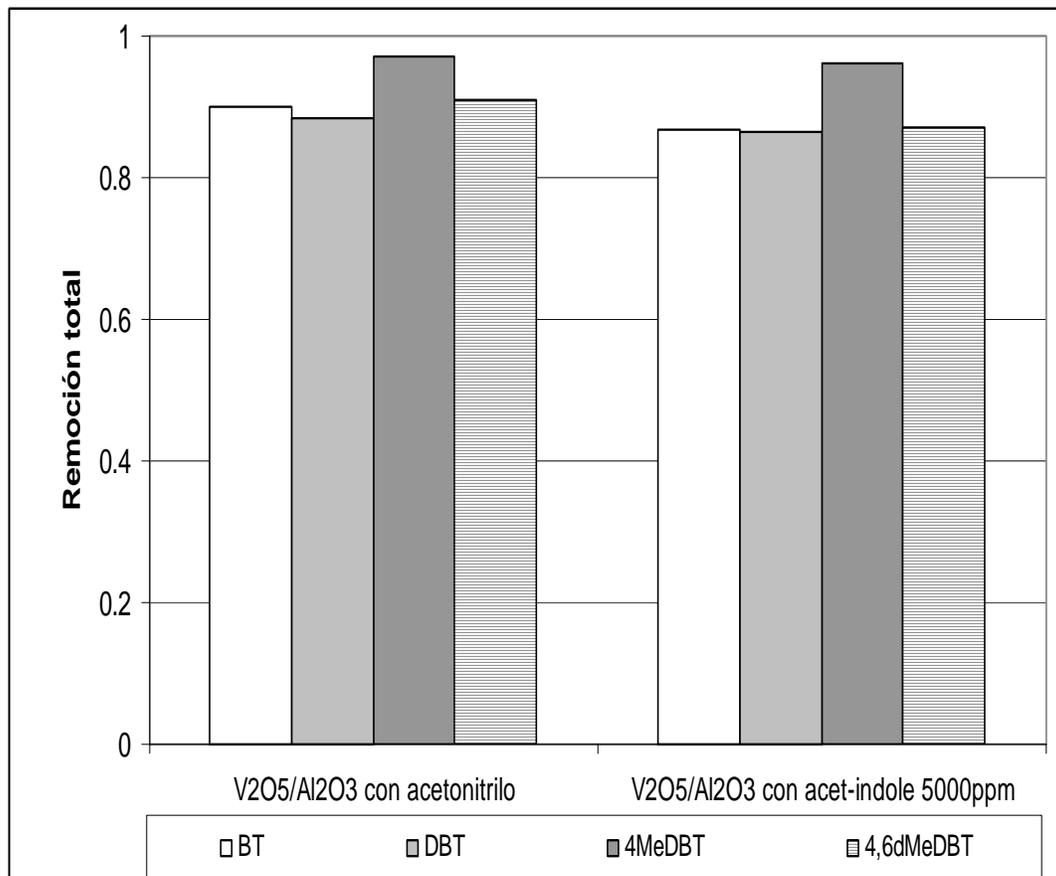


Fig. 4.17- Remoción total de compuestos tiofénicos utilizando V_2O_5/Al_2O_3 , con (acetonitrilo y acet-nitrilo-indole 5000 ppm), y H_2O_2 como agente oxidante al $t=60$ min de reacción a $60^\circ C$.

La remoción total de azufre obtenida a $60^\circ C$ con distintas concentraciones de disolvente para V_2O_5/Al_2O_3 se muestra en la fig. 4.17. De acuerdo a los resultados obtenidos en esta figura se muestra la obtención de remoción de compuestos sulfurados a los 60 minutos y con condiciones no muy severas de presión y temperatura, dan conversiones cercanas a 1. Para el caso de todos los catalizadores/soportes el 4-MeDBT es el compuesto tiofénico más removido a los 60 minutos entre un 90-100% de remoción total. Para el V_2O_5/Al_2O_3 , con acetonitrilo que fue la prueba de comparación, el orden con respecto a mayor

remoción es el siguiente 4-MeDBT > 4,6-dMeDBT > BT > DBT. El V_2O_5/Al_2O_3 , con acetonitrilo-indole 5000ppm, el orden de mayor remoción es el siguiente 4-MeDBT > BT > 4,6-dMeDBT > DBT.

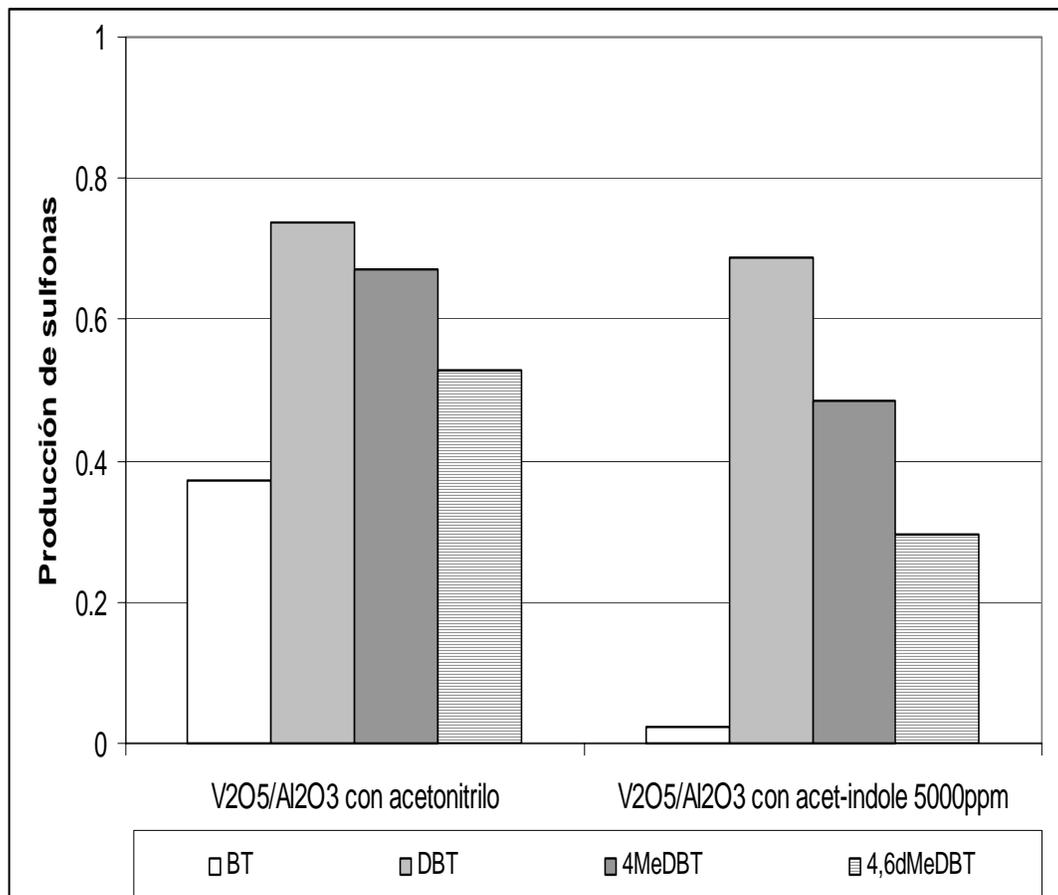


Fig.4.18.- Producción de sulfonas utilizando V_2O_5/Al_2O_5 , con (acetonitrilo y acetonitrilo-indole 5000 ppm), y H_2O_2 como agente oxidante al $t=60$ min de reacción a $60^\circ C$.

La fig. 4.18 muestra la oxidación de los compuestos tiofénicos (BT, DBT, 4-MeDBT, 4,6-dMeDBT, con V_2O_5/Al_2O_3 con distintas concentraciones de disolvente, así como diferente disolvente (acetonitrilo, y acetonitrilo-indole (5000ppm), con peróxido de hidrógeno (H_2O_2)). En las figuras se muestran los resultados de dichas pruebas al tiempo 60 minutos. La desulfuración oxidativa para todos los catalizadores/soportes presenta el siguiente orden de reactividad DBT > 4-MeDBT > 4,6-dMeDBT > BT.

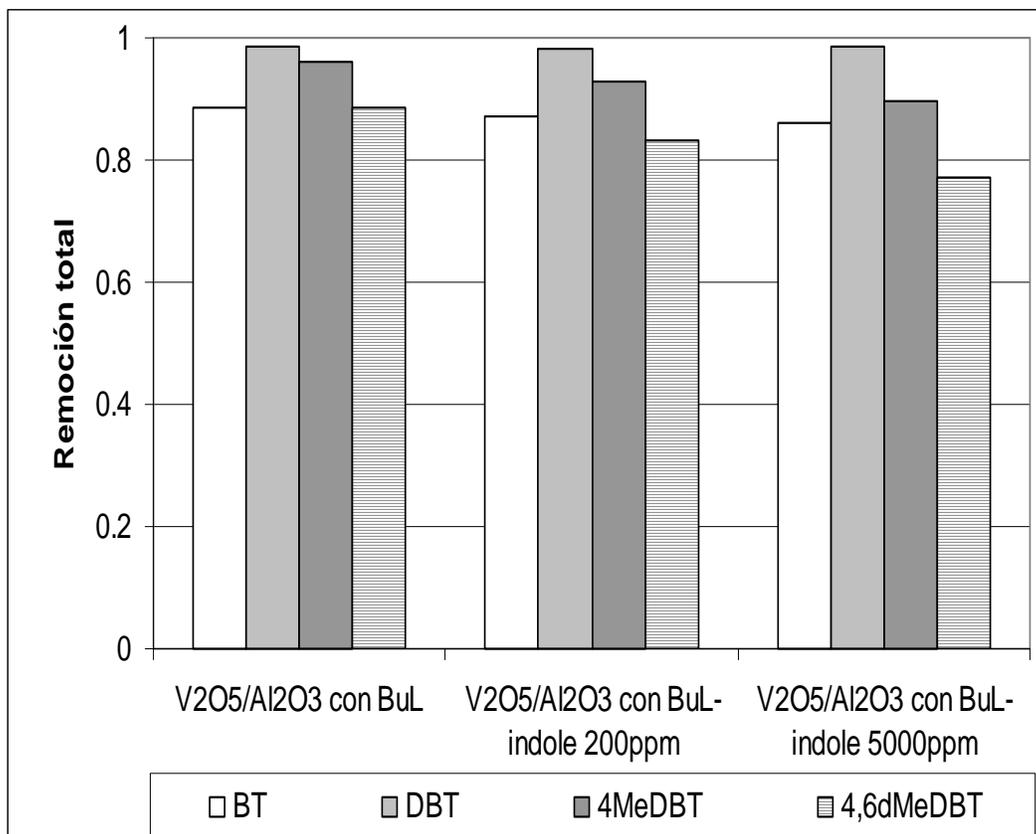


Fig. 4.19.- Remoción total de compuestos tiofénicos utilizando V_2O_5/Al_2O_5 , con distintas concentraciones de disolvente (BuL, BuL-indole 200ppm, BuL-indole 5000ppm), y H_2O_2 como agente oxidante al $t=60$ min de reacción a $60^\circ C$.

La fig. 4.19 muestra la remoción total de azufre obtenida a $60^\circ C$ con V_2O_5/Al_2O_3 con (butirolactona(BuL), butirolactona(BuL)-indole (200ppm), butirolactona(BuL)-indole (5000ppm)), y (H_2O_2). De acuerdo con los resultados obtenidos en esta figura nos muestra la obtención de remoción de compuestos sulfurados a los 60 minutos, conversiones de 0.8 a 1. Para el V_2O_5/Al_2O_3 con butirolactona(BuL) como disolvente, el DBT es el compuesto tiofénico más removido a los 60 minutos entre un 98% de remoción total, el orden de mayor remoción es el siguiente $DBT > 4-MeDBT > 4,6-dMeDBT > BT$. Para el V_2O_5/Al_2O_3 con butirolactona(BuL)-indole 200ppm, el DBT es el compuesto tiofénico más removido, y el orden con respecto a mayor remoción es el mismo que los obtenidos con el V_2O_5/Al_2O_3 con butirolactona(BuL). El V_2O_5/Al_2O_3 con butirolactona(BuL)-indole 5000ppm, dio los mismos resultados que los dos

anteriores, solo que el orden de acuerdo a la remoción fue DBT > 4-MeDBT > BT > 4,6-dMeDBT.

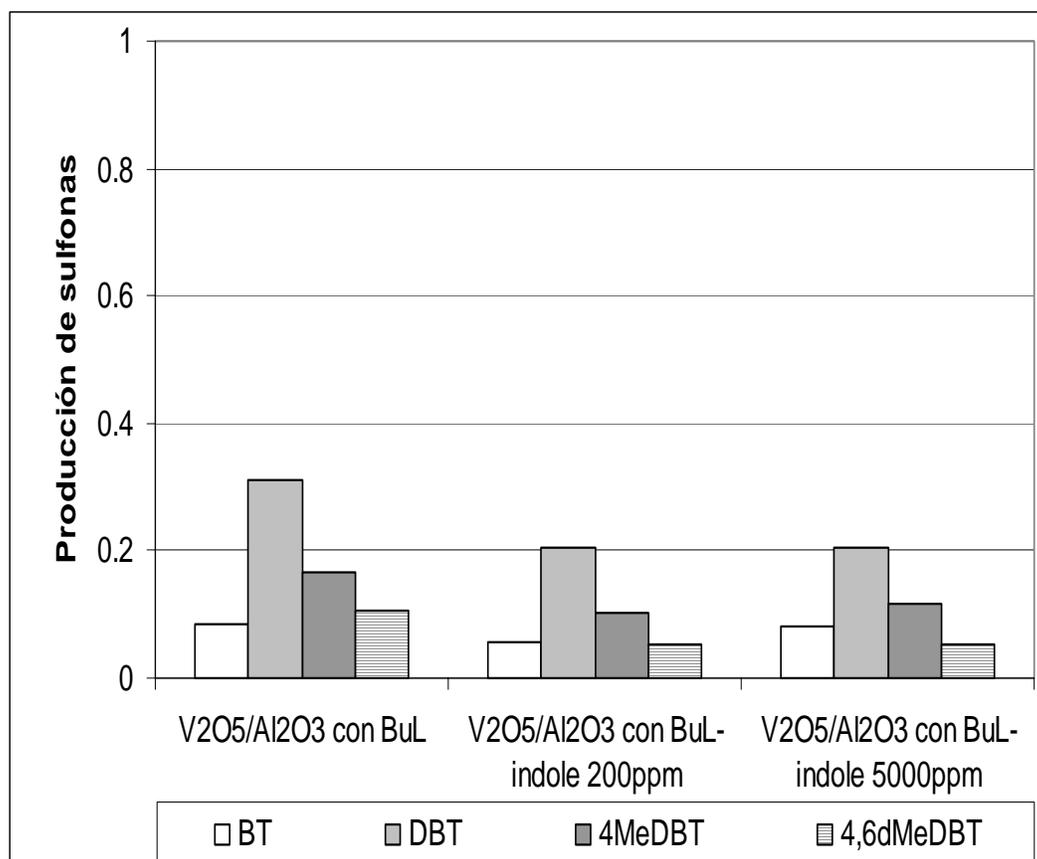


Fig. 4.20.- Producción de sulfonas utilizando V₂O₅/Al₂O₅, con distintas concentraciones de disolvente (butirolactona, butirolactona-indole 200ppm, butirolactona-indole 5000ppm), y H₂O₂ como agente oxidante al t=60 min de reacción a 60 ° C.

La fig. 4.20 muestra la oxidación de los compuestos tiofénicos (BT, DBT, 4-MeDBT, 4,6-dMeDBT, con V₂O₅/Al₂O₅ como catalizador/soposte y como disolvente (BuL, BuL-indole 200ppm, BuL-indole 5000ppm), con H₂O₂ como agente oxidante al tiempo 60 minutos de reacción a 60° C. Para la producción de sulfonas se presenta el siguiente orden de reactividad DBT > 4-MeDBT > 4,6-dMeDBT > BT para el V₂O₅/Al₂O₅ con BuL-indole 200ppm y el V₂O₅/Al₂O₅ con BuL-indole 5000ppm, el cual se puede ver afectado por la cantidad de

disolvente y la temperatura de reacción, debido a diferencias de solubilidad de los componentes en el acetonitrilo.

Las siguientes pruebas se realizaron con el disolvente acetonitrilo-indole con una concentración de 200ppm, mezcla reactiva; 2%V₂O₅/Nb₂O₅, 6%V₂O₅/Nb₂O₅ y 20%V₂O₅/Nb₂O₅ como catalizadores/soportes y como agente oxidante: peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Las pruebas de referencia son las primeras pruebas de actividad sin el indole.

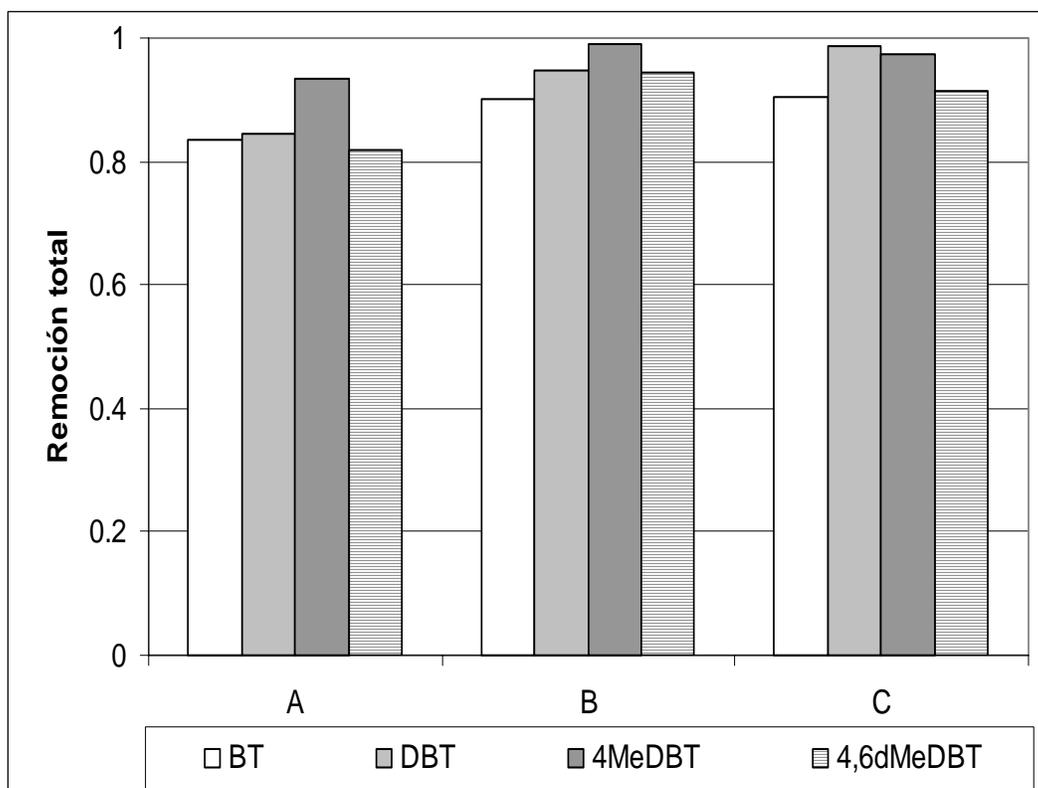


Fig.4.21- Remoción total de compuestos tiofénicos utilizando (A) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, (B) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, y (C) 20%V₂O₅/Nb₂O₅ con acetonitrilo-indole 200ppm y H₂O₂ como agente oxidante al t=60 min de reacción a 60 ° C.

La fig. 4.21 muestra la remoción total de azufre obtenida a 60° C con acetonitrilo-indole con una concentración de 200ppm como disolvente para 2%V₂O₅/Nb₂O₅, 6%V₂O₅/Nb₂O₅, y 20%V₂O₅/Nb₂O₅. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta figura nos muestra la obtención de remoción de compuestos sulfurados a los 60 minutos, conversiones muy cercanas a 1. Para

el caso de 20%V₂O₅/Nb₂O₅ el DBT es el compuesto tiofénico más removido a los 60 minutos entre un 95-100% de remoción total. Para el 2%V₂O₅/Nb₂O₅, y el 6%V₂O₅/Nb₂O₅ el 4-MeDBT es el compuesto tiofénico más removido, el orden con respecto a mayor remoción es el siguiente 4-MeDBT > DBT > 4,6-dMeDBT > BT. Para el 20%V₂O₅/Nb₂O₅, el orden de mayor remoción esta dado por DBT > 4-MeDBT > 4,6-dMeDBT > BT.

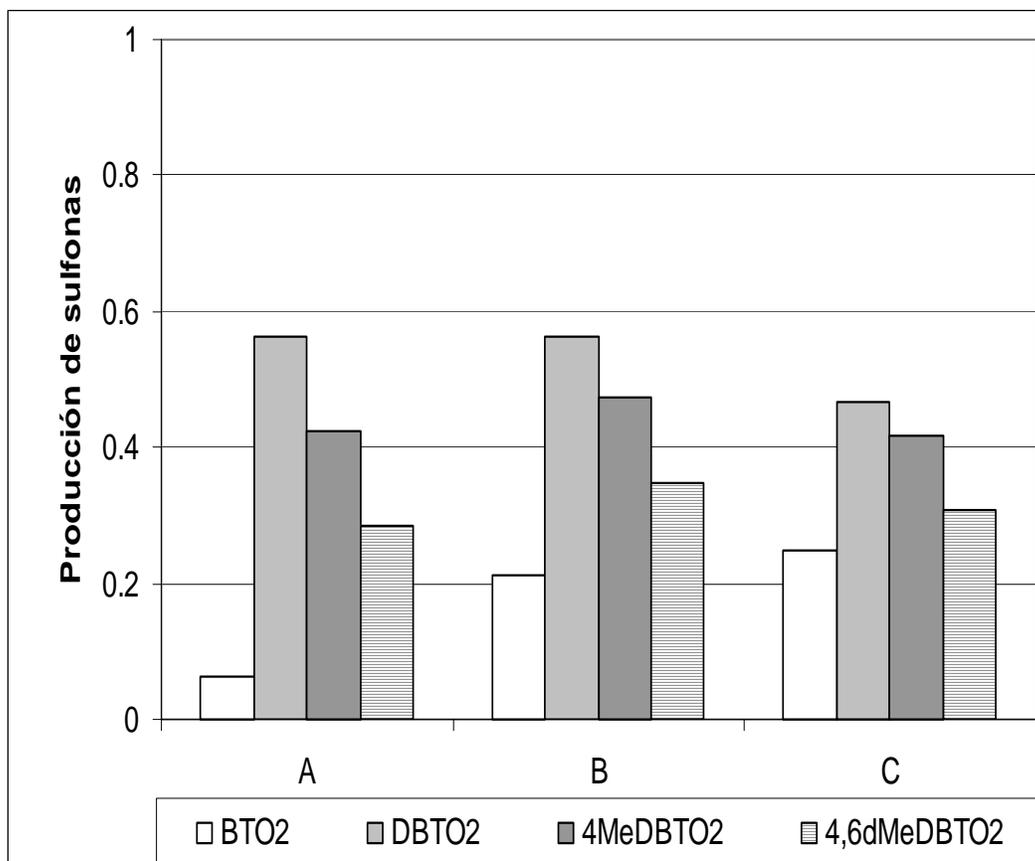


Fig. 4.22- Producción de sulfonas, utilizando (A) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, (B) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, y (C) 20%V₂O₅/Nb₂O₅ con acetonitrilo-indole 200ppm y H₂O₂ como agente oxidante al t=60 min de reacción y Temperatura 60° C.

La fig. 4.22 muestra la oxidación de los compuestos tiofénicos (BT, DBT, 4-MeDBT, 4,6-dMeDBT, con acetonitrilo-indole con una concentración de 200ppm al tiempo 60 minutos de reacción a 60° C, con 2%V₂O₅/Nb₂O₅, 6%V₂O₅/Nb₂O₅, y 20%V₂O₅/Nb₂O₅.

La desulfuración oxidativa para todos los catalizadores/soportes presenta el siguiente orden de reactividad $DBT > 4\text{-MeDBT} > 4,6\text{-dMeDBT} > BT$, el cual se puede ver afectado por la cantidad de disolvente y la temperatura de reacción, debido a diferencias de solubilidad de los componentes en el acetonitrilo.

Para las pruebas de actividad el catalizador que tiene mayor actividad es el $6\%V_2O_5/Nb_2O_5$ ya que es el que tiene mayor producción de sulfonas, en comparación con el $2\%V_2O_5/Nb_2O_5$, $4\%V_2O_5/Nb_2O_5$, $10\%V_2O_5/Nb_2O_5$ y $20\%V_2O_5/Nb_2O_5$ como se muestra en la fig. 4.16.

Para las pruebas de compuestos nitrogenados en la que se utilizó el indole se sabe que éstos pueden actuar como venenos o que se pueden oxidar ya que la naturaleza del indole es rica en electrones y por lo tanto puede oxidarse fácilmente y tal vez por este efecto entrar en una competencia por el O, por o que disminuye la actividad de los catalizadores como se muestra en la fig. 4.22 que muestra como cae la producción de sulfonas en el $2\%V_2O_5/Nb_2O_5$, $6\%V_2O_5/Nb_2O_5$ y $20\%V_2O_5/Nb_2O_5$.

4.5.2.3.- Efecto del disolvente

Las siguientes pruebas se realizaron con etanol (EtOH) como disolvente de extracción, mezcla reactiva; $2\%V_2O_5/Nb_2O_5$, y $6\%V_2O_5/Nb_2O_5$ como catalizadores.

La fig. 4.23, muestra la remoción total de azufre obtenida a $60^\circ C$ con EtOH como disolvente para $2\%V_2O_5/Nb_2O_5$, y $6\%V_2O_5/Nb_2O_5$. El DBT es el compuesto tiofénico más removido, entre un 70% y 80%. El orden con respecto a mayor remoción es el siguiente $4\text{-MeDBT} > DBT > BT > 4,6\text{-dMeDBT}$.

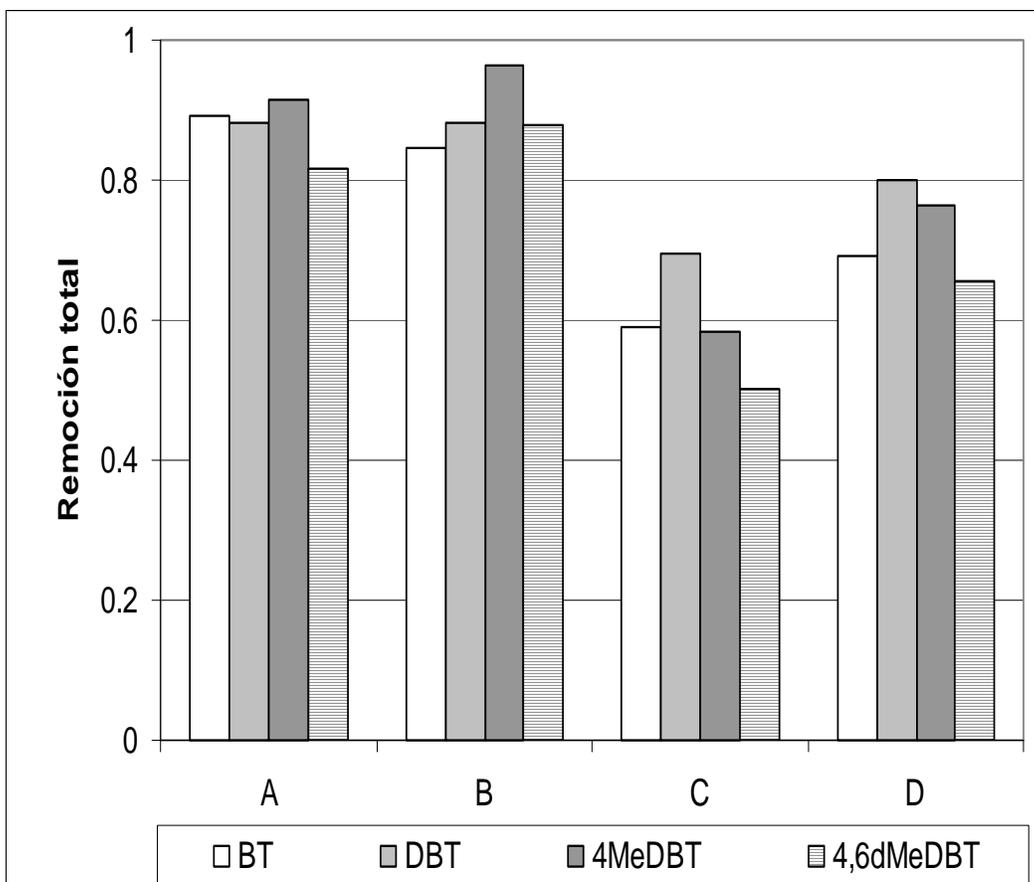


Fig.4.23.- Remoción total de compuestos tiofénicos utilizando (A) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, y (B) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, con acetonitrilo y (C) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, y (D) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, con EtOH todos con H₂O₂ como agente oxidante al t=60 min de reacción a 60 ° C.

Estos resultados muestran que la mayor remoción es obtenida con acetonitrilo.

La fig. 4.24, muestra la oxidación de los compuestos tiofénicos, con EtOH al tiempo 60 minutos de reacción a 60° C, con 2%V₂O₅/Nb₂O₅, y 6%V₂O₅/Nb₂O₅.

La desulfuración oxidativa para todos los catalizadores presenta el siguiente orden de reactividad BT > DBT > 4-MeDBT > 4,6-dMeDBT. De acuerdo con éstos resultados el mejor disolvente es el acetonitrilo ya que hay una mayor remoción de azufre y una mayor producción de sulfonas.

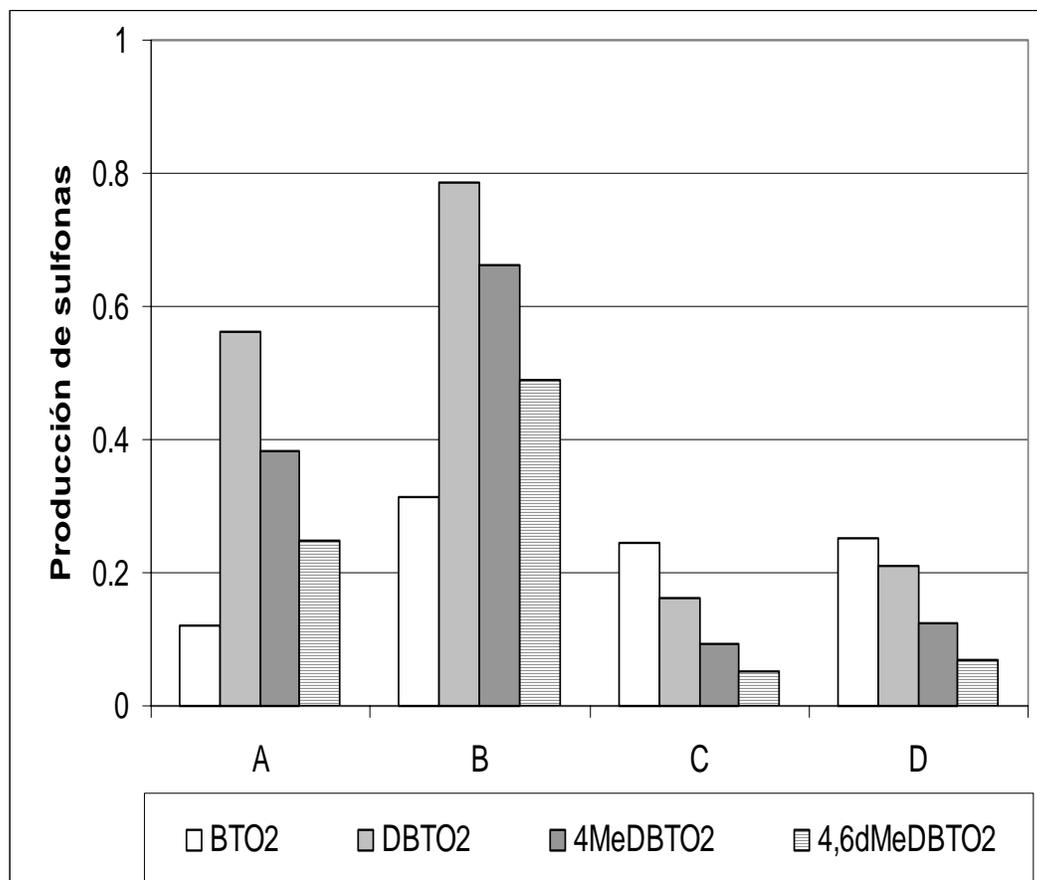


Fig.4.24.- Producción de sulfonas, utilizando (A) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, y (B) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, con acetrontrilo y (C) 2%V₂O₅/Nb₂O₅, y (D) 6%V₂O₅/Nb₂O₅, con EtOH, todos con H₂O₂ como agente oxidante al t=60 min de reacción a 60 ° C.

4.5.2.4.- Efecto de la cantidad de catalizador

En estas pruebas se utilizó como catalizador el 6%V₂O₅/Nb₂O₅ utilizando como cantidad 0.2 y 0.3 para comparar como cambiará la actividad a diferencia de 0.1g como esta descrito en la metodología de las pruebas de actividad.

La fig. 4.25 muestra la remoción total de azufre obtenida a 60° C con acetrontrilo como disolvente para el 6%V₂O₅/Nb₂O₅, con distinta cantidad de catalizador. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta figura nos muestra la obtención de remoción de compuestos sulfurados a los 60 minutos,

conversiones cercanas a 1. Para todos los casos el 4-MeDBT es el compuesto más removido a los 60 minutos entre 90%-97%. El orden con respecto a mayor remoción es el siguiente 4-MeDBT > DBT > BT y 4,6-dMeDBT, y de acuerdo con estos resultados se obtiene una mayor remoción de DBT con una mayor cantidad de catalizador y en los demás casos no hay mucha variación, por lo que no hay cambios considerables en la remoción total.

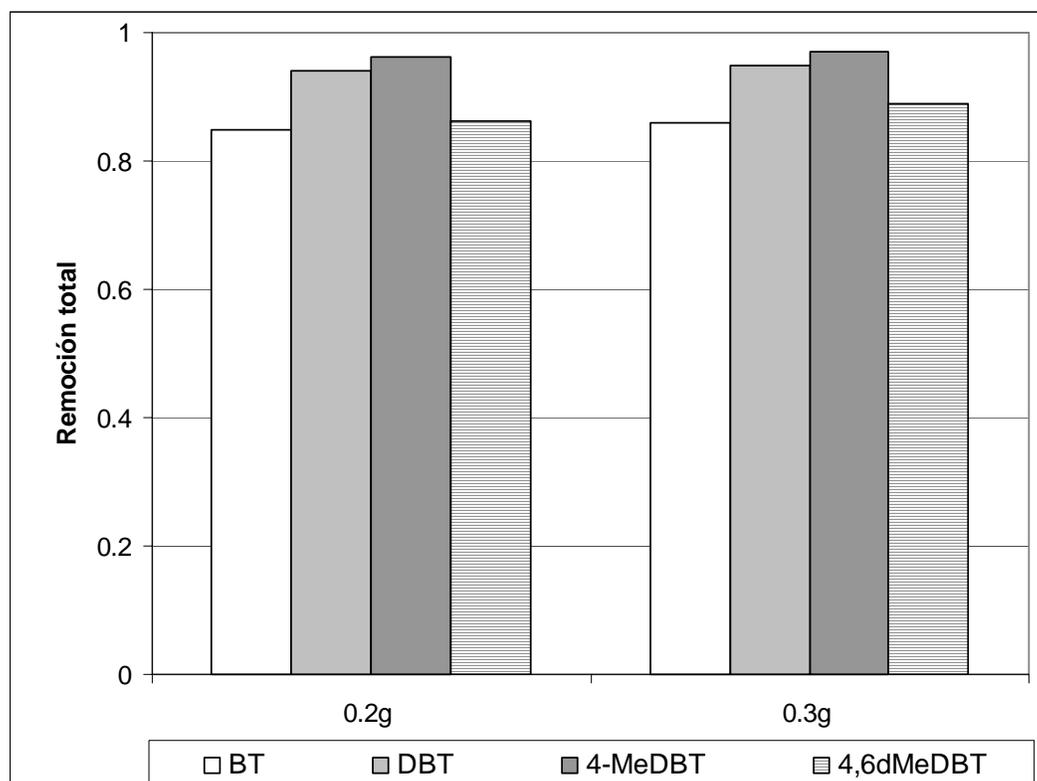


Fig.4.27 Remoción total de compuestos tiofénicos utilizando 6%V₂O₅/Nb₂O₅, con diferente cantidad de catalizador, con acetonitrilo y H₂O₂ como agente oxidante al t=60 min de reacción a 60 ° C.

La fig. 4.28 muestra la oxidación de los compuestos tiofénicos (BT, DBT, 4-MeDBT, 4,6-dMeDBT, con acetonitrilo al tiempo 60 minutos de reacción a 60° C, con 6%V₂O₅/Nb₂O₅ y diferente cantidad de catalizador.

La desulfuración oxidativa para todos los catalizadores/soportes presenta el siguiente orden de reactividad DBT > 4-MeDBT > 4,6-dMeBT > 4,6-dMeDBT,

donde se puede ver que aumenta la producción de sulfonas utilizando una mayor cantidad de catalizador.

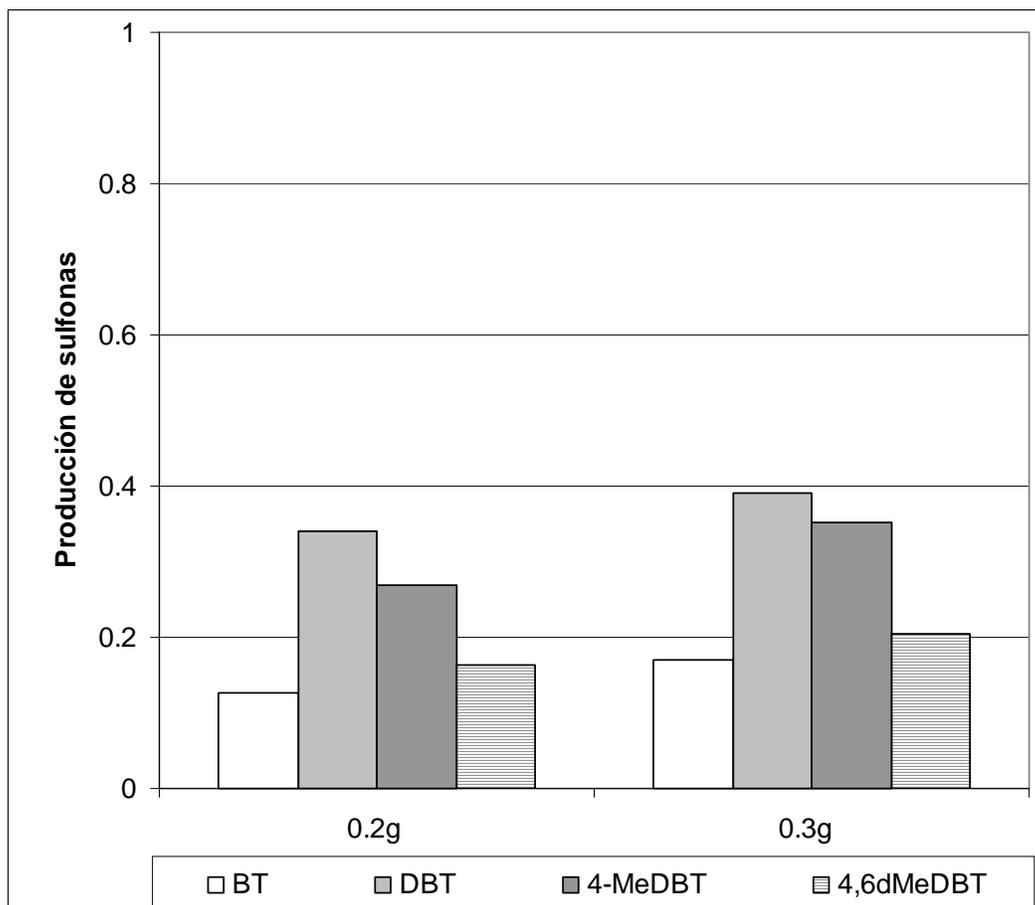


Fig.4.28.- Producción de sulfonas, utilizando 6%V₂O₅/Nb₂O₅, con diferente cantidad de catalizador, con acetonitrilo y H₂O₂ como agente oxidante al t=60 min de reacción y Temperatura 60° C.

4.5.2.5.- Pruebas de actividad con catalizadores de Nb₂O₅/TiO₂.

En la fig. 4.29 se muestra los resultados de 2%Nb₂O₅/TiO₂ y 8%Nb₂O₅/TiO₂, donde se observa la remoción total, que en comparación con los catalizadores de pentóxido de vanadio soportados en pentóxido de niobio con menores remociones,

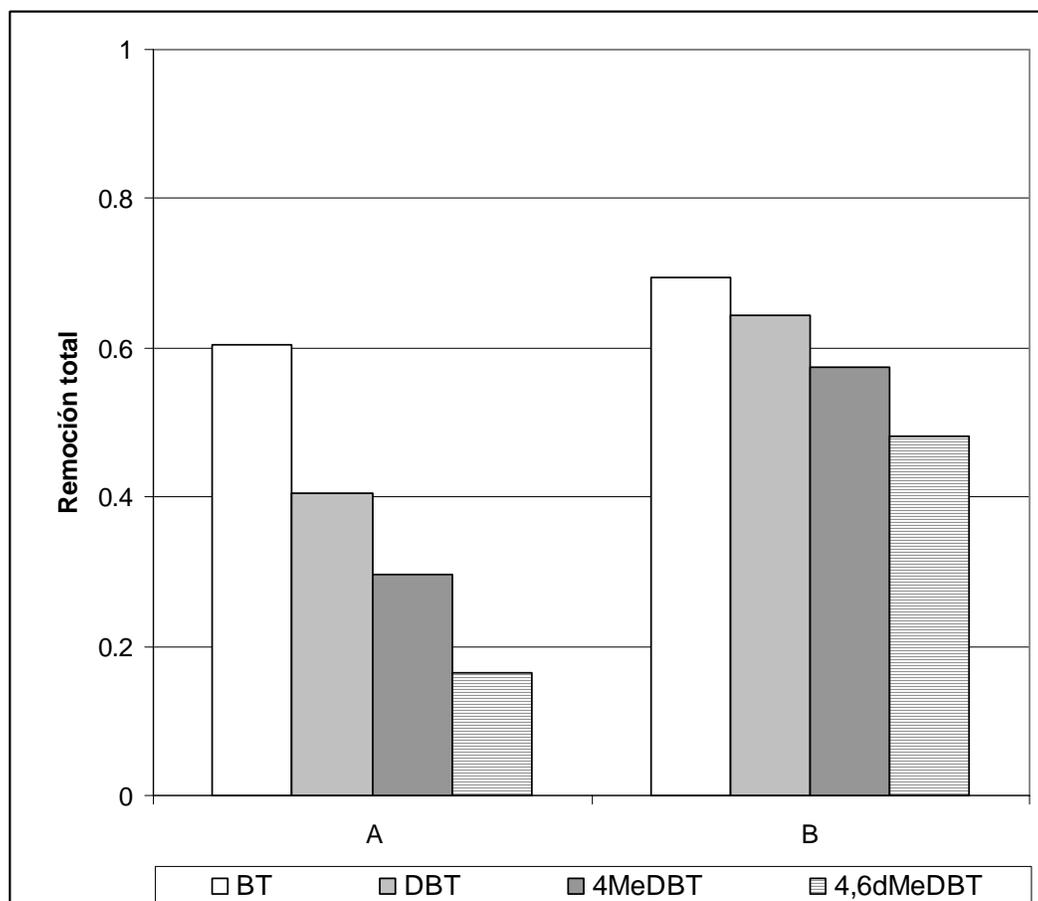


Fig.4.29.- Remoción total de compuestos tiofénicos utilizando (A) 2%Nb₂O₅/TiO₂, y (B) 8%Nb₂O₅/TiO₂, con acetonitrilo y TBHP como agente oxidante al t=60 min de reacción a 60 ° C.

La figura 4.30 muestra la oxidación de los compuestos tiofénicos (BT, DBT, 4-MeDBT, 4,6-dMeDBT, con 2%Nb₂O₅/TiO₂, y 48%Nb₂O₅/TiO₂, donde se puede observar la baja producción de sulfonas, además de una baja descomposición de oxidante y como se mencionó en la parte de descomposición de oxidante al obtener descomposiciones de TBHP bajas se obtendrán producciones de sulfonas bajas.

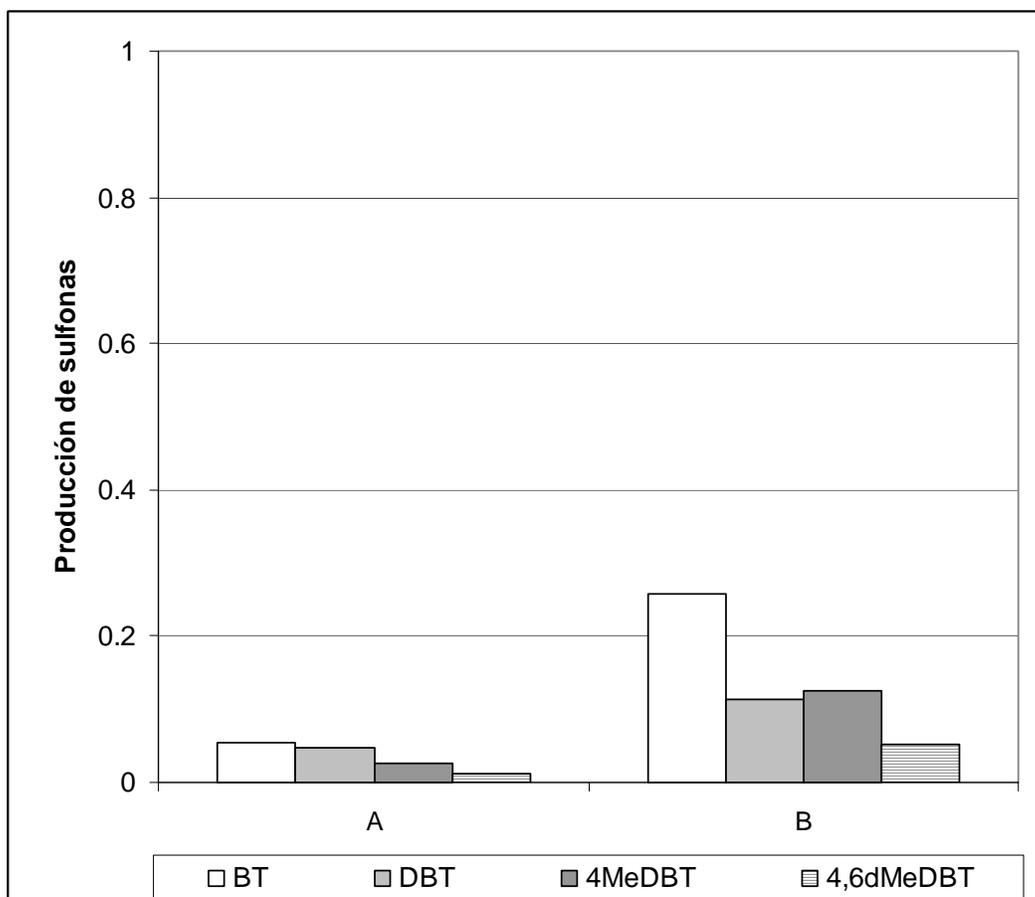


Fig.4.30.- Producción de sulfonas, utilizando 2% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, y 8% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, con acetonitrilo y TBHP como agente oxidante al $t=60$ min de reacción a 60°C .

Conclusiones

Con el método de “thermal spreading” se obtuvieron catalizadores con una buena dispersión de la fase activa. De acuerdo con las pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) se puede observar una buena dispersión de la fase activa, aún con una pequeña cantidad de pentóxido de vanadio.

Los catalizadores de pentóxido de vanadio soportados en pentóxido de niobio presentan isotermas de adsorción y desorción del tipo II, que son características de los adsorbentes macroporosos. El área específica de estos catalizadores no cambió significativamente con la incorporación del pentóxido de vanadio.

De las pruebas de difracción de rayos X se pudieron observar los picos característicos, tanto del pentóxido de vanadio como del pentóxido de niobio presentes en cada uno de los catalizadores.

En las pruebas de reducción a temperatura programada (TPR) el catalizador 6%V₂O₅/Nb₂O₅ se reduce a la temperatura menor, a una temperatura máxima de 570° C y se obtiene la mayor reducibilidad de V (96 %), lo cual nos indica el paso del estado de oxidación de V₂O₅ al V₂O₃. Este catalizador presentó la mayor actividad en oxidación de sulfonas, pero sólo con una remoción del 85-90%. Mientras que el catalizador con mayor remoción fue el 20%V₂O₅/Nb₂O₅, obteniéndose remociones alrededor del 95-99%.

Los catalizadores de V₂O₅ soportados en Nb₂O₅ presentan una mayor actividad que los de Nb₂O₅ soportados en TiO₂, esto se puede deber a una mayor capacidad para la descomposición de oxidante y por lo tanto, una mayor producción de sulfonas.

El orden de reactividad obtenido para todos los catalizadores fue: DBT > 4-MeDBT > 4,6-dMeDBT > BT. De acuerdo con resultados obtenidos para este proceso con catalizadores sólidos, por lo que no se observó un cambio en la reactividad de estas moléculas en la ODS.

Se obtuvieron mayores actividades con el acetonitrilo que con el etanol, como disolvente de extracción, esto puede ser debido a que el primero es un disolvente más polar.

La presencia de compuestos nitrogenados, en la mezcla modelo de diesel, causa una disminución en la producción de sulfonas así como en la remoción total de compuestos organoazufrados.

Estos resultados muestran la viabilidad del proceso para obtener combustibles con bajo contenido de S (ULSD, ultra low sulfur diesel). Si evaluamos el sistema de oxidación y extracción para un diesel con 500 ppm se pueden alcanzar niveles menores de 10 ppm de S, a condiciones no severas de operación y sin consumo de hidrógeno.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aida T., Yamamoto D., Iwata M. and Sakata K. "Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel", *Rev. Heteroatom Chem.* 22, 241- 256 (2000).
- Andersson F., Pirjamali M., Jaras S. G., Boutonnet-Kizling M., *Cat. Petr. Ref. & Petr. Ind.*, 2, 563 (1995).
- Babich I.V. and Moulijn J.A. "Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". *Fuel* 82, 607-631 (2003).
- Becerra J., Gómez H., Navarro J., and Cedeño L. "Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos con catalizadores soportados de V_2O_5 ". *Rev. de la Academ. de Cat.*, 6, 66-67 (2005).
- Bonde S.E., Gore W. and Dolbear G.E. "DMSO extraction of sulfones from selectively oxidized fuels", *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 44 2, 199-201 (1999).
- Cedeño L., Hernández E., Pedraza F. and Murrieta F. "Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst". *Catalysis Today* 107-108, 564-569 (2005).
- Cedeño L., Martínez E., Hernández F. "Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados". *Rev. Mex. de Ing. Química*, vol.4, 231-242 (2005).
- Collins F.M., Lucy A.R. and Sharp C. "Oxidative desulphurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117, 397-403 (1997).
- Corma A., Esteve P. and Martinez A. "Solvent effects during the oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide on Ti-Beta catalyst: the influence of the hydrophilicity-hydrophobicity of the zeolite". *J. of Catal.*, 161, 11-19 (1996).
- Chapados D., Gore W. L., Bonde S.E., Dolbear G., Skov E. "Desulfurization by selective oxidation and extraction of sulfur containing compounds to economically achieve ultra low proposed diesel fuel sulfur requirements", *Annual Meeting NPRA Paper No. AM-00-25* (2000).
- Dishman, K. L.; Doolina, K. L.; *Ind. Eng. Chem Res.*, 37, 4631 (1998)

- EPA: Environmental Protection Agency.(2000). Regulatory Announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements United States, December.
- Funakoshi I. and Aida T. European Patent 0565324A1. (1993), and US Patent 5,753,102. (1998).
- Gomez H., and Cedeño L. "Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels" International Journal of Chemical Reactor Engineering., vol. 3, A28 (2005). www.bepress.com/ijcre/vol3/A28
- Hirche C, "Achemamerica Primera Exposición Internacional y Congreso de Ingeniería Química, Protección Ambiental y Biotecnología", reporte de refinación N ° 3, 1-12 (2002) www.achemamerica.de
- Hulea V., Moreau P. "The solvent effect in the sulfoxidation of thioethers by hydrogen peroxide using Ti-containing zeolites as catalysts". J. Molec. Catal. A: Chem. 113, 499-505 (1996).
- Hulea, V., Fajula, F., Bousquet, J. "Mild oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves. A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels". J. of Catal., 198, 179-186 (2001).
- Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Qian E.W. and Kabe T. "Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process". Ap. Catal. 279, 279-287 (2005).
- Kozlov Y. N., Nizova G. V., Shulpin G. B. "Oxidations by the reagent O₂-H₂O₂-vanadium derivative-pyrazine-2-carboxylic acid. Part 14. Competitive oxidation of alkanes and acetonitrile (solvent)". J. Molec. Catal. A: Chem. 227, 247-253 (2005).
- Levy, R. E.; Rappas, A. S.; Nero, V. P.; Decanio, S. J. ; " Unipure's ASR-2 Diesel Desulfurization Process: A Novel, Cost-Effective Process for Ultra-lox Sulfur Diesel fuel", NPRA Annual Meeting, AM-01-10 (2001).
- Liotta F. J, Han Y. Z., "Production of Ultra-Low Sulfur Fuels by Selective Hydroperoxide Oxidation", NPRA Annual Meeting, AM-03-23 (2003).
- Lukevics E., Arsenyan P., Belyakov S., Popelis J. and Pudova O. "Cycloaddition Reactions of Nitrile Oxides to Silyl- and Germyl-Substituted Thiophene-1,1-dioxides", Organometallics, 18, 3187-3193 (1999).

- Marcus Y. "The Properties of Solvents". Wiley Series in Solution Chemistry Vol. 4 (1998).
- McFarlane R. and Hawkins R., ADOE/ARC/CANMET Upgrading Program 1994/95, 28 April (1995).
- Moreau P., Hulea V., Gomez S., Brunel D. and Di Renzo F. "Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites". Appl. Catal. A:Gral. 155, 253-263 (1997).
- Murata S., Murata K., Kidena K. and Nomura M. "A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes". Energy & Fuels 18, 116-121 (2004).
- NOM-086-SEMARNAT-2003, Norma Oficial Mexicana Contaminación atmosférica especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.
- Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T. and Kabe T. "Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction". Energy & Fuels 14, 1232-1239 (2000).
- Palomeque J., Clacens J.M. and Figueras F. "Oxidation of Dibenzothiophene by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Solid Bases", J of Catal, 211,
- Reichardt C. "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry". VCH, Weinheim (1990).
- Shiraishi, Y; Tachibana, K; Hirai, T. and Komasaawa, I. Photochemical Production of Biphenyls from Oxidized Sulfur Compounds Obtained by Oxidative Desulfurization of Light Oils. Energy & Fuels, 17, 95-100 (2003).
- Shiraishi Y. and Hirai T. "Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction", Energy & Fuels, 18, 37-40 (2004).
- Song C. "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", Catal. Today 86, 211-263 (2003).
- Struckul G. in: "Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant". Struckul G. (Ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).
- Te M., Fairbridge C., Ring Z. "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems", App. Catal. A: Gral. 219, 267-280 (2001).

- Todres Z. V. "Organic Ion Radicals, Chemistry and Applications" Marcel Dekker, Inc. (2003).
- Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A. and Kabe T. "Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide". *Ap. Catal. A: Gral.* 253, 91-99 (2003).
- Weckhuysen B.M. and Keller D.E. "Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis". *Catal. Today* 78, 25-46 (2003).
- Whitehurst D.D., Isoda T. and Mochida I. "Present state of the art ... challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds" *Adv. Catal.* 42, 345-471 (1998).
- Wiberg K.B., "The mechanisms of hydrogen peroxide reactions. I. The conversion of benzonitrile to benzamide", *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3961-3964 (1953).
- Zannikos F., Lois E. and Stournas S. "Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction", *Fuel Proc. Technol.* 42, 35-45 (1995).
- Ziolek M., "Niobium-containing catalysts- the state of the art"., *Catal. Today* 78, 47-64 (2003).

Apéndice A

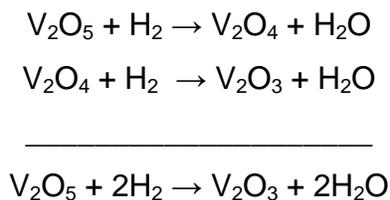
Cálculos de TPR

Los cálculos se ejemplifican con el 6%V₂O₅/Nb₂O₅, utilizando 0.25g de catalizador para las pruebas de TPR.

Contenido teórico:

$$(0.25g_{6\%V_2O_5/Nb_2O_5}) * (6\%/100\%) * (1mol_{V_2O_5}/181.882g) * (1000\text{ mmol}/1mol) = 82.47\text{ mmol}_{V_2O_5}$$

Por estequimetría tenemos:



$$82.47\text{ mmol}_{V_2O_5} (2\text{ mmol}_{H_2}) / (1\text{ mmol}_{V_2O_5}) = 165\text{ mmol}_{H_2}$$

$$82.47\text{ mmol}_{V_2O_5} = 165\text{ mmol}_{H_2}$$

Contenido real:

0.1g_{V₂O₅} = *2.18 mV ° C (*este valor se calculó con el área bajo la curva del termograma de puro V₂O₅).

$$(0.1g_{V_2O_5}) * (98\%/100\%) * (1mol_{V_2O_5}/181.882g) * (1000\text{ mmol}/1mol) = 0.54\text{ mmol}_{V_2O_5}$$

Por estequimetría tenemos:

$$0.54\text{ mmol}_{V_2O_5} (2\text{ mmol}_{H_2}) / (1\text{ mmol}_{V_2O_5}) = 1.077\text{ mmol}_{H_2}$$

$$0.54 \text{ mmol V}_2\text{O}_5 = 1.077 \text{ mmol H}_2$$

1.077 mmol H₂ = *2.18 mV ° C (*este valor se calculó con el área bajo la curva del termograma de puro V₂O₅)

Con el área bajo la curva del catalizador en este caso 6%V₂O₅/Nb₂O₅, se calcula:

$$(0.32 \text{ mV } ^\circ \text{ C})(1.077 \text{ mmol H}_2 / 2.18 \text{ mV } ^\circ \text{ C}) = 0.158 \text{ mmol H}_2 \text{ real}$$

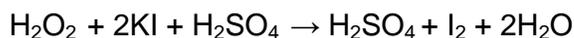
$$\% \text{ reducibilidad} = (0.158 \text{ mmol H}_2 \text{ real} / 0.165 \text{ mmol H}_2 \text{ teo}) * 100 = 96.25\%$$

Apéndice B

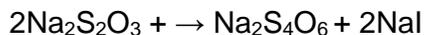
Yodometría

Cuando se utiliza el peróxido de hidrógeno como agente oxidante y se requiere determinar la cantidad de éste presente durante la reacción se utiliza un método indirecto de yodometría.

Este método se llama indirecto debido a que primero se hace reaccionar el agua oxigenada con yoduro de potasio, en ácido sulfúrico (pH = 0).



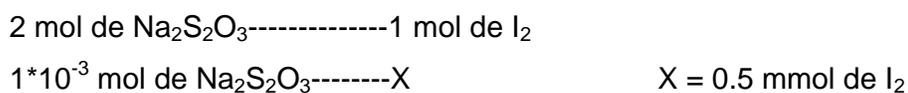
Posteriormente el yodo formado se hace reaccionar con tiosulfato de sodio de la siguiente manera:



Titulación de Peróxido de Hidrógeno

Primero se necesita conocer la muestra que se va a tomar del reactor, para que el volumen gastado de titulante no sea mayor de 10 mL. De la reacción 2 tenemos que se necesita dos moles de tiosulfato por cada mol de yodo y como sabemos la concentración del titulante, podemos calcular el número de moles que necesitamos muestrear.

Moles de tiosulfato = Concentración * Volumen = (0.1 mol/L)(0.01 L) = 1 mmol tiosulfato.



Observando la reacción 1 claramente se observa que por cada mol de H_2O_2 que reacciona, se obtiene 1 mol de I_2 , y de aquí nos basaremos para hacer el cálculo.

Tenemos ahora la cantidad de mmol, calculamos los mL de la muestra. La densidad del agua oxigenada es 1.11 g/mL y su pureza es del 30%. En esta parte es donde entra la cantidad inicial de peróxido de hidrógeno que se adiciona. Supongo que se agrega 1 mL entonces se tendrían que calcular la milimoles presentes de H_2O_2 en toda la reacción.

$$(1.11 \text{ g/ml}) \cdot (1 \text{ mL}) = 1.11 \text{ g}$$

$$(1.11 \text{ g}) \cdot (30\%/100\%) = 0.333 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2 \cdot (1 \text{ mol}/34 \text{ g}) = 9.7941 \text{ mmol}$$

En toda la solución se tienen 9.7941 mmol de H_2O_2 . El peróxido de hidrógeno se incorpora a la fase acetonitrilo, por lo que si tenemos 30 mL de acetonitrilo +1 mL de H_2O_2 el total son 31 mL. Entonces necesitamos conocer que cantidad de esos 31 mL se necesitan tomar para utilizar por mucho 10 mL de titulante.

$$(31 \text{ mL Mezcla}/9.79 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2) \cdot (0.5 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2) = 1.6 \text{ mL}$$

Ya que tenemos el tamaño de la muestra se procede a hacer la titulación.

Se necesita lo siguiente:

*ácido sulfúrico diluido (1:20)

*yoduro de potasio

*molibdato de amonio al 20% como catalizador de reacción.

*Indicador de Almidón.

*El titulante tiosulfato de sodio previamente valorado.

El procedimiento que se sigue durante la técnica es el siguiente:

1.-Ya que se tiene la muestra se agregan 15 mL de H_2SO_4 diluido (1:20).

2.-Se agrega 0.1g de yoduro de potasio (KI) disueltos en 2.5 mL de agua y dos a tres gotas de molibdato de amonio al 20%.

3.-Finalmente el yodo es titulado con la solución de tiosulfato y cuando se obtenga un color amarillo pálido, se agrega el almidón y se continúa hasta que la solución este transparente.

NOTA: Los dos primeros puntos se tienen que hacer casi inmediatamente después de tomar la muestra para evitar descomposición del agua oxigenada.

Como sabemos por cada mol de tiosulfato que reacciona se tiene 0.5 mol de yodo y este es equivalente a las moles de peróxido de hidrógeno, podemos hacer fácilmente los cálculos.

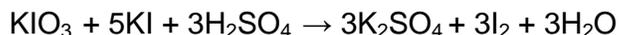
Titulación de la solución de tiosulfato de sodio

Se prepara disolviendo 25g de tiosulfato de sodio completando el volumen a 1 L. es recomendable que esta solución se haga con agua hervida para eliminar el gas carbónico, y que se agregue una pequeña cantidad de carbonato de sodio anhidro*(0.1 g/L). esta solución se descompone rápidamente si esta expuesta a la luz, por lo que se recomienda a usar frascos oscuros para su almacenaje.

El indicador que se emplea en este método es el engrudo de almidón. Este se prepara de la siguiente manera: se pesan 0.1g de almidón y se agrega poco agua hasta formar una pasta homogénea la cual se diluye con 50ml de agua hirviendo, se deja en ebullición por 3 ó 4 minutos más y se deja enfriar.

Para titular esta solución se utilizará yodato y yoduro de potasio.

El yodato y el yoduro de potasio reaccionan en solución sulfúrica, según la ecuación:



El yodo se titular con la solución de tiosulfato cuya concentración es la que se busca. Para preparar la solución de yodato, se pesan con la mayor exactitud 0.3567g de yodato de potasio puro y secado a 100-110° C, se disuelven en agua y el volumen se completa a 100 mL en un matraz aforado. De esta

solución se miden con una pipeta 25 mL y se ponen en un matraz Erlenmeyer, adicionando 1g aprox. de yoduro de potasio, y después de disuelto, se acidula con 3 mL de solución de ácido sulfúrico diluido (1:10). El yodo se titula con la solución de tiosulfato de sodio, cuando la solución adquiriera un color amarillo pálido, se diluye con 200 mL de agua, se agregan 2 mL de solución de almidón, la mezcla tomará de un color azul rey, y se continúa titulando hasta que queda completamente transparente.

Es recomendable repetir la titulación 2 veces más y comprobar que el volumen gastado de titulante es casi el mismo.

La concentración del yodato de potasio se obtiene:

$$(0.3564\text{g KIO}_3/100\text{ mL}) \cdot (1\text{ mol}/214\text{g}) \cdot (1000\text{ mmol}/1\text{ mol}) = 0.01665\text{ mmol/mL} = 0.01665\text{M}.$$

En 25 mL se tienen 0.41625 mmol de yodato de potasio, y como se ve en la estequiometría de la reacción 3, se pueden obtener 1.24875 mmol de I_2 . Si observamos la reacción 2, se tiene que 2 mol de tiosulfato de sodio, reaccionan con 1 mol de yodo.

$$\begin{array}{l} 2\text{ mol de } \text{---} \text{---} 1\text{ mol de } \text{I}_2 \\ X \text{ ---} \text{---} \text{---} 1.24 \cdot 10^{-3}\text{ mol de } \text{I}_2 \end{array}$$

Esto resulta en $2.48 \cdot 10^{-3}$ mol. Los cuales están presentes en el volumen gastado de tiosulfato. Por lo que el valor se divide por los mililitros gastados. Los valores que se obtienen normalmente están entre 24.6 y 25 mL lo que da concentraciones de la solución de tiosulfato de 0.1M y 0.992M.

Apéndice C

Permanganometría

Indicadores Redox

Un indicador redox es un compuesto que cambia de color cuando se pasa de su forma oxidada a su forma reducida. Como otros tipos de indicadores químicos, el indicador en una de sus formas predominará sobre el otro cuando su concentración sea 10 veces mayor.

El permanganato es un reactivo común que se utiliza en lugar del ión dicromato o del ión cérico. Disuelto como la sal de potasio constituye una solución que es un poderoso oxidante y, a la vez su propio indicador. Su inestabilidad durante el almacenamiento requiere frecuentes valoraciones, y su preparación debe de ir seguida de un reposo prolongado para permitir la sedimentación del MnO_2 o filtración para separar los sólidos suspendidos. El permanganato es un compuesto sujeto a muchas reacciones secundarias. Una de estas es la descomposición del propio ión permanganato. La solución de permanganato puede valorarse con hierro puro, y utilizarse exactamente igual que el dicromato para valorar, con la ventaja de que no precisa de indicador. El permanganato de potasio (KMnO_4) es un agente oxidante de intenso color violeta. La mayoría de los agentes oxidantes pueden utilizarse como agentes titulantes. Sin embargo casi todos los agentes reductores al reaccionar con el oxígeno no son tan adecuados para dicho propósito. De acuerdo al medio en donde se desarrolle la reacción redox el KMnO_4 dará origen a las siguientes reacciones:



violeta

incolore



violeta

castaño



violeta

(manganato verde)

Observación: En soluciones ácidas el permanganato actúa como auto indicador. El KMnO_4 no es un patrón primario ya que siempre contiene trazas de MnO_2 : además el agua destilada contiene impurezas orgánicas como para reducir el MnO_4^- disuelto a MnO_2 .

Valoración de TBHP

Se realizará una valoración indirecta para obtener el consumo de TBHP en cada muestra tomada.

Para valorar el TBHP se parte de las siguientes semireacciones:



Esto significa que hay que tener una cantidad de Fe^{2+} y agregarle el TBHP de tal forma que quede hierro en exceso para valorarlo con el permanganato de potasio.

Pruebas de Actividad

Al momento de la experimentación para las pruebas de actividad se deben de colocar 30 mL de la mezcla reactiva, 30 mL de disolvente (acetonitrilo), esperar que el sistema llegue a 60° C, entonces se procederá a colocar en el reactor 0.1g del catalizador correspondiente y como agente oxidante 1.4 mL de TBHP. La toma de muestras será a los tiempos 3, 10, 20, 30, 60 min respectivamente.

Preparación de soluciones

Nota: todas las soluciones son preparadas en medio ácido (H_2SO_4 diluido 1:20).

Solución de Sal de Mohr (sulfato ferroso $7\text{H}_2\text{O}$ granular $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, PM: 278.02g/mol, Pureza: 99.3%), es una sal usada en química analítica como sustancia patrón de oxidometría.

Pesar aproximadamente 7.3407g de la sal de Mohr y disolverla en 100 mL de solución ácida en un matraz aforado. La solución tendrá un color azuloso. La concentración de la solución es de 0.2622M.

Solución de permanganato de potasio (KMnO_4 , PM: 158.04g/mol, Pureza: 99.5%)

Pesar 0.9g de sal de KMnO_4 y llevar a un matraz de 100 mL y aforar con solución ácida. La solución tendrá un color morado. La concentración de la solución es de 0.05666M.

Valoración de la solución de Hierro

Colocar en un matraz volumétrico de 10 mL de la solución de Fe^{2+} y agregarle 0.5 mL de la fase acetonitrilo de la muestra de 2 mL tomada del reactor de la corrida correspondiente.

Llenar una bureta con la solución de permanganato (0.05666M) y valorar el exceso de hierro. La solución irá cambiando de un color transparente a un color violeta que es donde se indica el punto de equivalencia.

Nota: los valores de las concentraciones de cada reactivo están calculados para tener un gasto de 10 mL de valorante como máximo.

Apéndice D

Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales de un sólido son: el área específica, volumen de poro y distribución de volumen de poro. Estos parámetros pueden ser determinados mediante la técnica de fisisorción de N₂ a 77 K y aplicando la ecuación de BET para calcular el área.

La IUPAC clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño:

- Microporos: poros en el intervalo de 0.3 a 2 nm.
- Mesoporos: poros en el intervalo de 2 a 50 nm.
- Macroporos: poros mayores a 50 nm.

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

- Poros cerrados.
- Poros abiertos: que se clasifican en:
 - Poros discontinuos.
 - Poros continuos.
 - Poros cilíndricos.
 - Poros de entrada angosta.
 - Poros con forma de rendija.

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

Isotermas de adsorción

Se dice que ocurre fisisorción si el calor liberado es del orden de 10 kcal/mol. La adsorción química se lleva a cabo en sitios activos y en una monocapa. El calor liberado en este proceso se encuentra en el intervalo de 30 a 100 kcal/mol.

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

Isoterma tipo I

Característica de adsorbentes microporosos, la isoterma de adsorción es hiperbólica, alcanzando un valor constante asintótico a una relación P/P_0 relativa igual a 1. La explicación de este comportamiento es que la adsorción está restringida a una capa superficial del espesor de una molécula.

Isoterma tipo II y III

Son observadas en adsorbentes macroporosos. En el tipo II la curva de adsorción tiene la forma de S y aumenta hasta infinito cuando la relación P/P_0 se acerca a la unidad. La explicación de este comportamiento es la formación de una capa multimolecular de espesor definido.

En el tipo III la curvatura de la isoterma de adsorción es convexa hacia el lado de las abscisas. La segunda derivada de la curva es positiva. La cantidad de gas adsorbido aumenta sin límite cuando su saturación relativa se acerca a la

unidad. En este caso es posible una capa molecular infinita, como en el tipo II. La curvatura convexa puede explicarse porque los calores de adsorción de la primera capa se hacen menores que el calor de condensación normal debido a la interacción que tiene lugar en la primera capa, son poco frecuentes.

Isoterma tipo IV y V

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

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

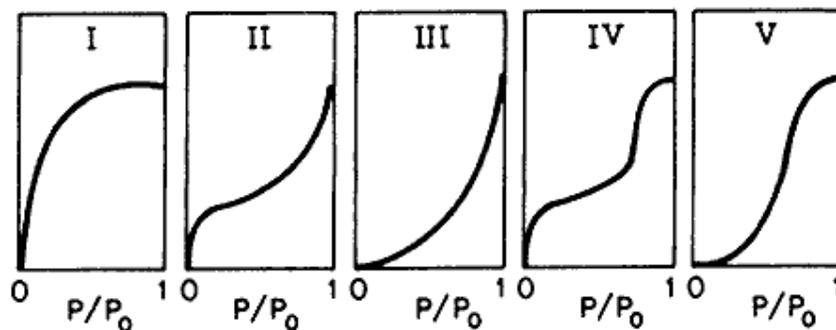


Figura A.1.- Tipos de isotermas de adsorción física.

Área superficial

La teoría de BET describe la adsorción física en multicapas no porosas.

El tratamiento físico y matemático de esta hipótesis nos lleva a la siguiente ecuación:

$$W = (W_m c (P/P_0)) \frac{1 - (n+1)(P/P_0)^n + n(P/P_0)^{n+1}}{(1-P/P_0)1 - (P/P_0) + c(P/P_0)(1 - (P/P_0)^n)} \dots(1)$$

Donde:

W = masa de gas adsorbido a la presión P_0 .

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

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

c = constante que varía con las interacciones adsorbente-adsorbato. Es proporcional al calor diferencial de adsorción. E_1 y al calor de licuefacción E_L por la relación $c = e^{(E_1 - E_L/RT)}$.

Cuando el número de capas adsorbidas es muy grande, el valor P/P_0 es siempre menor a 1, entonces la ecuación (1) se transforma:

$$W = (W_m c (P/P_0)) / ((1 - P/P_0)(1 - (P/P_0) + c(P/P_0))) \dots(2)$$

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

Arreglando la ecuación 2:

$$1/(W((P/P_0) - 1)) = 1/(W_m c) + (c - 1)P / (W_m c P_0) \dots(3)$$

La ecuación 3 representa una línea recta para contra P/P_0 , donde para la mayoría de los sólidos, utilizando N_2 como adsorbato, está restringida a una región de adsorción en la isoterma generalmente en el intervalo de presión

relativa de 0.05 a 0.3, llamándose a esta región BET. Realizando una regresión lineal sobre este intervalo se puede calcular la superficie total de sólido mediante la siguiente relación:

$$S_t = W_m c N A_{cs} / M \quad \dots(4)$$

Donde:

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

A_{cs} = área seccional de la molécula de adsorbato (16.2 Å para N₂ a 77K).

M = peso molecular de adsorbato.

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

Volumen de poro

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

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

Donde

P_a y T son la presión ambiente y la temperatura respectivamente

V_m es el volumen molar del adsorbato líquido ($34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para N₂).

Tamaño de poro

A medida que se continúa con el experimento de adsorción de N₂ a temperaturas bajas hasta llegar a presiones más altas se presenta una adsorción en capas múltiples, hasta que se llena completamente el poro de adsorbato. Esto resultará finalmente en una condensación capilar, puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño capilar se hace más pequeño, dicha condensación se presentará primero en los poros más pequeños y será más completa cuando la totalidad de la región de espacios vacíos esté llena de nitrógeno, lo cual sucede conforme la presión relativa tiende a la unidad. Si la presión se reduce en una cantidad pequeña se evaporará un poco del nitrógeno del menisco formado en los extremos de los poros más grande. Los poros que queden vacíos serán aquellos en los que la presión de vapor del nitrógeno sea mayor a la presión seleccionada.

La ecuación Kelvin proporciona la relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie y no está presente en la condensación capilar, se corrige la ecuación de Kelvin respecto a las capas adsorbidas. Con esta relación, el radio de poro queda expresado en función de la relación de presión por medio de la ecuación de Kelvin.

$$\alpha \delta = -2\sigma V_1 \cos\theta / RT \ln(P/P_0) \quad \dots(6)$$

Donde:

V_1 = volumen molar de líquido condensado.

α = tensión superficial

Θ = ángulo de contacto entre la superficie y el condensado.

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

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

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

$$\alpha - \bar{\delta} = 9.52[\log(P_0 / P)]^{-1} \dots(8)$$

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

Apéndice E

Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se remonta a los experimentos de Bragg y de Scherrer sobre estructuras cristalinas. La difracción de rayos X es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X y los cristales.

El fundamento del método radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos o iones constituyentes y que las distancias interplanares entre los mismos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica.

Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda

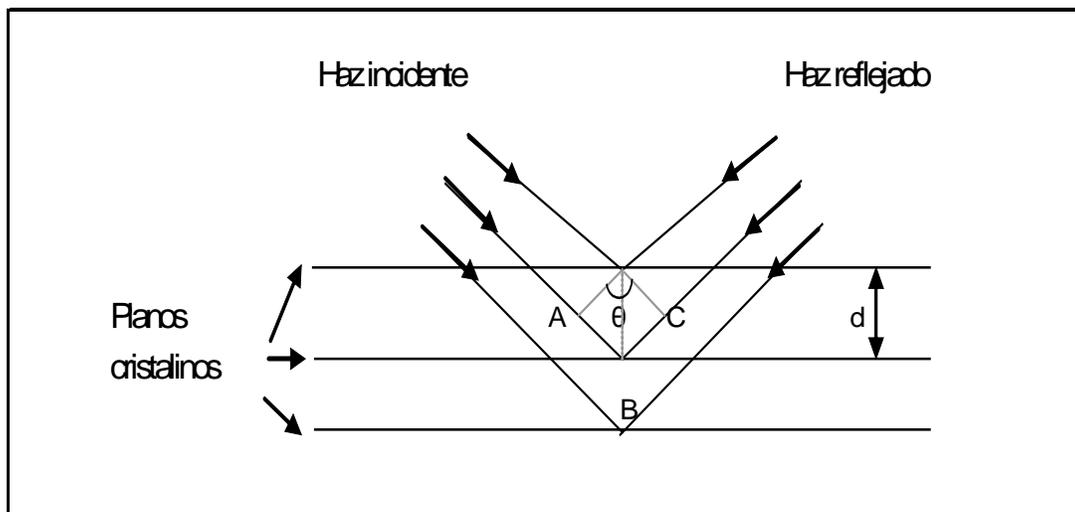


Fig. D.1.- Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalinos.

De acuerdo a la figura D.1 tenemos:

$$AB = d \sin \theta$$

$$ABC = 2d \sin \theta$$

Y para que haya concordancia de fase entre los rayos reflejados.

$$2d \sin \theta = n\lambda \text{ (ley de Bragg)}$$

d es la distancia interplanar y n es un número entero y representa el orden de difracción.

Para encontrar los distintos ángulos de incidencia en que la radiación reflejada está en fase se va girando lentamente el cristal. Registrada la radiación en un placa o película fotográfica, se obtendrá el espectro o diagrama de difracción, caracterizado por un conjunto de arcos o de círculos concéntricos oscuros conocidos como Lauegrama o diagrama de Laue.

Para obtener diagramas con claridad es necesario que la muestra esté finamente pulverizada y que los cristales estén orientados al azar.

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la molécula; es un fenómeno molecular, a diferencia de la emisión de rayos X, que es un fenómeno exclusivamente atómico.