



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO



PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO CATALÍTICO DEL SISTEMA V Y Mo  
SOPORTADO EN ALÚMINA PARA LA  
DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS  
ORGANOAZUFRADOS DEL DIESEL”

**T E S I S**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA  
ING. QUÍMICA/CATÁLISIS E INGENIERÍA DE  
REACCIONES

P R E S E N T A :

**I. Q. JOSÉ SANTOS BECERRA HERNÁNDEZ**

**Asesor: Dr. Luis Cedeño Caero**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

---

---

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Nancy Martín Guaregua.

Secretario: Dr. Luis Cedeño Caero

Vocal: Dr. Pedro Roquero Tejeda.

1<sup>er</sup> Suplente: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre.

2<sup>do</sup> Suplente: Dra. Julia Aguilar Pliego

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Unidad de Investigación en Catálisis.  
Departamento de Ingeniería Química.  
Facultad de Química, UNAM.  
Ciudad Universitaria, 04510, México, D. F.

**TUTOR DE TESIS:**  
Dr. Luis Cedeño Caero

\_\_\_\_\_  
Firma

**ALUMNO:**  
I. Q. José Santos Becerra Hernández.

\_\_\_\_\_  
Firma

---

---

---

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a mis padres, J. Santos y Juana, por su gran amor y ejemplo de fortaleza, por el apoyo incondicionado que siempre me han brindado, por motivarme a llegar hasta aquí y porque los quiero.

A mis hermanos: María de los Ángeles, Leticia, Martha, José S., Jorge y Juan Carlos por su apoyo, cariño, porque sé que siempre cuento con ellos y porque los quiero.

A la familia Villa Hernández porque me abrieron las puertas de su hogar.

Al Dr. Luis Cedeño por su importante contribución como director de esta tesis.

A los miembros del jurado: Dra. Nancy Martín G., Dra. Aída Gutiérrez A., Dra. Julia Aguilar P., Dr. Pedro Roquero T. y Dr. Luis Cedeño C., quienes a pesar de sus múltiples ocupaciones accedieron a la revisión del presente trabajo y cuyas observaciones mejoraron la calidad de esta tesis.

A mis amigos: Hilda, Jorge, Mario, José Felipe, Araceli, Mónica, Erick, Anny, Fabiola, Israel, Paola y María por su valiosa amistad y los buenos momentos que vivimos juntos.

A mis compañeros de laboratorios: Ana Alejandra, Gabriela, Argelia, Pablo, Roberto, Erick, Juan Carlos, Rodolfo y Cesar por los buenos momentos compartidos.

Agradezco a la Dra. Aída Gutiérrez A. por su colaboración en el análisis de espectroscopia Raman. Al Dr. Roberto Ysaac Sato Berrú (CCADET) por la apoyo en las pruebas por espectroscopia Raman. A la Q. I. Cecilia Salcedo L. por la realización de las pruebas de DRX de polvos. Al I. Q. Iván Puente L. por la caracterización por SEM-EDX. Al Dr. Rogelio C. por su apoyo en las pruebas texturales.

Finalmente agradezco las becas del CONACYT y DGP-UNAM y el apoyo financiero de DGAPA-UNAM para la realización del proyecto IN 100406-2.

---

# CONTENIDO

<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	3
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>GENERALIDADES</b>	
1.1.- El problema de la contaminación atmosférica	5
1.2.- Fuentes de producción de diesel	6
1.3.- Tendencias de las especificaciones de azufre en diesel	8
1.4.- Procesos de hidrotratamiento convencional	9
1.5.- Alternativas para la reducción de azufre en diesel	13
1.5.1.- Desulfuración por extracción	13
1.5.2.- Desulfuración por adsorbentes	14
1.5.3.- BIODESULFURACIÓN	15
1.5.4.- Cambio en el punto de ebullición por alquilación	16
1.6.- Desulfuración oxidativa	17
1.7.- Objetivos	27
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
2.1.- Preparación de catalizadores	29
2.2.- Caracterización de catalizadores	31
2.2.1.- Microanálisis por SEM-EDX	31
2.2.2.- Determinación de propiedades texturales	31
2.2.3.- Difracción de Rayos X (DRX)	32
2.2.4.- Espectroscopia Raman	32
2.2.5.- Reducción a temperatura programada (TPR)	32
2.3.- Evaluación de la actividad catalítica	33

<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	37
3.1.- Resultados de la caracterización de catalizadores	37
3.1.1.- Microanálisis por SEM-EDX	38
3.1.2.- Propiedades texturales	40
3.1.2.1.- Isotermas de adsorción-desorción	40
3.1.2.2.- Distribución de tamaño de poro	41
3.1.2.3.- Área específica, diámetro y volumen de poro	43
3.1.3.- Difracción de Rayos-X	44
3.1.4.- Espectroscopia Raman	46
3.1.5.- Reducción a temperatura programada	50
3.2.- Resultados de actividad catalítica.	53
3.2.1.- Remoción total	53
3.2.2.- Producción de sulfonas	56
3.2.3.- Descomposición del agente oxidante	60
3.2.4.- Prueba de actividad en varios ciclos	62
3.2.5.- Efecto de la etapa de extracción en la ODS (E4-O)	64
<b>CONCLUSIONES</b>	67
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	70
<b>Apéndice A:</b> Resumen de resultados de TPR	75
<b>Apéndice B:</b> Trabajos publicados relacionados con la tesis	76

---

---

## RESUMEN

En la actualidad las regulaciones ambientales son cada vez más estrictas en cuanto al contenido de azufre en el diesel por lo cual, se están desarrollando tecnologías alternas para su desulfuración. El proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) enfrenta serios problemas para cumplir con las nuevas regulaciones debido al tipo y cantidad de compuestos poliaromáticos de azufre como el DBT y los DBT alquil substituidos.

El proceso de Desulfuración Oxidativa (ODS) representa una alternativa viable para la desulfuración profunda del diesel, y complementario al proceso HDS. Este tipo de desulfuración presenta grandes ventajas, dado que opera a condiciones suaves de temperatura y presión, y no requiere del consumo de  $H_2$ . El proceso ODS consiste esencialmente en la oxidación de los compuestos organoazufrados a sulfonas en presencia de algún oxidante y un catalizador apropiado. Las sulfonas son compuestos con una alta polaridad las cuales son fáciles de remover por destilación o extracción. Debido a esto, la selección del catalizador juega un papel primordial en el proceso.

En el presente trabajo se prepararon dos series de catalizadores de V y/o Mo soportados en  $Al_2O_3$ . Se evaluaron en pruebas de ODS de un diesel modelo integrado por 2-MT, 2,5-DMT, BT, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT disuelto en hexadecano. La ODS se llevó a cabo en un reactor batch isotérmico ( $60^\circ C$ ), a presión atmosférica y utilizando  $H_2O_2$  como oxidante.

Los resultados muestran que los catalizadores presentan una buena dispersión del V y Mo sobre la alúmina, formando especies cristalinas predominantes ( $V_2O_5$  y  $MoO_3$ ), y con una mayor interacción entre los metales y el soporte y no entre ellos.

Los catalizadores de V presentaron los mejores resultados de actividad (remoción total del 99 % para el DBT rendimiento del 91 % de DBT-sulfona), mientras que los catalizadores a base de Mo mostraron resultados de actividad muy bajos. La tendencia de reactividad de los compuestos azufrados es la

siguiente: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT, tendencia mostrada en todos los sistemas catalíticos.

En la ODS con V/Mo/Al-S1 en presencia de tertbutil hidroperóxido es factible la reutilización de los catalizadores, dado que podría presentarse una reactivación, ya que se obtienen mejores resultados para un 2do y 3er ciclo.

Bajo las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo, la combinación de V y Mo para la reacción de oxidación de compuestos organoazufrados no muestra indicios de algún efecto sinérgico. El vanadio podría ser el único que participa en la reacción oxidativa, debido a su facilidad para activar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y formar alguna especie oxidante.



**ABSTRACT**

Ongoing environmental regulations regarding sulfur content in diesel fuels are becoming stricter. In response, new alternative technologies for its desulfurization are being developed. Conventional hydrodesulfurization process (HDS) is facing serious problems to meet the new regulations due to the type and quantity of polyaromatic-sulfur compounds such as DBT and alkyl-substituted DBT.

Oxidative desulfurization process (ODS) represents a feasible alternative for deep desulfurization of diesel as a complementary process of HDS. This type of desulfurization has some interesting advantages, since it operates at mild temperature and pressure conditions, and it does not consume hydrogen. ODS consists essentially in the oxidation of the sulfur compounds to sulfones in presence of an oxidant and the appropriate catalyst. The produced sulfones are highly polar compounds, which can be easily removed by distillation or extraction. According to this, catalyst selection plays a very important role in the process.

During this work two catalysts series of V and/or Mo on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were prepared. Their activities were tested a model diesel consisting in 2-MT, 2,5-DMT, BT, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT dissolved in hexadecane. ODS was carried out in an isothermal ( $60^\circ\text{C}$ ) batch reactor at atmospheric pressure and using  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant.

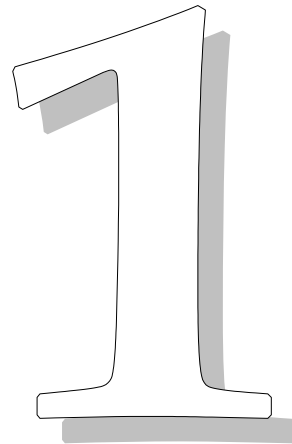
Results show that these catalysts have well dispersed V and Mo over  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , forming crystalline species predominantly ( $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$ ), and with a better interaction between the oxides and the support and not among them.

V based catalysts showed the best activity (total removal of 99 % of DBT and a yield of 91 % de DBT sulfone), while Mo based catalysts showed very low activity. The reactivity trend of the S-compounds was the following: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT, the same trend was observed with all the catalytic systems.

During ODS, with  $V_2O_5/MoO_3/Al_2O_3$  and tertbutyl hydroperoxide as oxidant, catalyst reuse is feasible, since better results were obtained in a second and third cycle, which suggests that a reactivation might be possible.

In reaction conditions used in this work, the combination of V and Mo for the sulfur compounds oxidation does not seem to have any synergetic effect. Vanadia catalysts could be the only one catalyzing the oxidation, due to its capacity to activate  $H_2O_2$  and form the oxidant species.

# Capítulo



## GENERALIDADES

Dentro de este capítulo se plantea la problemática y antecedentes que justifican el presente trabajo.

En esta sección se incluye una revisión bibliográfica sobre la importancia del estudio de los procesos en la eliminación del azufre de las corrientes de proceso, los métodos convencionales para llevarlo a cabo y las nuevas alternativas como la desulfuración oxidativa, método en estudio. Finalmente se presentan los objetivos de esta tesis.

### 1.1.- El problema de la contaminación atmosférica

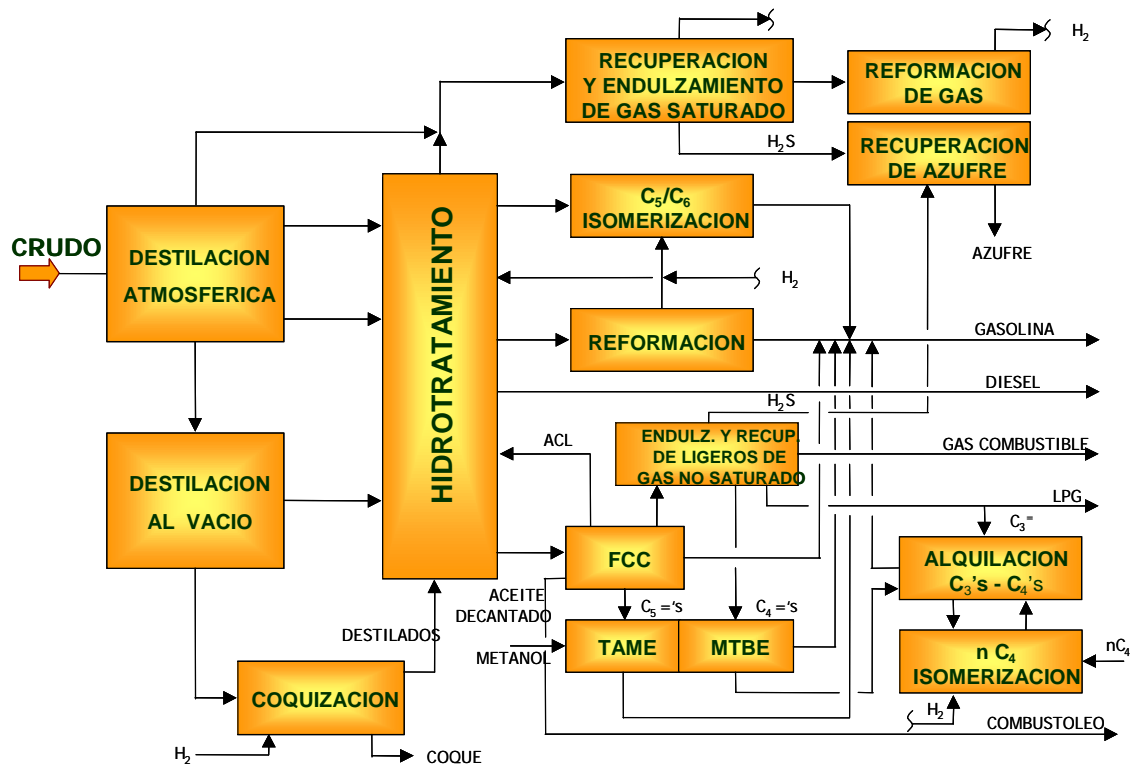
La contaminación ambiental es en la actualidad una de las grandes problemáticas y preocupaciones de la sociedad. La degradación de la atmósfera esta asociada principalmente a cuatro contaminantes: el monóxido de carbono, los óxidos de

nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), el ozono y los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ). Los dos últimos contaminantes son considerados como peligrosos: por ejemplo, los  $\text{SO}_x$  son causantes de la lluvia ácida. En particular, los compuestos organozufrados son indeseables en los combustibles líquidos, ya que su presencia está asociada con la corrosión de equipos, así como del envenenamiento de catalizadores que son utilizados en la conversión catalítica de gases de efluente. Las emisiones de azufre a la atmósfera contribuyen a la generación de lluvia ácida, ozono y smog.

La gasolina, el diesel y el combustible empleado en la industria abarcan del 75 al 85% del total de los productos de las refinerías [Babich *y col.*, 2003]. Por lo cual, el uso indiscriminado de combustibles fósiles como fuente de energía, trae como consecuencia que los contaminantes antes mencionados lleguen a la atmósfera. Si bien, para eliminar las emisiones de  $\text{NO}_x$  y CO de los gases de combustión se emplean los convertidores catalíticos de tres vías, en el caso de los  $\text{SO}_x$ , solo se tiene la opción de la reducción del contenido de S en la especificación de los combustibles. Por lo tanto, la problemática se trasfiere a los productores y debe ser resuelta en las etapas de refinación y tratamiento de los diferentes cortes del petróleo.

## **1.2.- Fuentes de producción de diesel**

El diesel es un hidrocarburo constituido por moléculas de 15 a 18 átomos de carbono con un rango de temperatura de 250 - 375°C. El *pool* del diesel (Figura 1.1) esta integrado por las corrientes de proceso derivadas de la destilación atmosférica del petróleo crudo, del aceite cíclico ligero procedente de las unidades FCC, del diesel de hidrocraqueo y de las coquisadoras. El diesel de FCC y decoquisado contienen arriba del 2.5 % en peso de azufre, un bajo índice de cetano (20), elevada densidad y alto contenido de aromáticos y poliaromáticos (80-90%).



**Figura 1.1.** Diagrama simplificado de una refinería y los principales procesos que contribuyen al “pool” del diesel.

La calidad del diesel se determina por medio del índice de cetano, que es la medida de la calidad de ignición y capacidad antidetonante del diesel. Éste es indicativo del grado de eficiencia de la combustión en el motor, de forma tal que se produzca la máxima cantidad de energía aprovechable. Otro parámetro importante es el contenido de azufre, su efecto se manifiesta en el desgaste de la máquina y la contaminación atmosférica ya mencionada. En un futuro se prevé el procesamiento de crudos más pesados, lo cual implica una mayor concentración y complejidad de las moléculas de azufre. Por su alto contenido de azufre, distribuido en moléculas consideradas como refractarias, el diesel para ser desulfurado, requiere de condiciones severas de temperatura y presión, y además, de catalizadores más activos.

### 1.3.- Tendencias de las especificaciones de azufre en diesel

Debido a la problemática ocasionada por las emisiones de los contaminantes antes mencionados, las normas ambientales que regulan las emisiones de estos gases son cada vez más estrictas. En el ámbito internacional se plantea la posibilidad de restringir al máximo las emisiones, por ejemplo, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EUA, en diciembre del año 2000, discutió y revisó los requerimientos para el contenido de azufre en diesel, proponiendo un contenido menor a 15 ppm para junio del año 2006 [Song, 2003]. Similares requerimientos se están implementando en Canadá (10 ppm para el 2006), así como en el Unión Europea y otros países alrededor del mundo [Babich y col., 2003]. El gobierno de Alemania ha ordenado una reducción a menos de 10 ppm, dando incentivos fiscales para promover la inversión en los proyectos de mejora del diesel.

En nuestro país, desde 1986 PEMEX Refinación ha venido trabajando en mejorar la calidad del diesel, reduciendo gradualmente los niveles de azufre, hasta llegar en la actualidad a un contenido máximo de 500 ppm para el diesel desulfurado. El 23 abril del 2003 se planteó la modificación de la norma NOM-086-ECOL-1994, donde se estableció que el diesel (PEMEX diesel) contenga un máximo de 300 ppm de S en el 2006 y de 15 ppm para el 2008 [NOM-086, 2003].

Como consecuencia de dichas propuestas, las refinerías están abocando sus esfuerzos en cambiar las configuraciones en sus procesos de hidrosulfuración catalítica (HDS), algunas de las mejoras que se proponen son: incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrógeno más puro, operar a una mayor temperatura y presión, mejorar la distribución de flujos 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 que sean muy elevados [Levy y col., 2001]. Por lo antes mencionado, es necesario investigar tecnologías alternas que permitan la obtención de diesel con menos de 15 ppm de S, minimizando tanto los costos de operación como la inversión.

Entre los nuevos procesos que se han propuesto, resalta la desulfuración oxidativa (ODS), este proceso relativamente nuevo ha sido de interés para dar solución a la necesidad de producir combustibles libres de azufre [Babich *y col.*, 2003]. El proceso ODS consiste esencialmente en convertir por oxidación los compuestos organoazufrados del tipo tiofénicos y dibenzotiofénicos a sus correspondientes sulfonas, las cuales son moléculas con propiedades químicas y físicas diferentes a las moléculas del combustible, por lo tanto, son fáciles de remover por operaciones de separación como destilación, extracción con disolventes, adsorción y descomposición [Otsuki *y col.*, 2000; Te *y col.*, 2001; Wang *y col.*, 2003; Murata *y col.*, 2004]. En comparación con la HDS catalítica convencional, la ODS puede ser considerada como una alternativa viable para una desulfuración profunda, dado que ésta se lleva a cabo a condiciones suaves de operación: temperatura menor a 70°C y presión atmosférica [Wang *y col.*, 2003].

En la siguiente sección se presentan los antecedentes de este trabajo, donde se hace una revisión de los principales procesos de desulfuración y las tecnologías alternas para disminuir el contenido de azufre en combustibles como el diesel, como el caso de la ODS.

#### **1.4.- Procesos de hidrotreatmento convencional**

Los procesos utilizados en las refinerías para la eliminación de azufre de los cortes de petróleo son los llamados procesos de hidrotreatmento catalítico (HDT). Dicho proceso tiene gran importancia en los procesos de refinación del petróleo y su demanda crece con el procesamiento de cortes cada vez más pesados. Son varias las clases de reacciones que ocurren simultáneamente en el HDT: la HDS que consiste en la eliminación del azufre contenido en compuestos organoazufrados en forma de H<sub>2</sub>S a altas temperaturas y alta presión parcial de hidrógeno; hidrogenitrogenación (HDN) que es la eliminación de nitrógeno de las estructuras

de los compuestos nitrogenados en forma de  $\text{NH}_3$ ; hidrodemetalización (HDM) que a diferencia de la HDS y la HDN, los metales se depositan como sulfuros insolubles sobre la superficie del catalizador; hidrodeoxigenación (HDO) que es la eliminación del oxígeno de las moléculas oxigenadas como el fenol; e hidrogenación (HYD) en la cual se saturan los compuestos con dobles ligaduras o compuestos aromáticos. El HDT y la combinación del mismo con otros procesos químicos permiten mantener las especificaciones del combustible, como son el índice de cetano, contenido de aromáticos, nitrógeno total y azufre total, entre otras.

En el HDT se utiliza catalizadores formulados por sulfuros de molibdeno o tungsteno, promovidos por níquel o cobalto, soportados comúnmente sobre alúmina en su fase cristalográfica gamma. El nivel de desulfuración, actividad y selectividad depende del catalizador utilizado, las condiciones de reacción, la naturaleza y concentración de los compuestos de azufre presentes en la corriente a tratar y del diseño del reactor y del proceso.

La calidad de los combustibles esta relacionada con la cantidad y tipo de compuestos que los integran, es decir, para una gasolina con alto número de octano se requiere la presencia de moléculas ramificadas, olefinas y aromáticos alquilados. En el caso del diesel (índice de cetano) se prefieren compuestos no ramificados y saturados. Por lo tanto, la HYD se debe evitar en el HDT de las gasolinas, hasta cierto punto; pero debe favorecerse para el diesel.

Como ya se mencionó, cada tipo de combustible esta constituido por moléculas diferentes, de igual forma, las moléculas orgánicas que contienen átomos azufre son distintas para cada uno de los combustibles y su reactividad varía ampliamente dependiendo de su estructura y densidad electrónica. Las fracciones de bajo punto de ebullición contienen principalmente compuestos organoazufrados alifáticos, entre ellos mercaptanos, sulfuros y bisulfuros, los cuales, son muy reactivos en procesos de HDT convencional y son fácilmente removidos. Mientras que, las fracciones de mayor punto de ebullición contienen



predominantemente compuestos de azufre con anillos tiofénicos como: tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados, los cuales son más difíciles de convertir [Babich *y col.*, 2003; Song, 2003].

En varias investigaciones [Kabe *y col.*, 1992, Ma *y col.*, 1994, Gates *y col.*, 1997] se ha demostrado que los compuestos organoazufrados, que permanecen en el diesel con niveles de azufre menores a 500 ppm, son los dibenzotiofénicos substituidos en las posiciones 4 y 6. Su orden de reactividad en HDS es: DBT > 4-metil-DBT > 4,6-dimetil-DBT [Song, 2003]. Por consiguiente, para reducir el contenido de azufre a 15 ppm, mediante HDS convencional, sería necesario incrementar la presión y temperatura, además de requerir de catalizadores más activos.

La principal problemática que enfrenta la HDS para alcanzar los niveles de azufre requeridos, esta relacionada con el uso de hidrógeno a elevadas presiones para favorecer la estabilidad del catalizador. Otra problemática de la HDS está relacionada con el tipo y cantidad de compuestos organoazufrados a eliminar, los cuales presentan impedimento estérico y su reactividad con catalizadores es muy baja [Song, 2003], lo cual origina que los costos de operación se incrementen.

Las nuevas tecnologías desarrolladas para lograr la desulfuración profunda del diesel, están enfocadas en modificar las formulaciones de los catalizadores de HDS, diseño de nuevos reactores, en el rediseño de los procesos y en el desarrollo de nuevos sistemas de procesamiento. Los mejores resultados que se han logrado obtener, es con aquellos procesos que combinan el diseño avanzado de los equipos de reacción y el uso de un catalizador adecuado [Babich *y col.*, 2003; Song, 2003].

El mecanismo de reacción en la HDS de los compuestos tiofénicos procede por dos rutas diferentes: la hidrogenación del anillo bencénico para posteriormente remover el azufre; y la hidrogenólisis, la cual consiste en la eliminación directa del átomo de azufre rompiendo el enlace carbono-azufre [Kabe *y col.*, 1999]. Debido a esto, las nuevas formulaciones de catalizadores se enfocan en: aumentar la capacidad de hidrogenación de los catalizadores y en incrementar su acidez para

inducir la isomerización de los grupos metilo. Dentro de las nuevas formulaciones de los catalizadores está el utilizar diferentes soportes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , HY, MCM-41), el incrementar las cargas de los metales activos, modificar los métodos de preparación usando aditivos ó promotores adicionales, así como añadir otros metales base ó incorporando metales nobles, como Pt, Pd, Ru, etc. [Song, 2003].

Con respecto a los nuevos diseños de los procesos y reactores, estos consisten en la adición de un segundo reactor. Si se remueven el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{NH}_3$  de los gases de salida del primer reactor, entonces, se puede mejorar el desempeño del segundo reactor. También se han diseñado reactores con dos o tres camas catalíticas a flujo concurrente y contra corriente. El diseño concurrente presenta una desventaja con respecto a los perfiles de concentración del  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , ya que la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  al final del reactor es muy alta y esto es un factor que inhibe la desulfuración de los compuestos organoazufrados considerados como refractarios. Una solución para esto es el diseño de reactores con flujos a contra corriente. Pero, esta opción presenta la dificultad de la presencia de puntos calientes en el reactor [Babich *y col.*, 2003; Song, 2003].

Otra opción para producir diesel con bajo contenido de azufre es incrementar la severidad del proceso de hidrotratamiento, pero esto a su vez genera reacciones secundarias indeseables que darían un producto de baja calidad, es decir, con un índice de cetano bajo [Song, 2003].

Los procesos de HDS en sus diversas aplicaciones permitirían producir diesel con las especificaciones requeridas, pero con altos costos de capital y de operación. Adicionalmente, la incertidumbre de las especificaciones del producto final en variables como el contenido de aromáticos, número de octano, etc., enfatizarán la necesidad de disponer de soluciones flexibles para cumplir con las especificaciones futuras de los combustibles con una inversión mínima.

## **1.5.- Alternativas para la desulfuración del diesel.**

Conforme ha cambiado la normatividad ambiental en cuanto al contenido de azufre de los combustibles y tomando en cuenta las dificultades que enfrenta el HDT, se han desarrollado alternativas para la desulfuración de combustibles que se han ido fortaleciendo. La principal característica de estas alternativas es la ausencia de hidrógeno en el proceso. Entre las alternativas que más sobresalen están la separación por extracción ó adsorción, el cambio en el punto de ebullición de los compuestos organoazufrados y la descomposición vía oxidación selectiva.

### **1.5.1.- Desulfuración por extracción**

La desulfuración por extracción esta basada en el hecho de que los compuestos organoazufrados son más soluble en un disolvente apropiado que en el hidrocarburo. Los compuestos organoazufrados son transferidos del hidrocarburo al disolvente y subsecuentemente la mezcla hidrocarburo y disolvente es introducida a un separador. El disolvente es recuperado por destilación para ser reciclado. Lo atractivo de este método es que opera a temperatura y presión bajas y que el proceso no cambia la estructura química de los componentes del combustible. La eficiencia del proceso está limitada por la solubilidad de los compuestos organoazufrados en el disolvente [Babich *y col.*, 2003].

Este proceso es particularmente efectivo en la reducción de azufre que se encuentra como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, tiofenos, y azufre elemental, por lo que su aplicación es limitada para cortes pesados. La literatura no reporta los niveles de azufre removido, además de que es un proceso diseñado para la desulfuración de gasolina de FCC [Forte, 1996].

### 1.5.2.- Desulfuración por adsorbentes

Este proceso está cimentado en la capacidad de algunos sólidos para adsorber compuestos organoazufrados presentes en las corrientes de refinería. Con base en los mecanismos de interacción de los compuestos de azufre con el sólido (adsorbente), la desulfuración por adsorción se puede dividir en dos grupos: desulfuración adsorbente y desulfuración por adsorción reactiva. La primera se basa en la adsorción física de los compuestos organoazufrados en la superficie del sólido. El adsorbente es lavado con un disolvente para su regeneración, dando como resultado una corriente con una alta concentración de compuestos organoazufrados. La adsorción reactiva aprovecha la interacción química de los compuestos organoazufrados y el adsorbente. El azufre se fija comúnmente como sulfuro, y el hidrocarburo libre de azufre es liberado en la corriente de combustible purificada. La regeneración del adsorbente gastado da como resultado la eliminación de azufre en forma de  $H_2S$ ,  $S$  o  $SO_x$ , dependiendo del proceso aplicado. La eficiencia del proceso depende de las propiedades del adsorbente: capacidad de adsorción, selectividad, durabilidad y regeneración [Babich *y col.*, 2003].

Los materiales adsorbentes son una alternativa novedosa, los cuales funcionan como tamices capaces de adsorber compuestos orgánicos con azufre. Durante la remoción, estos adsorbentes eventualmente llegan a saturarse de azufre lo que origina que su capacidad para remover el azufre de una corriente sea reducida, por lo cual están sujetos a un proceso de regeneración. Algunos materiales utilizados como adsorbentes son: carbón activado, zeolitas, catalizadores de CoMo soportado y sílice-alúmina [Savage, *y col.*, 1995], óxidos metálicos máscicos o soportados ( $ZnO$ ,  $MoO_3$ ,  $NiO$ ,  $Co_3O_4$  y  $MnO$ ) y complejos de metales de transición soportados en materiales porosos, zeolitas, óxidos metálicos, carbón activado, entre otros [Babich, *y col.*, 2003].

Phillips Petroleum Company [Khare, *y col.*, 2000] utilizó la adsorción reactiva para desarrollar la tecnología S Zorb para remover el azufre de las

gasolinas y diesel. El proceso consiste en poner en contacto al diesel y el adsorbente en un reactor de lecho fluidizado a una temperatura entre los 340-410°C y a una presión entre 2 -20 bar, y en presencia de H<sub>2</sub>. En este proceso, el átomo de azufre es removido de la molécula y retenido por el adsorbente. El hidrocarburo es regresado al producto final sin cambios estructurales. El adsorbente gastado se retira del reactor continuamente y se envía a la sección de regeneración, donde el azufre es separado y el SO<sub>2</sub> generado es enviado a la planta de azufre.

Con la finalidad de utilizar los procesos existentes de HDS, Song *y col.* [2003] plantearon la opción de combinar la adsorción selectiva y la HDS. La corriente rica en compuestos organoazufrados originada en la adsorción se desulfura por HDS convencional. Esta combinación de procesos resulta ser más eficiente, debido a la alta concentración de azufre en la corriente y a las velocidades de reacción más altas debidas a la ausencia de compuestos aromáticos, los cuales son inhibidores de la HDS.

### **1.5.3.- Biodesulfuración**

Este proceso se basa en una serie de reacciones catalizadas por enzimas [Monticello, 1998]. Se han identificado varios biocatalizadores microbianos que son capaces de biotransformar los compuestos organoazufrados e inclusive remover selectivamente el azufre de compuestos heterocíclicos como el DBT [McFarland, 1999]. Esta línea de investigación ésta siendo desarrollada por Energy BioSystems Corp., la cual consiste básicamente en el uso de microorganismos biológicos para desulfurar hidrocarburos como las naftas. Éste proceso consiste en mezclar la corriente de proceso con las bacterias contenidas en un medio acuoso, sosa cáustica y nutrientes para la bacteria. Las enzimas en la bacteria en un primer paso oxidan

los átomos de azufre y posteriormente disocian algunos enlaces carbono-azufre. El azufre sale del proceso en forma de hidroxifenil-bencen sulfonato, el cual puede ser usado comercialmente para producir surfactantes [Monticello, 1998].

Esta tecnología actualmente se encuentra en estudios básicos y para considerar la biodesulfuración como una alternativa económicamente viable, es necesario mejorar la actividad de los biocatalizadores, alcanzar cinéticas más rápidas, eliminar las limitaciones de transferencia de masa, encontrar microorganismos resistentes a la temperatura y disolvente, y ampliar la especificidad del sustrato para atacar un mayor rango de compuestos heterocíclicos. La biodesulfuración debe ser vista como una tecnología complementaria para remover compuestos refractarios de azufre y no como de reemplazo [McFarland, 1999; Monticello, 1998].

#### **1.5.4. Cambios en el punto de ebullición por alquilación**

Este proceso consiste en aumentar la temperatura de ebullición de los compuestos organoazufrados por medio de la reacción de alquilación de los compuestos tiofénicos, para posteriormente ser removidos por destilación y concentrados en las fracciones pesadas de las corrientes de refinería, quedando la fracción ligera libre de éstos compuestos. La alquilación de los compuestos tiofénicos se obtiene haciéndolos reaccionar con olefinas presentes en la misma corriente, en presencia de catalizadores como  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{SbCl}_5$  soportados. La fracción pesada puede integrarse al *pool* del diesel y ser desulfurado por HDT convencional [Babich y col., 2003].

## 1.6.- Desulfuración oxidativa

Con base en lo anteriormente discutido, recientemente se han propuesto algunos procesos alternos a la HDS de diesel, entre los cuales se encuentra el de oxidación y separación selectiva (desulfuración oxidativa, ODS) de compuestos organoazufrados como un proceso de postratamiento a la HDS. Este proceso esencialmente consiste en convertir por oxidación los compuestos organoazufrados (tiofénicos, benzotiofénicos o dibenzotiofénicos) a sus correspondientes sulfonas, las cuales tienen propiedades fisicoquímicas considerablemente diferentes a las de sus precursores. Las sulfonas siendo solubles en compuestos polares se pueden remover fácilmente por operaciones de separación convencionales como: adsorción, extracción, destilación [Ishihara *y col.*, 2005; Murata *y col.*, 2004; Otsuki *y col.*, 2000; Te *y col.*, 2001].

El proceso ODS presenta grandes ventajas técnicas y económicas sobre el proceso convencional de HDS profunda, dado que, la ODS se realiza a temperatura ambiente, presión atmosférica y no requiere del consumo de hidrógeno. Otra ventaja podría ser la facilidad de oxidar los compuestos considerados como refractarios (alquil-dibenzotiofénicos) en HDS a sus correspondientes sulfonas [Otsuki *y col.*, 2000]. Lo que hace a la ODS una alternativa viable en la producción de diesel con bajo contenido de azufre. La ODS puede ser aplicada como parte de la estrategia en la reconfiguración de unidades HDS, en la construcción de nuevas unidades HDS o como un medio para reducir los costos de operación en unidades que han sido reconfiguradas [Gosling, 2004].

La oxidación de los organoazufrados se puede lograr por diferentes caminos, entre los cuales se encuentra la utilización de varios agentes oxidantes como: óxidos de nitrógeno, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, ozono, *terbutil*-hidroperóxido, oxígeno, aire, perácidos, peróxidos orgánicos, etc., siendo el peróxido de hidrógeno el más común en presencia de ácido fórmico [Otsuki *y col.*, 2000; Te *y col.*, 2001]. Esta reacción (Figura 1.2) puede ser catalizada por metales de





extracción, es posible alcanzar una desulfurización hasta del 90% de gas oil, utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y ácido acético como catalizador, y las propiedades del combustible tratado por este esquema no se ven afectadas.

Los compuestos dibenzotiofénicos (DBTs), considerados como refractarios en HDS, presentan una alta reactividad en la desulfuración oxidativa. Otsuki *y col.* [2000] calcularon la densidad electrónica en el átomo de azufre de diversos DBTs y realizaron la oxidación de los mismos utilizando ácido fórmico y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Estos autores reportaron que los dibenzotiofenos alquilados en las posiciones 4 y 6, son altamente reactivos en la reacción de oxidación debido a su alta densidad electrónica en el átomo de azufre. Las constantes aparentes de rapidez de reacción observadas en este estudio disminuyeron en el siguiente orden: metil fenil sulfuro > tiofenol > difenil sulfuro > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT. Por lo tanto, la constante de rapidez de reacción aumenta cuando la densidad electrónica del átomo de azufre se incrementa.

En estudios realizados por Shiraishi *y col.* [2004] sobre la desulfuración oxidativa en un sistema ácido acético y peróxido de hidrógeno, se observó que los compuestos poliaromáticos de azufre, con al menos un anillo nafténico adyacente al anillo tiofénico, tienen mayor densidad electrónica que los dibenzotiofénicos y se oxidan con mayor facilidad.

Con la finalidad de probar otros oxidantes menos peligrosos que el peróxido de hidrógeno, Murata *y col.*, [2004] utilizaron oxígeno molecular como agente oxidante. Hicieron reaccionar aldehídos (n-octanal) en presencia de sales de metales de transición (acetato de cobalto II) con el oxígeno molecular para producir un peroxiácido, el cual, posteriormente oxidaría a los DBTs. Estos compuestos son removidos por adsorción o extracción, logrando altos niveles de remoción.

El sistema catalítico utilizado en la ODS juega un papel muy importante en las tendencias de reactividad de los DBTs presentes en el diesel. Te *y col.* [2001] realizaron estudios sobre la reactividad de los DBTs utilizando el sistema catalítico

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y polioxometalatos, y observaron que los DBTs presentan una actividad similar a la de HDS. El átomo de tungsteno en esta especie de polioxometalato forma una estructura muy rígida, por lo cual, si el DBT interacciona con esta especie mediante el átomo de azufre para formar un estado de transición (oxidación directa u oxigenación catalítica), es probable que los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 del DBT impongan un impedimento estérico a la interacción. Por lo cual, los autores sugieren que el tamaño molecular del catalizador juega un papel importante en la reactividad de los DBTs, dado que, la especie activa puede presentar también un impedimento estérico. Sin embargo, se considera que estos compuestos pueden ser efectivamente removidos por ODS incrementando la temperatura ó tiempo de reacción.

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

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

Una de las ventajas del proceso ODS son los bajos costos de operación, y con el objeto de hacer más rentable el proceso, se han realizado estudios para la oxidación de moléculas modelo de azufre, utilizando catalizadores heterogéneos. Hulea *y col.*, [2001] y Moreau *y col.*, [1997] realizaron estudios de oxidación

empleando catalizadores a base de Ti-zeolitas y peróxido de hidrógeno como agente oxidante, no obstante, los resultados obtenidos muestran que este tipo de catalizadores podría ser considerados como una opción, pero enfrentan problemas en cuanto a restricciones en el tamaño de las moléculas a oxidar y además, la inhibición de los sitios activos por la presencia de agua.

En los estudios realizados por Hulea *y col.* [2001] sobre ODS en sistemas de dos (S-L) y tres fases (S-L-L) en presencia de acetonitrilo, metanol, etanol o terbutanol como disolvente, muestran que los disolventes tienen efectos importantes, los cuales se manifiestan en los rendimientos, la formación de subproductos y la cinética de reacción; aunque, estos efectos son altamente dependiente del tipo de catalizador y de la naturaleza del sustrato. Por otra parte, la reactividad de los DBTs es atribuida al carácter nucleofílico del átomo de azufre y al tamaño en la molécula. El mayor rendimiento obtenido con acetonitrilo respecto a los otros disolventes utilizados, puede ser relacionado con el carácter hidrofílico o hidrofóbico o con las propiedades ácidas del catalizador, ya que las zeolitas Ti-beta contienen grupos hidróxilo con carácter ácido e hidrofílico [Van der Waal *y col.*, 1994]. El efecto favorable del acetonitrilo en las reacciones de oxidación sobre estos catalizadores, se puede relacionar con el envenenamiento de sitios ácidos con moléculas básicas del disolvente o por la posible formación de ácido peroxycarboximídico. Los disolventes próticos (ROH), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el agua (como producto de reacción) son fuertemente adsorbidos por este material y la concentración del sustrato en el catalizador es baja, lo que impide la actividad catalítica. Debido al carácter hidrofóbico de zeolita TS-1, se obtienen buenos resultados con disolventes próticos pequeños como el metanol.

En los estudios de Hulea *y col.* [2001] se encontró que el acetonitrilo es el mejor disolvente para el proceso ODS. Sin embargo, en estudios similares realizados por Ramírez-Verduzco *y col.*, [2004], quienes utilizaron catalizadores de WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, los resultados mostraron que el acetonitrilo no favorece el proceso de

desulfuración, y reportaron a la butirolactona como el mejor disolvente para este proceso.

Gomez, *y col.*, [2005] realizaron pruebas de ODS con diferentes disolventes en presencia de un catalizador de  $V_2O_5$  soportado en  $Al_2O_3$ . El nivel que se logra en la desulfuración del diesel depende del disolvente de extracción y del sustrato. Concluyeron que, con la butirolactona se logran altos niveles de desulfuración por simple extracción física, mientras que con el acetonitrilo se logra remover una mayor cantidad de DBTs bajo el esquema de oxidación y extracción, esto es atribuido a la reacción con el  $H_2O_2$  para producir alguna especie oxidante. En éste trabajo se propone que los DBTs primero son extraídos al disolvente y después son oxidados.

Siguiendo esta línea, se han evaluado nuevos materiales que pueden ser empleados como catalizadores hidrófobos para el proceso en cuestión. A su vez, Palomeque *y col.* [2002], estudiaron la oxidación del DBT en hidrotalcitas (HT), MgLa con peróxido de hidrógeno como oxidante y en presencia de varios disolventes. Estos autores proponen que la oxidación del DBT a su correspondiente sulfona se lleva a cabo mediante un mecanismo catalizado por el carácter básico, donde los sitios activos son probablemente los grupos hidroxilos. Estos sólidos han mostrado un mejor desempeño en reacciones de oxidación en fase líquida y en presencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante. De acuerdo a los resultados obtenidos, el acetonitrilo es el mejor disolvente para ésta reacción, el cual facilita la posibilidad de formación del ácido peroxicarboximídico como intermediario. Los mejores resultados de actividad obtenidos al usar disolventes con grupos nitrilo, se atribuyen a su reacción con el peróxido de hidrógeno para formar ácido peroxicarboximídico al estar en presencia de un sólido básico como la HT. Con base en esto, la HT actúa como un catalizador para formar un anión perhidróxilo ( $HOO^-$ ) el cual ataca nucleofílicamente al nitrilo para generar ácido peroxicarboximídico, el cual es un oxidante muy activo. En las pruebas realizadas con metanol, no se observó reacción, lo cual se atribuyó a una adsorción

competitiva entre el alcohol y el peróxido de hidrógeno sobre la superficie del catalizador, impidiendo la formación de aniones perhidróxilo del peróxido de hidrógeno, los cuales son requeridos por el mecanismo de reacción.

En un intento por simplificar el proceso de ODS a una fase líquida con un catalizador sólido utilizado un reactor continuo, Wang *y col.* [2003] estudiaron el queroseno en presencia de catalizadores de molibdeno soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , utilizando el tertbutil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante, por ser éste soluble en el combustible. Las condiciones de reacción fueron; WHSV de  $60 \text{ h}^{-1}$ , relación molar O/S de 1.5-10, temperatura de 30-120°C, los resultados obtenidos por estos autores muestran que la oxidación sobre el queroseno está en función de la carga de Mo y del soporte, siendo el más activo el Mo con una carga de 16% en peso sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En éste trabajo también se realizó la ODS de una mezcla de compuestos modelo disueltos en decalina en presencia de un catalizador de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , los resultados muestran el siguiente orden de reactividad:  $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT} \gg \text{BT}$ .

Siguiendo esta misma línea, Ishihara *y col.* [2005] trabajaron en la ODS de un gasóleo ligero desulfurado, utilizado TBHP como oxidante en presencia de un catalizador de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La adsorción de los compuestos oxidados se realizó sobre gel de sílice a temperatura ambiente. Los autores observaron que la actividad de los compuestos azufrados se incrementa cuando la relación molar de oxígeno a azufre se incrementa hasta 15; y decrece ligeramente para valores superiores, obteniéndose el siguiente orden de reactividad:  $\text{DBT} \gg 4,6\text{-dimetil-DBT} > \text{trimetil-DBT}$ . Se usó un gasóleo que contenía ~39 ppm de S inicial, por lo que a concentraciones mayores, los resultados podrían ser diferentes en cuanto al nivel de azufre eliminado.

Como ya se mencionó anteriormente, en la oxidación de los DBTs se han utilizado catalizadores a base de tungsteno, molibdeno y vanadio [Smith, 1994]. Los catalizadores de vanadio soportado son ampliamente utilizados en procesos industriales como en la oxidación parcial del benceno a anhídrido maléico,

ortoxileno y anhídrido ftálico, y en la reducción selectiva de óxido nítrico por amoníaco, oxidación de alcanos y alquenos, oxidación de metanol a formaldehído, oxidación de SO<sub>2</sub>, deshidrogenación oxidativa de alcanos, etc. [Weckhuysen *y col.*, 2003]. Las propiedades catalíticas de la fase activa del vanadio pueden estar influenciadas por la naturaleza del soporte. Los soportes comúnmente utilizados son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, y recientemente se han utilizado materiales a base de niobio [Chary, 2004]. Catalizadores bimetálicos a base de molibdeno y vanadio han sido utilizados en la deshidrogenación oxidativa del propano [Bañares *y col.*, 2004; Dai *y col.*, 2004].

Cedeño *y col.*, [2005a] estudiaron recientemente la ODS de un diesel sintético utilizando un catalizador de vanadio soportado en TiO<sub>2</sub> y la remoción de los productos oxidados se realizó con acetonitrilo como disolvente de extracción. A partir de los resultados obtenidos se encontró el siguiente orden de reactividad: DBT > BT > 4-MDBT > 2-MT > 2,5-DMT > 4,6-DMDBT, en una secuencia parecida al proceso convencional de HDS. Sin embargo, si las variables del proceso son modificadas este orden se ve alterado, debido posiblemente, a que el impedimento estérico originado por los grupos metilo cercanos al azufre juegan un papel importante en la reactividad. El análisis de las variables del proceso mostró que con bajas relaciones de diesel a disolvente y un exceso de agente oxidante, se pueden obtener altas remociones de los DBTs, debido a que en estas condiciones el equilibrio de oxidación y extracción se ve favorecido.

Existen diversas patentes sobre el proceso ODS para la obtención de combustibles líquidos con bajo contenido de azufre, desarrollados por: Petro Star Inc., UniPure Corp., Lyondell Chemical Company, entre otras.

El proceso Petro Star Inc. combina la conversión y extracción para remover el azufre del diesel. El proceso se fundamenta en la oxidación selectiva de los compuestos azufrados a condiciones moderadas de temperatura (<100°C) y presión atmosférica. La oxidación se lleva a cabo con un sistema catalítico de ácido peroxiacético, la cual procede con una cantidad estequiométrica de perácido en

menos de 25 min. En una etapa posterior, los productos de la reacción son removidos por una extracción líquido-líquido para producir un combustible bajo en azufre y un extracto alto en azufre. El disolvente de extracción es removido posteriormente del extracto para ser reutilizado. El extracto concentrado en azufre, se dispone para su posterior procesamiento para remover el azufre y recuperar los hidrocarburos producidos. La extracción se lleva a cabo utilizando una mezcla polar inmisible de disolventes, cuya polaridad es similar a la de las sulfonas producidas, con una ligera afinidad con los componentes no polares del combustible. Posterior a la etapa de extracción, se puede llevar a cabo un proceso de pulido o adsorción sobre una fase sólida, de las pequeñas cantidades remanentes de compuestos azufrados y otros compuestos polares que pudieran permanecer en el combustible [Bonde *y col.*, 2000].

La tecnología patentada por UniPure Corp. en colaboración con Texaco y Mustang Eng. esta constituida básicamente en dos etapas. En la primera etapa se lleva a cabo la oxidación de los compuestos organoazufrados usando un oxidante en solución acuosa ( $H_2O_2$ ) y un catalizador líquido (ácido orgánico). Esta etapa se lleva a cabo a presión atmosférica y temperaturas menores a  $100^\circ C$  con tiempos de residencia menores a los 5 min. Aunque este proceso se realiza en unos cuantos minutos, consume grandes cantidades de oxidante. En la segunda etapa se separa el combustible de la fase acuosa que contiene el catalizador gastado y algo de sulfonas, la cual se manda a una sección de recuperación para la separación de las sulfonas y la regeneración del catalizador. La corriente del combustible se reenvía a una etapa de extracción que utiliza un adsorbente sólido, para separar las sulfonas remanentes. Posteriormente, el adsorbente es regenerado con metanol [Levy *y col.*, 2001].

El proceso patentado por Lyondell Chemical Company consiste en la oxidación de los DBTs, con TBHP como oxidante en presencia de un catalizador sólido. La reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo a  $93^\circ C$  y 7 atm. para mantener la mezcla de combustible y TBHP en fase líquida, y para mantener la

presión hidráulica mínima requerida para mover la corriente de combustible a través de la cama catalítica. El tiempo de reacción para oxidar a los DBTs a sus correspondientes sulfonas es menor a 10 minutos. El proceso también incluye la descomposición del TBHP remanente en el combustible debido a que los hidroperóxidos disminuyen la estabilidad de almacenamiento de los combustibles. La remoción de las sulfonas se realiza mediante adsorción o extracción con un disolvente polar, mismo que es separado por destilación para ser reutilizado [Liotta *y col.*, 2003].

En otros trabajos similares, Han, *y col.*, [2005], utilizaron un catalizador de titania-sílice en un amplio rango de condiciones de operación 25-150°C y 1-100 atm., para la desulfuración de una corriente de refinería por medio de la oxidación de los compuestos azufrados utilizando un hidroperóxido orgánico como oxidante. El alcohol producto de la reacción fue removido de la corriente, y en un segundo paso, las sulfonas son removidas por extracción sólido-líquido.

Entre otros procesos patentados [Gore, *y col.*, 2002], está el proceso que combina la oxidación y la extracción de los compuestos organoazufrados contenidos en un diesel. La oxidación se lleva a cabo en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante en presencia de un ácido orgánico a una temperatura entre 15 y 105°C, y la extracción con ácido acético combinado con otro disolvente. El disolvente es recuperado por medio de destilación. En otro proceso patentado por Gore, *y col.*, [2000], se combina la oxidación y la extracción. Las condiciones típicas de oxidación son de 60-95°C, 2 atm., y utilizando un agente oxidante gaseoso como el ozono, dióxido de nitrógeno, oxígeno, dimetil dioxirano y mezcla de ácido sulfúrico, ácido perbórico, o ácido acético con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La segunda etapa del proceso es la extracción de las sulfonas con un disolvente polar (dimetil sulfóxido), recuperado por destilación para ser reutilizado.



## 1.7.- Objetivos

Después de realizar la revisión bibliográfica anterior, se planteó el siguiente objetivo general: Analizar la posibilidad de utilizar un catalizador de molibdeno y vanadio soportado en alúmina para la ODS de combustibles. Con el propósito de formar una sistema redox entre Mo y V que permita una actividad prolongada y su reutilización.

### Objetivos particulares:

- Sintetizar, caracterizar y evaluar prototipos de catalizadores mono y bi-metálicos de vanadio ( $V_2O_5$ ) y/o molibdeno ( $MoO_3$ ) soportados, para la oxidación de compuestos organoazufrados presentes en el diesel.
- Estudiar los fundamentos para el desarrollo de un proceso catalítico de oxidación y separación selectiva de compuestos organoazufrados, para la producción de un diesel con bajo contenido de azufre.
- Implementar un sistema que presente alta actividad catalítica, con el objeto de poder procesar eficientemente y en forma continua el efluente de las unidades de HDS convencional.

Para lograr estos objetivos se propusieron las siguientes actividades: Síntesis de catalizadores de vanadio-molibdeno soportados en alúmina por impregnación simultánea y sucesiva de los metales. Caracterización de los catalizadores sintetizados. Pruebas de actividad catalítica en reacciones de oxidación de compuestos organoazufrados característicos del diesel.



# Capítulo



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se hace una descripción de la parte experimental desarrollada, la cual se muestra en tres secciones: preparación de catalizadores, caracterización de catalizadores y pruebas de actividad en la reacción de oxidesulfuración de compuestos organoazufrados.

### 2.1.- Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores de  $V_2O_5$  y/o  $MoO_3$  soportados en alúmina por la técnica de impregnación de volumen de poro (impregnación incipiente), en forma sucesiva y simultánea, empleando heptamolibdato de amonio y metavanadato de amonio (Sigma-Aldrich, 99%) como precursores de Mo y V respectivamente. Los catalizadores se prepararon tomando como referencia una carga de 4.8 átomos de Mo/ $nm^2$  y 7.5 átomos de V/ $nm^2$  [Dai y col., 2004], se utilizó como soporte alúmina

gamma. Esta carga corresponde a la monocapa teórica. También se preparó otra serie de catalizadores con un contenido de la mitad de la monocapa. El soporte (alúmina) se obtuvo de la calcinación a 500°C durante 24 h de bohemita Catapal B.

La solución de impregnación de vanadio se preparó disolviendo metavanadato de amonio en una solución acuosa de ácido oxálico 2 M. Para los catalizadores de molibdeno, el heptamolibdato de amonio se disolvió en agua desionizada. En la preparación de cada uno de los catalizadores se siguió lo establecido en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 2.1. Todos los reactivos fueron utilizados sin previo tratamiento.

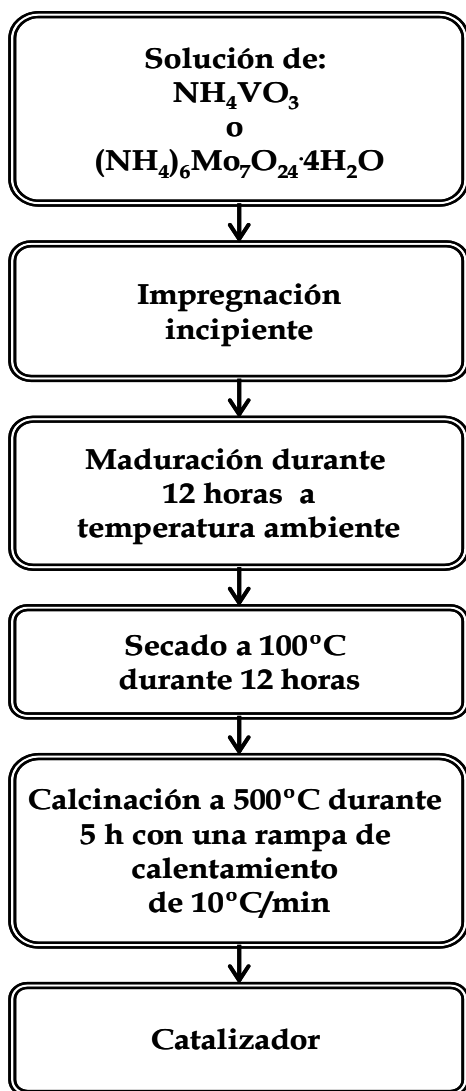


Figura 2.1. Diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores.

## **2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

### **2.2.1.- Microanálisis por SEM-EDX**

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

### **2.2.2.- Determinación de las propiedades texturales**

Las propiedades texturales: área específica, tamaño y distribución del diámetro de poro se determinaron por adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Se utilizó un equipo automático Micromeritics, modelo ASAP 2000.

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 0.2 mmHg aproximadamente, durante 4 h. El área específica ( $S_g$ ) se determinó con la ecuación de BET (Brunnauer-Emmert-Teller). La distribución de volumen y tamaño de poros se determinó a partir de las isotermas de adsorción-desorción, por el método BJH.

### **2.2.3.- Difracción de Rayos-X (DRX)**

En caracterización de catalizadores, los rayos X se utilizan principalmente para la identificación de fases cristalográficas existentes en un material dado. Para lograr la identificación es necesario que la fase se encuentre en forma cristalina y que, además, los cristales presenten un tamaño mayor a 40 Å, que corresponde al límite de detección de esta técnica.

Para identificar las estructuras cristalinas de las especies presentes en los materiales sintetizados se utilizó un equipo Siemens D500 automático con filtro de Fe y radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418$  Å), 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.

### **2.2.4.- Espectroscopia Raman**

Para complementar la caracterización de las especies superficiales, se realizaron pruebas de espectroscopia Raman, que permite obtener información sobre la naturaleza de los enlaces de las especies presentes, así como la coordinación e interacción de los metales depositados sobre el soporte. Se utilizó un equipo Nicolet Almega XR equipado con un detector de CCD y una fuente láser de  $\text{Nb:YVO}_4$  (532 nm). Las muestras se analizaron a condiciones ambientales.

### **2.2.5.- Reducción a Temperatura Programada (TPR)**

Los catalizadores se caracterizaron por medio de la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). Esta prueba se realizó con el propósito de evaluar el estado de oxidación de los metales depositados y el grado de reducibilidad del material impregnado.

Las muestras de 0.25g fueron tratadas *in situ* a una temperatura de 500°C por dos horas, con una rapidez de calentamiento de 10°C/min y un flujo de aire seco de 25 mL/min., con el objetivo de garantizar que las especies de V y Mo se encuentren oxidadas, y dejar la superficie libre de agua e impurezas. Transcurrida las 2 horas, la muestra se enfría a temperatura ambiente en presencia de un flujo de argón. Después, se inicia el proceso de reducción calentando con una rapidez de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 1000°C en atmósfera reductora, con un flujo de 25 mL/min de una mezcla analítica H<sub>2</sub>/Ar (70/30%). El agua generada durante la reducción, es retenida por medio de una malla molecular para evitar que llegue al detector de termo conductividad.

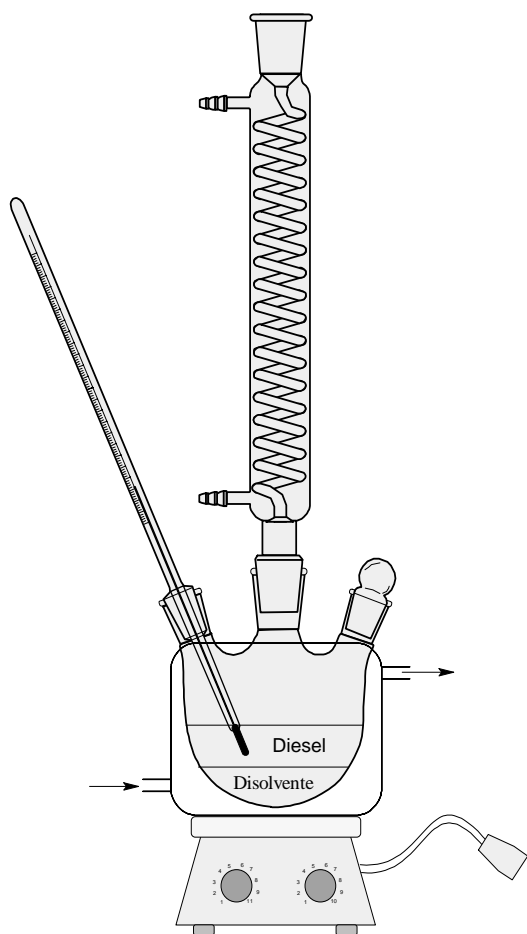
El consumo de hidrógeno se registró por medio de un detector de termoconductividad (TCD) y la evaluación cuantitativa se hace por integración del área bajo la curva los termogramas de los catalizadores correspondientes y de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como referencia [Peña, 1993].

### **2.3.- EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.**

Con la finalidad de evaluar la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores sintetizados, se realizaron pruebas de desulfuración oxidativa (ODS) de una mezcla modelo de diesel, constituida por compuestos organoazufrados refractarios en el proceso de HDS convencional.

El diesel fue preparado con productos comerciales (Aldrich) sin purificación o tratamiento previo. Se seleccionaron como moléculas azufradas típicas contenidas en el diesel: 2-metiltiofeno (2-MT), 2,5-dimetiltiofeno (2,5-DMT), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), disueltas en n-hexadecano, como molécula representativa del diesel. La composición de éstos fue: 847 ppm de S de 2-MT, 720 ppm de S de 2,5-DMT, 612 ppm de S de BT, 445 ppm de S de DBT, 414 ppm de S de 4-MDBT y 387 ppm de S de 4,6-DMDBT.

Para realizar las pruebas de actividad se empleó un reactor batch de vidrio, provisto de los siguientes elementos: un agitador magnético, una chaqueta la cual mantiene el sistema en condiciones isotérmicas, un termopar, un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores que pudiesen generar y mantener la presión constante. El sistema de reacción se muestra en la Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Sistema de reacción de tres fases. Reactor batch isotérmico.

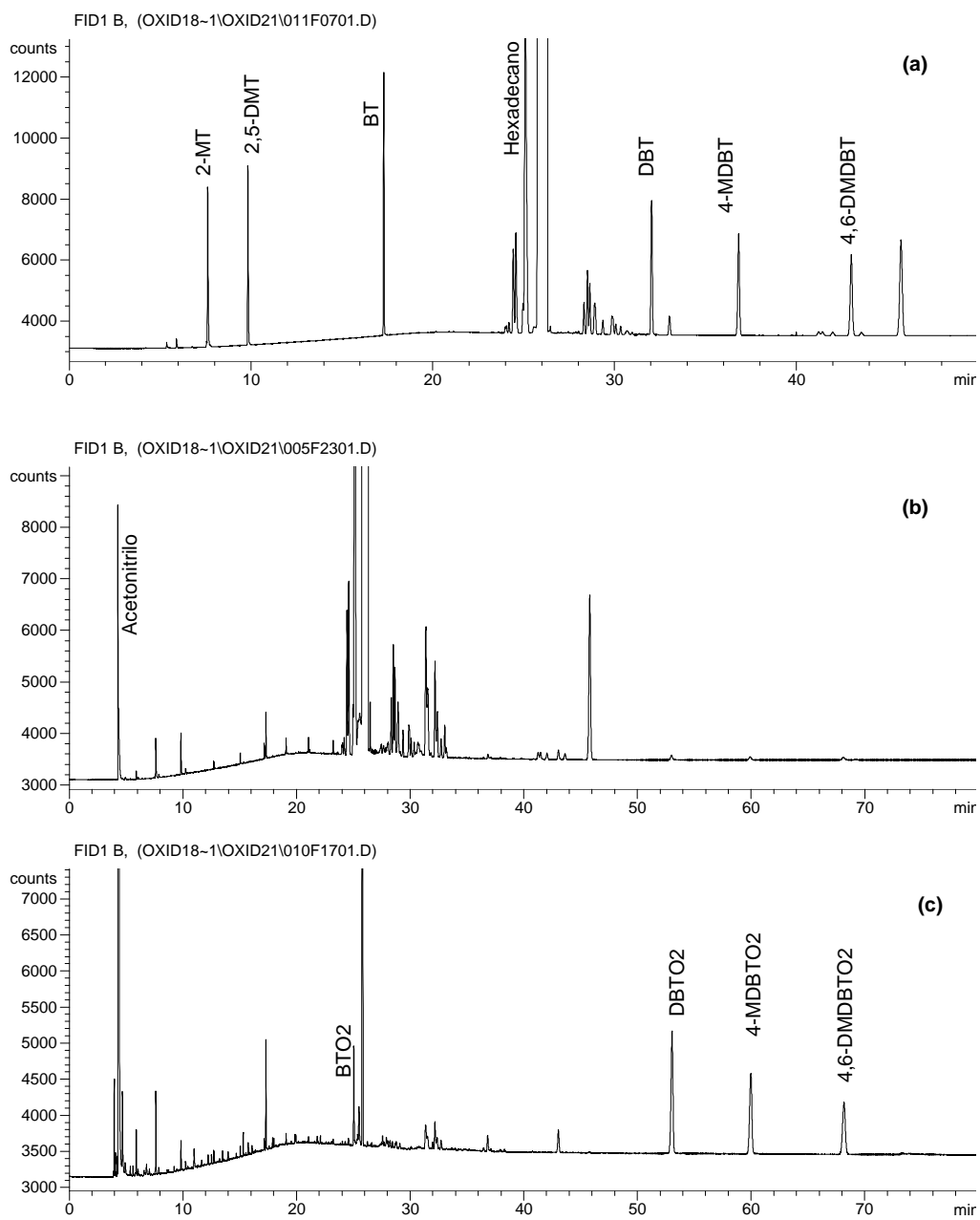
Las pruebas de actividad se llevaron a cabo a temperatura constante (60°C) y presión atmosférica, con 0.1 g de catalizador, 1 mL inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% vol., con una relación mol de O/S = 8) como agente oxidante y con adiciones sucesivas de 0.5 mL en 10, 20, y 30 minutos. El acetonitrilo se utilizó como disolvente de extracción, manteniendo una relación de diesel a disolvente de 1 (vol/vol) [Cedeño y col., 2005]. El experimento se mantuvo en agitación constante y vigorosa por un período de 60 minutos, se realizaron tomas de muestras de ambas fases (diesel y disolvente) a los 3, 10, 20, 30 y 60 min.

La cantidad de muestras tomadas del reactor, para el análisis cromatográfico, fueron muy pequeñas, de tal manera que no representara una pérdida significativa del volumen total del sistema, por lo tanto, se puede decir que el volumen del sistema permanece constante durante la prueba de actividad.



El avance de la reacción de oxidación de los compuestos azufrados se determinó por medio de análisis cromatográfico de todos los componentes empleando un cromatógrafo HP5890 Series II equipado con un sistema de inyección automática de muestras HP7673, una columna PONA de 50 m y detector de ionización de flama. Los reactivos y productos de reacción se identificaron con base en sus tiempos de retención y esto fue comprobado por análisis de espectroscopia de masas utilizando un equipo HP GCD system Plus G1800B. La concentración del agente oxidante ( $H_2O_2$ ) se evaluó por yodometría [Orozco, 1985].

Para una reacción típica de ODS, la Figura 2.3 muestra los cromatogramas de GC-FID para ambas fases. El diesel modelo (Fig. 2.3 a) presenta los picos de los compuestos azufrados: 2-MT, 2,5-DMT, BT, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. Pero después de 60 min. de reacción se observa que estos han sido removidos del diesel (Fig. 2.3b). En la fase del disolvente (Fig. 2.3c) se aprecian pequeñas cantidades de compuestos azufrados, los cuales fueron solamente extraídos, y la formación de sus correspondientes sulfonas.



**Figura 2.3.** GC-FID cromatogramas de: (a) Diesel modelo, (b) fase diesel después de 60 min. y (c) fase disolvente después de 60 min. de reacción.

# Capítulo



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados y discusión de las caracterizaciones de los catalizadores y de la evaluación de la actividad catalítica.

### 3.1.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de cada una de las técnicas empleadas en la caracterización de los catalizadores sintetizados. Las técnicas utilizadas fueron: microanálisis por SEM-EDX, fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia Raman y por último, reducción a temperatura programada (TPR).

Se prepararon dos series de catalizadores (S1 y S2) por impregnación incipiente (volumen de poro) sucesiva y simultánea de vanadio y molibdeno. La serie de catalizadores **S1** se preparó con la finalidad de tener una carga de metales de vanadio y/o molibdeno equivalente a 4.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> y 7.5 átomos de V/nm<sup>2</sup> [Dai *y col*, 2004], y la serie **S2** preparados con la mitad de la carga correspondiente.

Para explicar la nomenclatura empleada en la identificación de cada uno de los catalizadores se tomó como ejemplo la serie S1: para los catalizadores monometálicos, se impregnó V o Mo sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, denominados V/Al-S1 y Mo/Al-S1 respectivamente. Para los bimetálicos se impregnó V sobre Mo/Al-S1 (V/Mo/Al-S1) y Mo sobre V/Al-S1 (Mo/V/Al-S1) y por último la impregnación simultánea de V y Mo sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (V+Mo)/Al-S1. Los catalizadores con la mitad de la carga de metales (serie S2) se nombraron de igual forma.

### 3.1.1.- Microanálisis por SEM-EDX

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados del análisis elemental, para la preparación con un contenido de 4.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> y 7.5 átomos de V/nm<sup>2</sup>

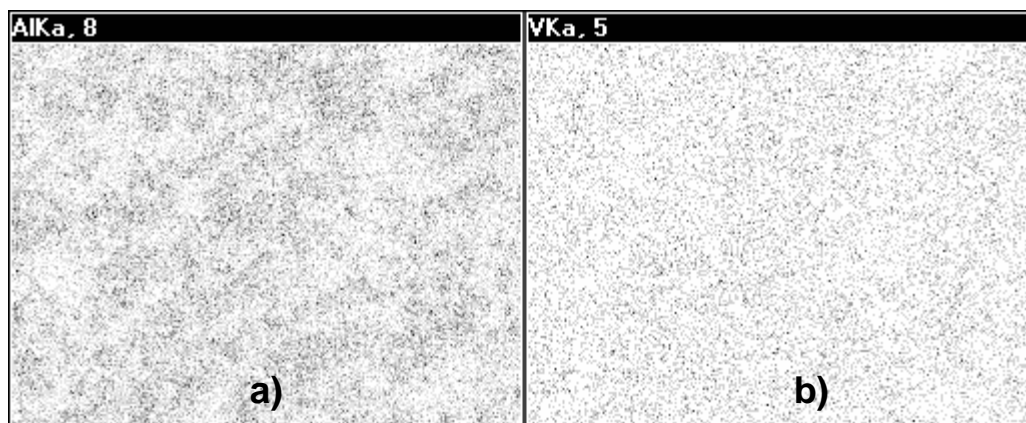
**Tabla 3.2.** Resultados del análisis elemental.

Catalizador	Análisis elemental, (% peso)	
	V	Mo
V/Al-S1	27.1	--
V/Mo/Al-S1	16.1	13.4
Mo/V/Al-S1	13.0	18.9
(V+Mo)/Al-S1	13.8	12.5

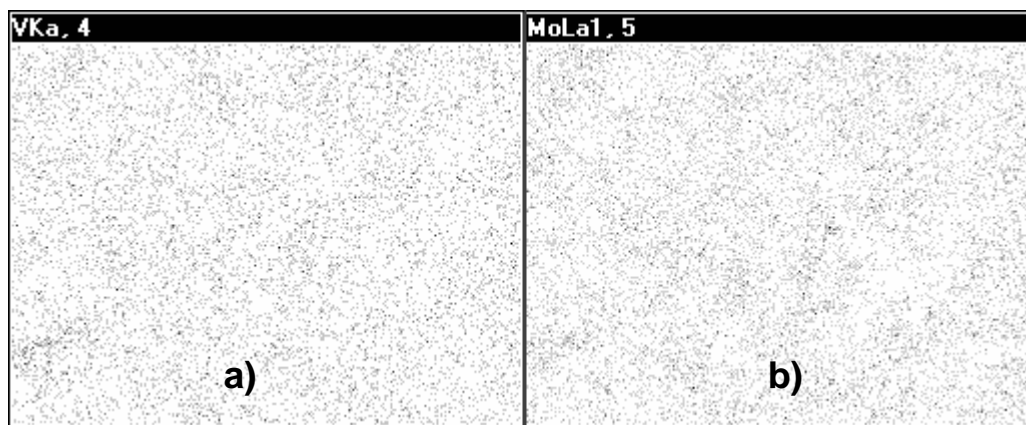
En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran las micrografías a manera de ejemplo del mapeo del análisis elemental para los catalizadores V/Al-S1 y Mo/V/Al-S1, respectivamente y las correspondientes al resto de los catalizadores son similares a

éstas. En dichas figuras se puede apreciar claramente que los metales depositados (V y Mo), representados por los puntos en color negro, se encuentran bien dispersos en la superficie de la alúmina, es decir, los catalizadores presentan una superficie homogénea.

En las micrografías de los catalizadores que no se presentan, se observó que todos los catalizadores presentan una superficie considerablemente homogénea ya que no se observan grandes zonas de diferente tonalidad que indique acumulación de los componentes en la superficie de la alúmina.



**Figura 3.1.** Mapeo elemental del catalizador V/Al-S1. a) Al, b) V.



**Figura 3.2.** Mapeo elemental del catalizador Mo/V/Al-S1. a) V, b) Mo

### 3.1.2.- Propiedades texturales

#### 3.1.2.1.- Isotermas de adsorción-desorción

Las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores sintetizados se muestran en las Figuras 3.3 y 3.4, en las cuales se aprecia que las isotermas son de un sólo tipo, características de los materiales con tamaño de poro en la región de mesoporos y con un ciclo de adsorción-desorción perteneciente a poros de forma preferentemente cilíndricas y abiertos en los extremos con cierta proporción de cuellos de botella. La forma y magnitud de las isotermas no presentan prácticamente variación alguna en función de la secuencia de impregnación.

El ciclo de la histéresis no presenta una funcionalidad de la secuencia de impregnación de los metales. La congruencia que presenta la histéresis indica que la forma interna de los poros que presentan los catalizadores es la misma que antes de la impregnación del soporte.

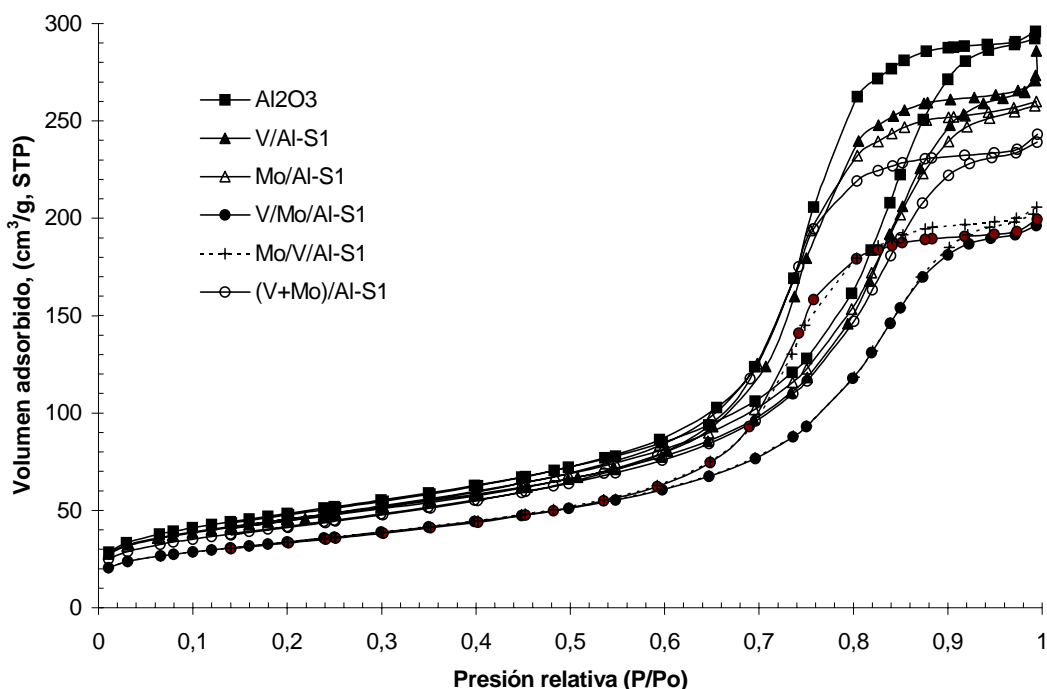
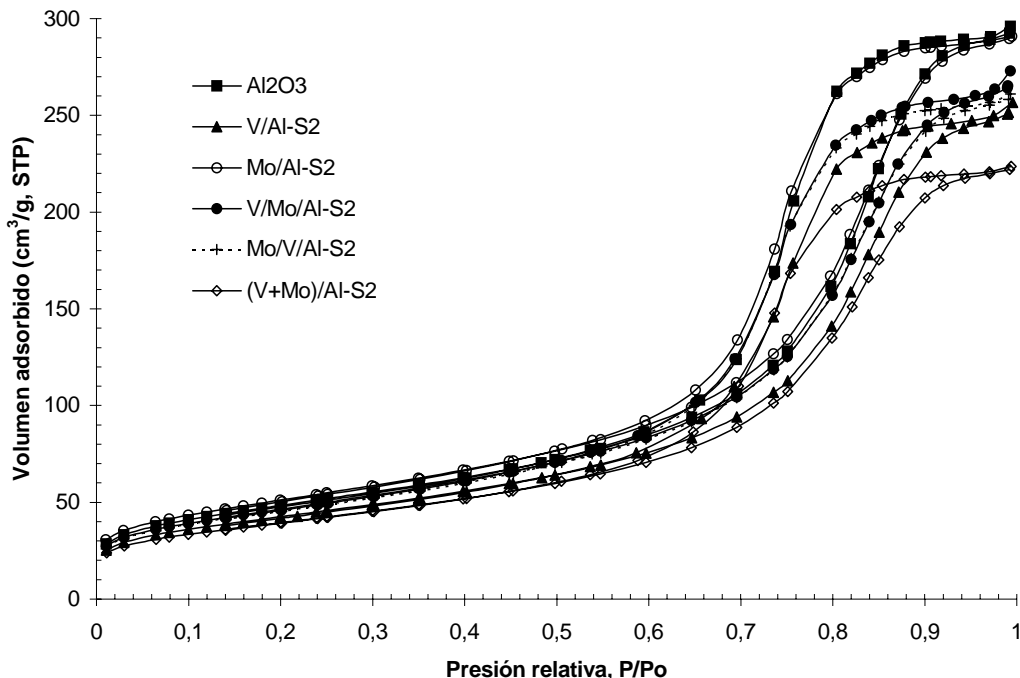


Figura 3.3. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de la serie S1.



**Figura 3.4.** Isotherma de adsorción-desorción de los catalizadores de la serie S2.

### 3.1.2.2. Distribución de tamaño de poro

La distribución del tamaño de poro se presenta en las Figuras 3.5 y 3.6, construidas a partir de los datos de la isoterma de desorción por el método BJH. En las cuales se aprecia una distribución en forma monomodal, además de que al depositar los metales no presenta efecto en la forma general de la distribución, aunque existe un ligero descenso en el diámetro promedio de los poros.

Las curvas de distribución de diámetro de poro son muy similares para diámetros inferiores al máximo, y una marcada variación en la zona de poros de diámetros mayores al máximo, esto junto con los ciclos de histéresis, confirma que los metales se depositan preferentemente en la pared interna de los poros de diámetros mayores al máximo y una pequeña proporción lo hace obstruyendo poros pequeños, de manera que se mantiene la forma de los poros pero con un diámetro promedio menor. Por lo cual se obtuvo la disminución del volumen de poro es función de la cantidad de material depositado.

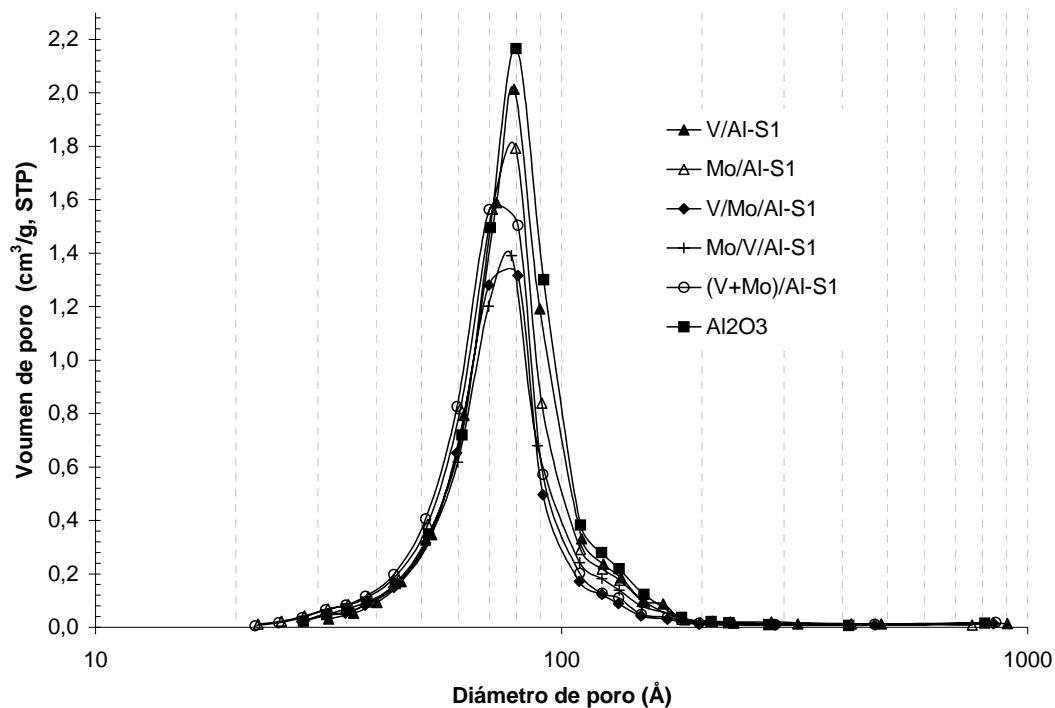


Figura 3.5. Distribución de diámetro de poro para los catalizadores de la serie S1.

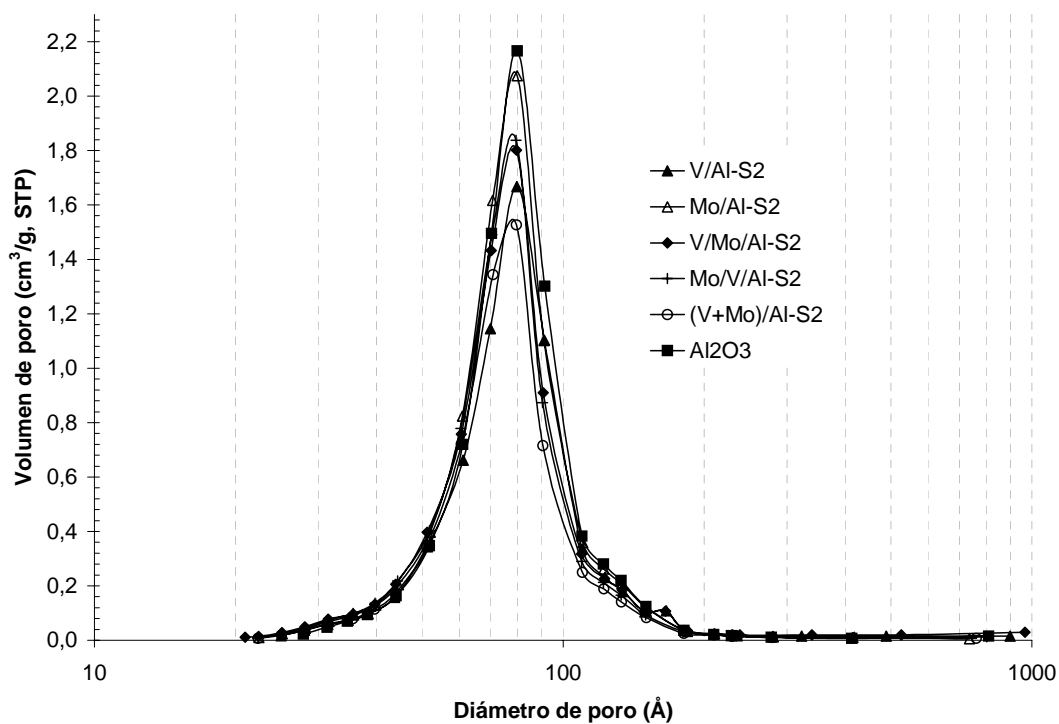


Figura 3.6. Distribución de diámetro de poro para los catalizadores de la serie S2



## 3.1.2.3.- Área específica, diámetro y volumen de poro.

Tabla 3.3. Resultados de propiedades texturales.

Catalizador	Área específica (BET), m <sup>2</sup> /g	Diámetro promedio de poro, Å	Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	175	77	0.46
<b>Monocapa (Serie S1)</b>			
V/Al-S1	163	81	0.44
Mo/Al-S1	164	72	0.40
V/Mo/Al-S1	122	71	0.31
Mo/V/Al-S1	122	73	0.32
(V+Mo)/Al-S1	151	70	0.38
<b>Mitad de la monocapa (Serie S2)</b>			
V/Al-S2	154	76	0.40
Mo/Al-S2	185	73	0.45
V/Mo/Al-S2	169	74	0.42
Mo/V/Al-S2	166	72	0.41
(V+Mo)/Al-S2	143	71	0.35

En la Tabla 3.1 se incluyen todos los resultados de área específica, tamaño y volumen promedio de poro, en función del contenido de los metales y de la secuencia de impregnación. También se muestran los resultados del soporte como punto de comparación.

En la tabla anterior, se puede apreciar que al incorporar el vanadio y/o molibdeno el área específica, diámetro y volumen de poro tienden a disminuir con respecto a los valores del soporte, esto es atribuido a la obstrucción de los poros y a que los metales se depositan en las paredes de los poros, como lo demuestran las isotermas y la distribución del volumen de poro. Los valores para los catalizadores V/Al-S1 (diámetro=81 Å) y Mo/Al-S2 (Sg=185 m<sup>2</sup>/g) se consideran que esta dentro del error experimental de la técnica utilizada y del equipo ( $\pm 20$  m<sup>2</sup>/g). Con respecto a la secuencia de impregnación de los metales, no se aprecia un claro efecto sobre las propiedades texturales de los catalizadores.

Por lo tanto, se tiene que las propiedades texturales de los catalizadores se ven influenciadas por la cantidad de material depositado y por la secuencia de

impregnación de los metales, dado que hay una mayor pérdida del área cuando se impregna en forma sucesiva.

### 3.1.3.- Difracción de Rayos X

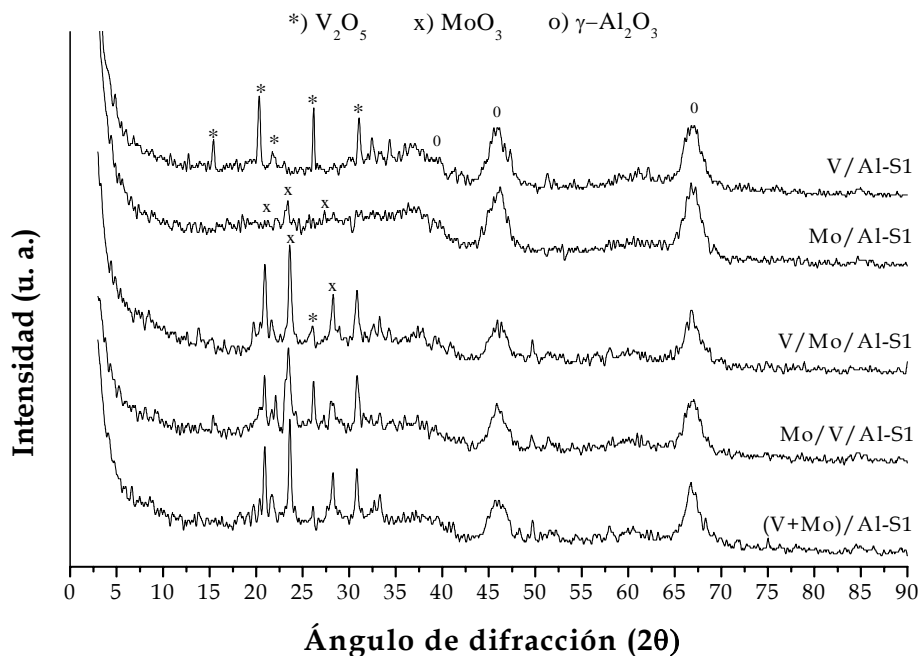
Con la finalidad de identificar si el material depositado en el soporte tiene alguna estructura cristalina, se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX). En las Figuras 3.7 y 3.8 se muestran los difractogramas de DRX para las series S1 y S2, respectivamente.

Como se puede observar en cada uno de los espectros de DRX, se aprecia que la adición de los metales V y/o Mo producen cambios en los espectros de DRX, entre otros detalles, se observa que en cada uno de ellos la presencia de picos de reflexión bien definidos localizados en  $2\theta=46$  y  $67^\circ$ , y una banda poco definida en  $39.6^\circ$ , asociados a los picos del espectro del óxido de aluminio en fase cristalina gamma ( $\gamma$ ) [JCPDS 10-0425], y los cuales permanecen casi invariantes a la secuencia de impregnación y cantidad de material depositado.

Analizando los difractogramas de los catalizadores mono metálicos de la Figura 3.7 (V/Al-S1 y Mo/Al-S1) se observan los picos característicos de los cristales de  $V_2O_5$  y  $MoO_3$  los cuales están ubicados en  $2\theta=20, 26, 31, 15^\circ$  [JCPDS 41-1426] y en  $2\theta=27, 23, 26, 34^\circ$  [JCPDS 5-0508] respectivamente.

Con respecto a los catalizadores bimetálicos de la serie S1: V/Mo/Al-S1, Mo/V/Al-S1 y (Mo+V)/Al-S1, (Figura 3.7), se observa claramente la presencia de cristales de  $V_2O_5$  con los picos característicos en  $2\theta=20, 26, 31^\circ$  y cristales de  $MoO_3$  en  $2\theta=23, 27^\circ$ .

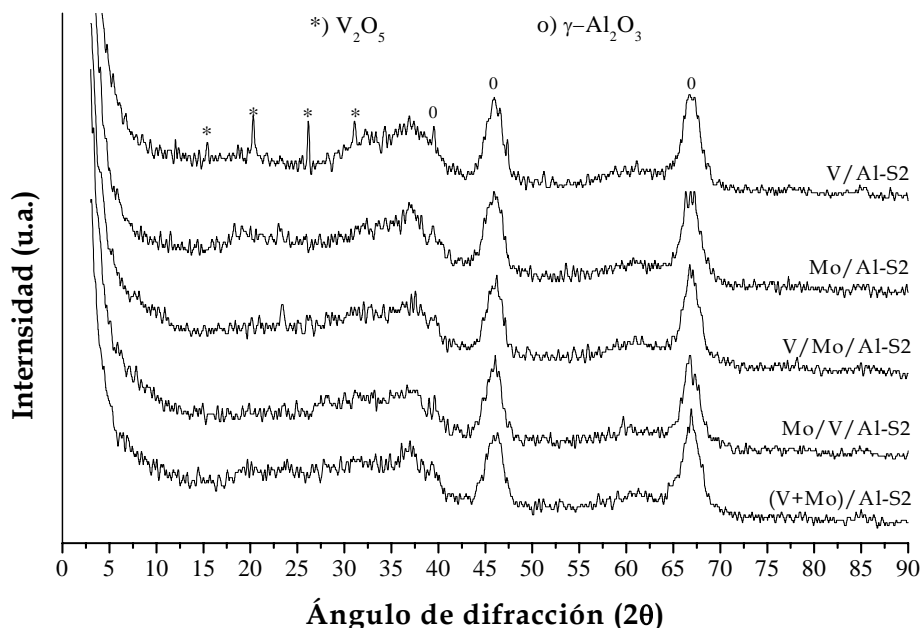
Indicios de  $Mo_4O_{11}$  fueron detectados en los catalizadores: V/Mo/Al-S1, Mo/V/Al-S1 y (V+Mo)/Al-S1, y de  $VO_2$  en los catalizadores Mo/V/Al-S1 y (V+Mo)/Al-S1.



**Figura 3.7.** Difractogramas de los catalizadores de las serie S1.

En la Figura 3.8, el difractograma correspondiente al catalizador V/Al-S2 muestra la presencia de cristales de  $V_2O_5$ , y por la intensidad de los picos de difracción, una pequeña proporción del vanadio se encuentra en forma de cristal y el resto podría estar como microcristales con un tamaño menor a  $40 \text{ \AA}$  bien disperso o material amorfo.

Los catalizadores bimetalicos con la mitad de la monocapa de la Figura 3.8 (V/Mo/Al-S2, Mo/V/Al-S2 y (Mo+V)/Al-S2) no presentan los picos característicos de los cristales de vanadio y molibdeno, lo que revela que no hay formas cristalinas de los óxidos de V o Mo, o que los cristales tiene un tamaño menor al permitido por la técnica ( $40 \text{ \AA}$ ), por lo que no son visibles a los rayos X, otra razón podría ser que se encuentran como material amorfo. Por lo tanto, para estos catalizadores, el vanadio y molibdeno se encuentran altamente dispersos sobre la alúmina.



**Figura 3.8.** Difractogramas de los catalizadores de la serie S2.

Recapitulando, los resultados de DRX muestran que los catalizadores de la serie S1 presentan las fases cristalinas  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$ , mientras que, para los catalizadores correspondientes a la serie S2, sólo se observaron picos característicos de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en V/Al-S2, sin embargo, para el resto de los catalizadores no se detectaron los picos característicos de alguna especie cristalina, y indicando que, el material impregnado se encuentra bien disperso.

### 3.1.4.- Espectroscopia Raman.

En la Figura 3.9 se muestran los espectros Raman correspondientes a los catalizadores de la serie S1. En el espectro resultante para el catalizador V/Al-S1 se pueden apreciar bandas en 995, 696, 525, 483, 405, 285, y 144  $\text{cm}^{-1}$  características de la presencia de vanadio aglomerado en forma de cristales de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y en el espectro para el catalizador de Mo (Mo/Al-S1) se observan las bandas en 950 y 823  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a la presencia de especies dispersas y cristales de  $\text{MoO}_3$ , resultados

similares han sido reportados por Bañares *y col.* [2004] y Dai *y col.* [2004]. Lo mencionado con anterioridad, esta avalado por los resultados obtenidos por DRX.

Para los catalizadores bimetálicos, V/Mo/Al-S1 y Mo/V/Al-S1, se observan claramente las bandas que indican la presencia de vanadio en forma de  $V_2O_5$ , mientras que las bandas que podrían evidenciar alguna especie de Mo no son claras. Con respecto al catalizador (V+Mo)/Al-S1 la banda ancha entre 1000-900  $cm^{-1}$  es el resultado de la contribución de especies de Mo y V.

En los tres catalizadores bimetálicos de esta serie (S1), la banda en  $\sim 232\text{ cm}^{-1}$  (característica de Mo) podría ser debido a que se encuentra una especie del tipo Mo-V-O [Bañares *y col.*, 2004], esta misma banda se reporta como característica de polimolibdatos en coordinación octaédrica [Vuurman *y col.*, 1992], aunque ésta especie no se logró detectar por DRX. La zona en la que se podría haber encontrado Mo aglomerado (750 - 950  $cm^{-1}$ ), se encuentra poco resuelta, por lo cual, no se puede decir que estos catalizadores presentan tales especies de Mo.

En forma general, la secuencia de impregnación tiene efecto sobre el tipo de especies que se pueden presentar, es decir, en los catalizadores preparados por impregnación sucesiva las especies que predominan son las de vanadio y por la intensidad de su señal podría estar enmascarando la señal de molibdeno, mientras que en el catalizador preparado por impregnación simultánea los metales tienden a dispersarse más.

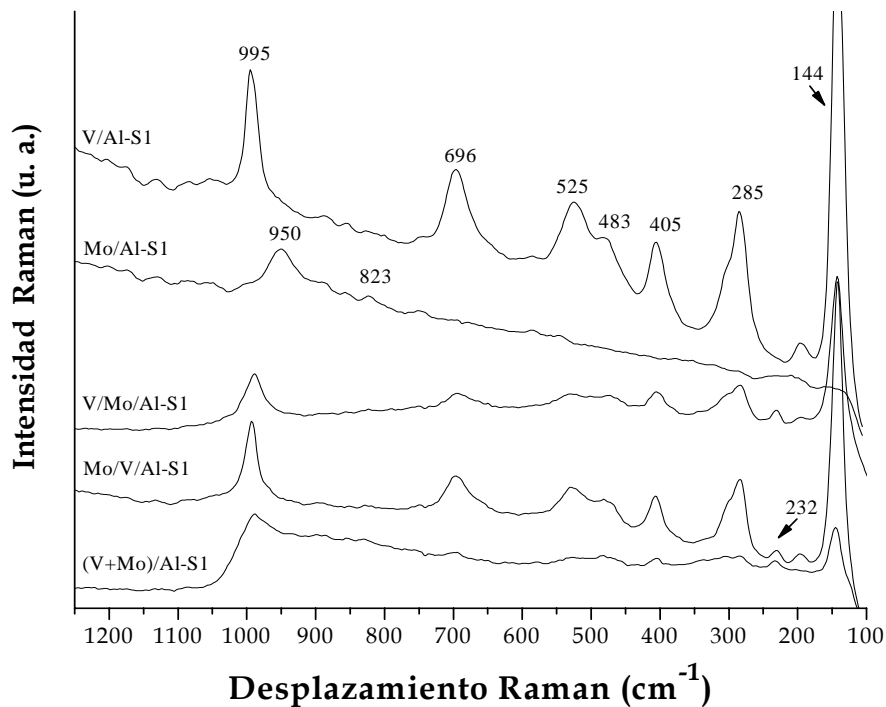
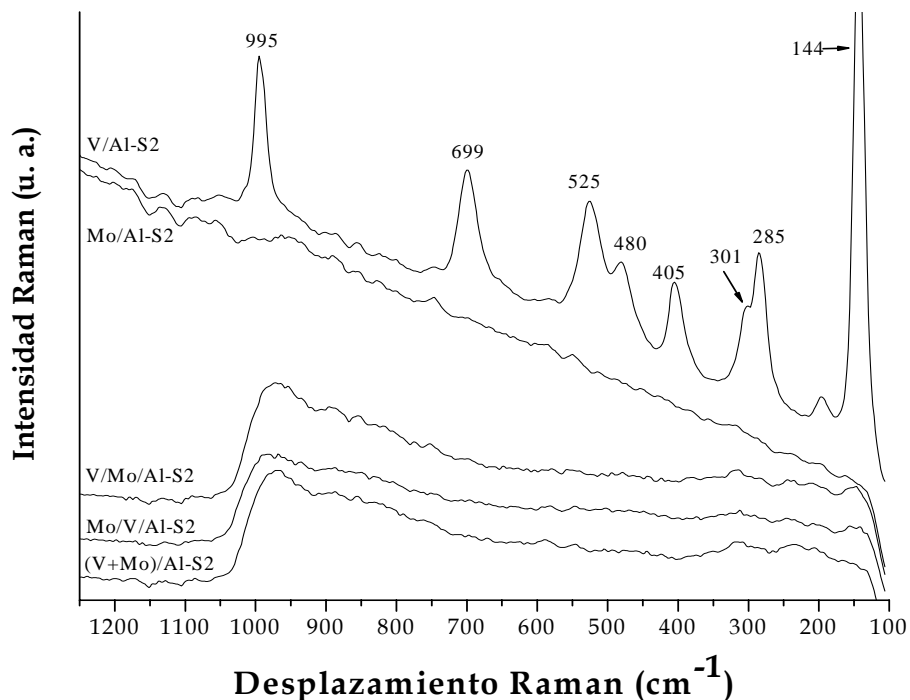


Figura 3.9.- Espectroscopia Raman de los catalizadores de la serie S1.

En la Figura 3.10 se muestran los espectros Raman correspondientes a los catalizadores con la mitad de la monocapa de vanadio y/o de molibdeno (serie S2). El espectro de V/Al-S2, presenta las bandas que indican la existencia de cristales de  $V_2O_5$ . Con respecto al resto de los catalizadores de esta serie, no se detectaron bandas correspondientes a la formación de alguna especie de Mo y/o V cristalinos o aglomerados, por lo cual, se puede inducir que el V y Mo se encuentran bien dispersos y con una mayor interacción con el soporte. Además de que, en los catalizadores bimetalicos las especies de V y/o Mo que pudieran estar presentes, no son función de la secuencia de preparación.



**Figura 3.10.** Espectroscopia Raman de los catalizadores de la serie S2.

Chary *y col.* [2000] estudiaron la caracterización y reactividad de vanadio-molibdeno soportado en alúmina, concluyendo que la adición de Mo al sistema  $V_2O_5/Al_2O_3$  inhibe la dispersión del vanadio, mientras que, Reddy *y col.* [1989] afirman que el  $MoO_3$  incrementa la dispersión del vanadio sobre  $SiO_2$ . Estos resultados aparentemente discrepan de los obtenidos en el presente trabajo, pero hay que tomar en cuenta que se tiene un sistema catalítico diferente al de éstos autores, por lo tanto, es difícil determinar si hay cambio en la dispersión del V por la presencia de Mo.

En resumen, los resultados de la caracterización de DRX y Raman indican que la principal interacción del V y Mo es con el soporte y no entre ellos.

### 3.1.5.- Reducción a Temperatura Programada

La reducción a temperatura programada se realizó con el propósito de evaluar el estado de oxidación de los metales depositados, el grado de reducción y su posible interacción con el soporte. Los termogramas obtenidos para las dos series de catalizadores (S1 y S2) se muestran en la Figura 3.11. En ellos se pueden apreciar varias regiones de reducción características del vanadio y/o molibdeno.

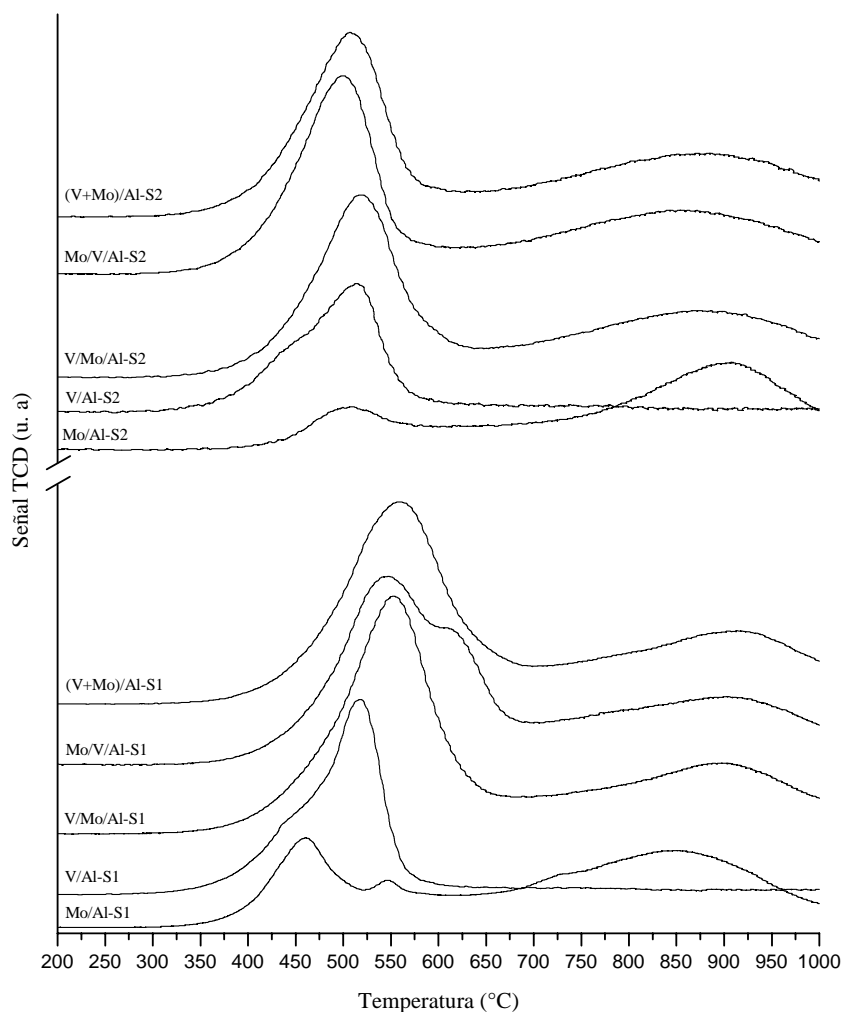
En la literatura se han reportado varios estudios sobre la reducción de molibdeno soportado en alúmina [López *y col.*, 1988]. Un termograma de TPR típico de Mo/alúmina muestra la presencia de tres zonas correspondientes a las diferentes especies reducibles de molibdeno. La primera zona de reducción comprendida entre los 300 y 500°C, está asociada a la primera etapa de reducción del molibdeno octaédrico ( $\text{MoO}_h$ ),  $\text{MoO}_h^{6+} \rightarrow \text{MoO}_h^{4+}$ . La segunda zona de reducción (500-650 °C) está asociada a la reducción de molibdeno octaédrico del tipo polimérico y  $\text{MoO}_3$  segregado. En la tercera zona (650-950°C) se producen dos reducciones, las cuales se traslapan, la primera se atribuye a la reducción de especies de molibdeno octaédrico,  $\text{MoO}_h^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$  y la segunda a la reducción de especies de Mo en coordinación tetraédrica ( $\text{Mo}_T$ ),  $\text{Mo}_T^{6+} \rightarrow \text{Mo}_T^{4+}$ . Dada la temperatura tan elevada a la que se reducen estas últimas especies, se concluye que presentan una fuerte interacción con el soporte.

Analizando el termograma del catalizador **Mo/Al-S1**, se puede apreciar claramente la existencia de las tres zonas de reducción mencionadas en el párrafo anterior. La intensidad de las zonas de baja y alta temperatura, muestran que existe una gran cantidad de molibdeno en forma de  $\text{MoO}_h$ . Con la presencia de la zona intermedia se demuestra que se tiene al molibdeno tanto en especies poliméricas y como  $\text{MoO}_3$ , y además, que el Mo se encuentra en una cantidad que rebasa la concentración de la monocapa, esto está corroborado en los estudios realizados por Cedeño [1999].



Con respecto al catalizador **Mo/Al-S2** (Figura 3.11), solamente presentan las zonas de baja y alta temperatura de reducción, es decir, la mayor cantidad de molibdeno se encuentra en forma de  $Mo_T$ . El hecho de que no aparezca la zona intermedia, indica que el molibdeno no se encuentra en forma polimérica o como  $MoO_3$ , por lo tanto, se encuentra altamente disperso en la superficie de la alúmina.

El desplazamiento de los máximos en las zonas de baja y alta temperatura para los sistemas Mo/Al-S1 y Mo/Al-S2, se debe al exceso de Mo en Mo/Al-S1, el cual presenta una menor interacción con el soporte y, por lo tanto, es más fácil de reducir.



**Figura 3.11.** Termogramas obtenidos de los catalizadores de las series S1 y S2.

Con respecto a los catalizadores **V/Al-S1** y **V/Al-S2**, presentan sólo una banda asimétrica con una temperatura de máxima rapidez de consumo de  $H_2$  ( $T_{max}$ ) aproximadamente a  $515^\circ C$ . A las condiciones a las que se realizó la reducción, esta banda representa el cambio de  $V^{5+}$  a  $V^{3+}$ . La carga de vanadio solamente tiene efectos en la intensidad de las bandas, conservándose la forma asimétrica del termograma.

Como se puede apreciar en la misma Figura 3.11, la presencia de ambos metales (V y Mo) induce a cambiar la forma y el ensanchamiento de los picos correspondientes dificultando el análisis de cada sistema bimetálico. En forma general, en los catalizadores bimetálicos, a mayor carga de metales, el máximo en la zona de baja temperatura se desplaza hacia una mayor temperatura. La banda en la zona de alta temperatura ( $\sim 850 - 900^\circ C$ ) en todos los catalizadores bimetálicos representa sólo la reducción del  $Mo_{OH}^{4+}$  y  $Mo_T^{6+}$ , y sufre cambios significativos.

De los resultados que se resumen en la Tabla A.1 (ver apéndice A) se puede observar que los sistemas que más se reducen son V/Al-S1 y V/Al-S2, y los que se reducen en menor proporción son Mo/Al-S1 y Mo/Al-S2. Mientras tanto, en los resultados mostrados para ambas series, no se aprecia una clara funcionalidad de la reducibilidad con la secuencia de preparación y la cantidad de metales depositados sobre la alúmina. La presencia de ambos metales en el sistema, puede estar formando alguna especie que no se reduce a las condiciones dadas. Esto se refleja en el grado de reducibilidad en comparación con los catalizadores de vanadio que son los que más se reducen. En general, se podría decir que la presencia de Mo en sistemas bimetálicos provoca que el V se reduzca en menor proporción.

En estudios realizados por Reddy *y col.* [2004] se concluye que cuando el vanadio se encuentra en cargas por debajo de la monocapa, se presenta como vanadio monomérico en la superficie del soporte, mientras que a cargas por arriba de la monocapa se encuentra como vanadio en especies poliméricas. Dadas las

---

cargas de V en estos sistemas, es probable que se tengan ambas especies, monoméricas y poliméricas

### 3.2.- RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

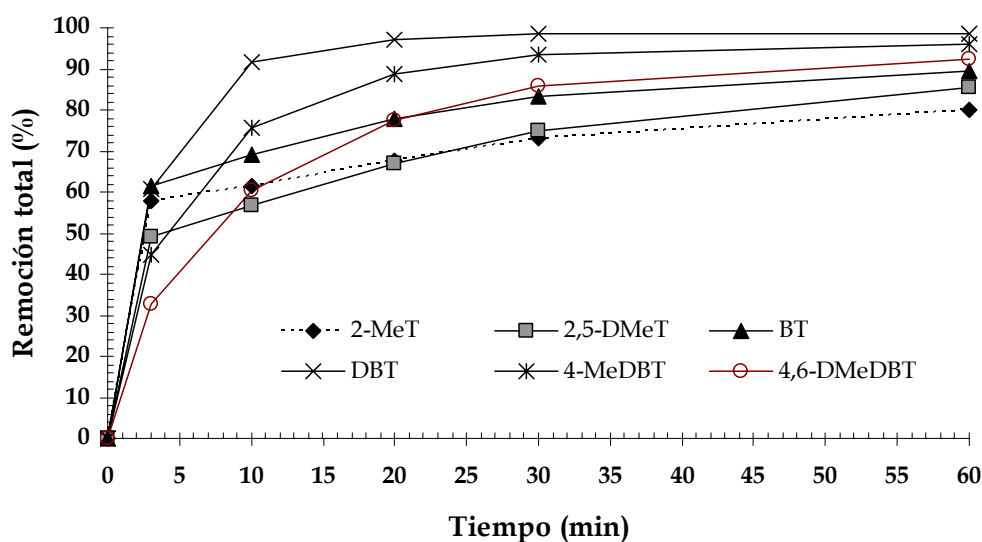
En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de actividad catalítica para cada uno de los catalizadores sintetizados. Las condiciones bajo las cuales se realizaron estas pruebas se describieron con anterioridad en capítulo 2. El sistema bajo estudio, resulta ser bastante complejo, debido a la presencia de tres fases (diesel-disolvente-catalizador). La presencia de las dos fases líquidas desde el inicio del experimento involucra dos procesos que pueden llevarse a cabo en forma simultánea o sucesiva en el sistema: la oxidación y la extracción. En consecuencia se analizaron ambas fases líquidas para ponderar el efecto de cada una de ellas en el proceso de ODS.

Antes de presentar los resultados, es necesario definir algunos términos: **remoción total**, porcentaje de compuestos dibenzotiofénicos que desaparecen de la fase diesel con respecto a la concentración inicial y que no necesariamente se han transformado en su totalidad a sus respectivas sulfonas. La **producción o rendimiento** a sulfonas está definida como la relación entre el producto (sulfona) y su reactivo precursor. Por último, la **extracción** como el porcentaje de compuestos azufrados en el disolvente con respecto a la concentración inicial en el diesel y que no han reaccionado.

#### 3.2.1.- Remoción total.

En la Figura 3.12 se muestra el perfil de remoción total de los compuestos organoazufrados en un experimento típico de ODS. Cada una de las pruebas de actividad para cada uno de los catalizadores presenta perfiles de remoción total

similares a los mostrados en esta figura, por lo cual, no se muestran todos los perfiles, sólo el resultado obtenido a los 60 min. de reacción en la Tabla 3.4. En la Figura 3.12 se observa que los compuestos benzotiofénicos y dibenzotiofénicos son fácilmente removidos del diesel, alcanzando niveles de remoción del 98% y 90% para el DBT y BT respectivamente. También se puede apreciar que a diferencia del proceso HDS, los compuestos tiofénicos resultan ser los más difíciles de remover, dado que, solo se remueve el 85 %.



**Figura 3.12.** Remoción total de compuestos organoazufrados. En presencia de V/Mo/Al-S1

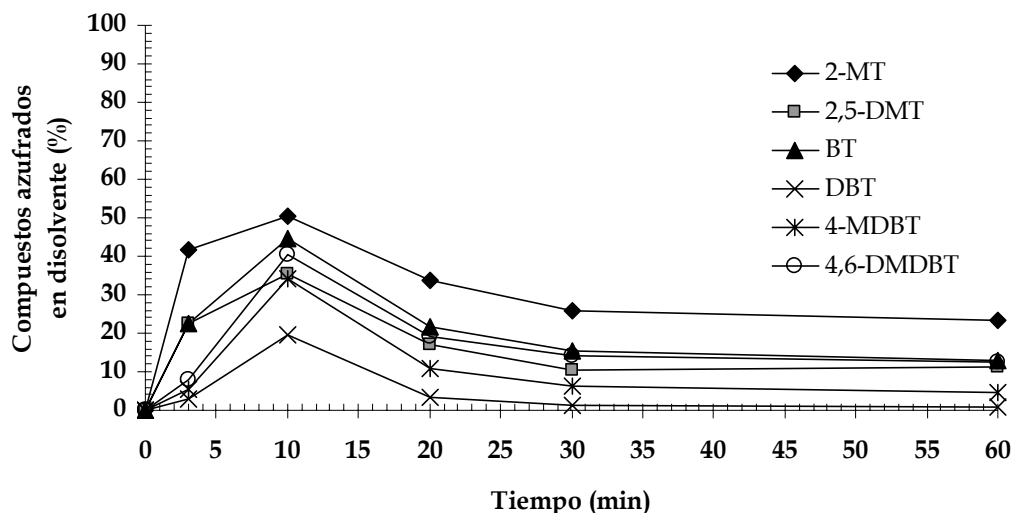
En la Tabla 3.4 se muestran los resultados de remoción total de compuestos azufrados para ambas series de catalizadores. En forma general se distingue, que los niveles de remoción alcanzados con los catalizadores Mo/Al-S1 y Mo/Al-S2 son muy bajos, equivalentes a los obtenidos por simple extracción física (consultar apéndice B). Hasta este punto, se podría decir que los catalizadores que contienen únicamente Mo no contribuyen a la remoción total de azufre. En contraste, en los sistemas catalíticos en los que participa el vanadio se obtiene la mayor remoción de compuestos dibenzotiofénicos, y con valores de remoción similares entre si.

**Tabla 3.4.** Remoción total de compuestos azufrados a los 60 minutos de reacción. Porcentaje (%).

<b>Catalizador</b>	<b>2-MT</b>	<b>2,5-DMT</b>	<b>BT</b>	<b>DBT</b>	<b>4-MDBT</b>	<b>4,6-DMDBT</b>
V/Al-S1	74	78	90	99	97	93
Mo/Al-S1	53	45	57	59	43	30
V/Mo/Al-S1	80	85	90	98	96	92
Mo/V/Al-S1	79	85	89	99	96	92
(V+Mo)/Al-S1	85	86	86	99	97	93
V/Al-S2	78	84	86	99	93	85
Mo/Al-S2	58	52	60	54	39	29
V/Mo/Al-S2	82	88	85	98	90	81
Mo/V/Al-S2	84	86	71	93	93	88
(V+Mo)/Al-S2	86	85	71	94	87	88

Los compuestos tiofénicos que son los más difíciles de remover por ODS (2-MT, 2,5-DMT), en los sistemas bimetálicos la remoción de éstos se ve incrementada con respecto a los sistemas monometálicos. Por lo que se podría decir que el molibdeno tiene un papel importante en la remoción de los tiofénicos.

La Figura 3.13 muestra cual es el comportamiento de los compuestos extraídos en el disolvente. En ésta figura se puede apreciar que los compuestos organoazufrados son extraídos del diesel al disolvente desde el primer instante del experimento. El máximo que se presenta es muestra de que la reacción de oxidación se lleva a cabo posteriormente a la extracción y preferentemente en la fase del disolvente [Gomez *et al.* 2005]. También se aprecia que del total de los organoazufrados removidos del diesel (Fig. 3.12), una fracción es debida a la extracción física y, por lo tanto, el resto se debe a la oxidación de los mismos.



**Figura 3.13.** Compuestos azufrados en la fase disolvente. En presencia de V/Al-S1.

### 3.2.2.- Producción de sulfonas

En la Figura 3.14 se muestra un perfil típico de la producción de sulfonas, en el cual se puede apreciar que en los primeros 20 minutos la rapidez de generación de sulfonas es bastante grande.

Los compuestos oxidados de 2-MT y 2,5-DMT no se detectaron por espectrometría de masas, por lo cual, bajo las condiciones de reacción no se logró la oxidación de estos compuestos. En los estudios realizados por Otsuki *et al.*, [2000], se muestra que la oxidación de estos compuestos no se lleva a cabo, debido a la baja densidad electrónica del átomo de azufre.

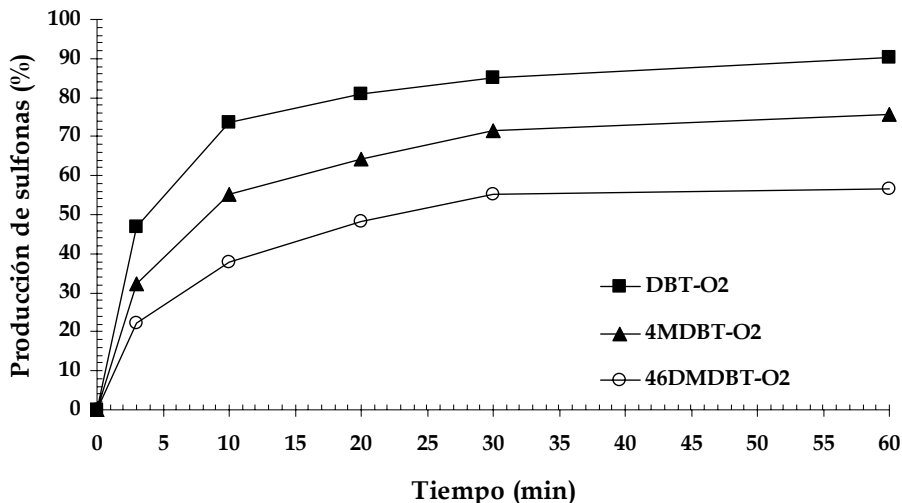


Figura 3.14. Producción de sulfonas. En presencia de (V+Mo)/Al-S1.

En las Figuras 3.15 y 3.16 se muestran los resultados de la producción de sulfonas a los 60 min. de reacción para los catalizadores de las series S1 y S2, respectivamente. En ambas figuras se observa, en forma general, que los catalizadores más activos resultan ser los que tienen en su formulación el V. El orden de actividad para la serie S1 es: V/Al-S1 > (V+Mo)/Al-S1 > V/Mo/Al-S1 ~ Mo/V/Al-S1 > Mo/Al-S1; mientras que, para la serie S2 se observa una tendencia similar.

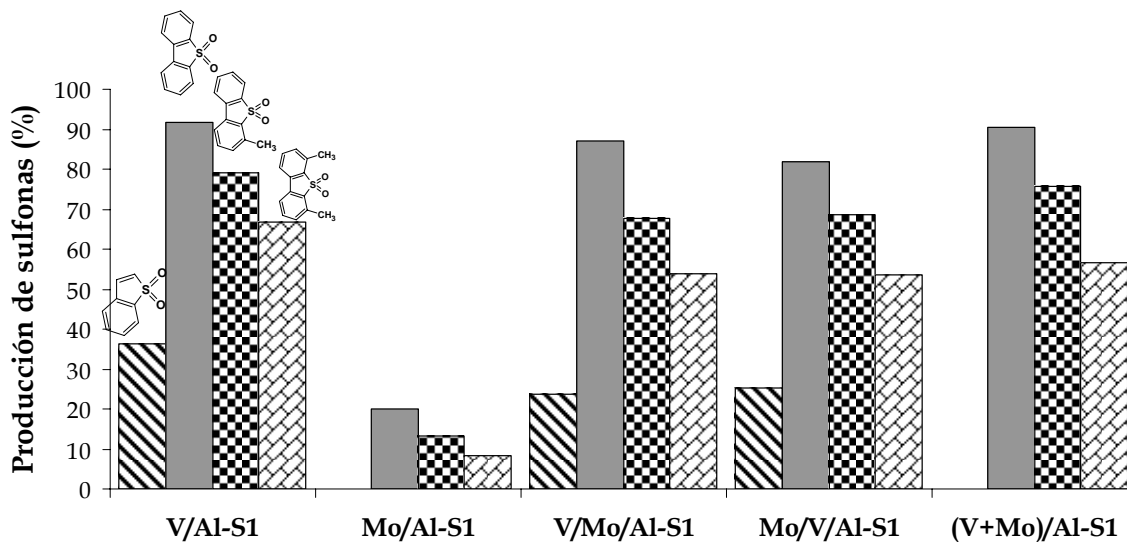
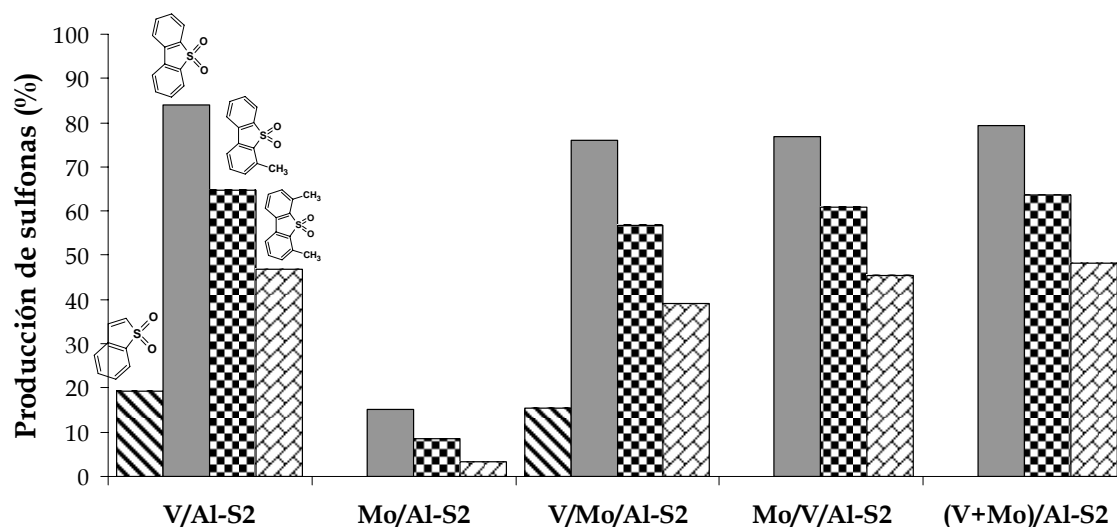


Figura 3.15. Producción de sulfonas a los 60 min. de reacción. Catalizadores de la serie S1.



**Figura 3.16.** Producción de sulfonas a los 60 min. de reacción. Catalizadores de la serie S2.

De las dos últimas figuras se puede apreciar que la reactividad de los compuestos organoazufrados muestran una tendencia similar a la HDS, excepto para el BT que resulto ser el menos activo. La tendencia es: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT. Con respecto a la oxidación de los tiofénicos (2-MT y 2,5-DMT), existen varios estudios en la literatura que reportan que estos compuestos son difícil de oxidar debido a su baja densidad electrónica en el átomo de azufre [Otsuki *y col.*, 2000; Shiraishi *y col.*, 2004]. En general la reactividad de los compuestos heterocíclicos pobres en electrones son más resistentes a la oxidación [Joule *y col.*, 1996].

La reactividad de 4-MDBT y 4,6-DMDBT se puede explicar por el impedimento estérico causado por los grupos metilo en el anillo bencénico, que no permite que la especie oxidante tenga contacto con el átomo de azufre, lo que concuerda con los datos reportados por Te *y col.* [2001]

En la literatura se ha reportado que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o RO<sub>2</sub>H deben ser activados para incrementar su reactividad [Struckul, 1992]. Los metales de transición logran esta activación generando peroxocomplejos, oxocomplejos o radicales libres. En el caso de oxidantes que intercambian un electrón, como Co(III), Mn(III), Ce(IV),



Fe(III), Cu(II), etc., los iones metálicos actúan como iniciadores de autooxidación por radicales libre. La ruta peroxometálica involucra a elementos de transición con una configuración  $d^0$ , por ejemplo: el Mo(VI), W(VI), V(V) y Ti(IV) lo cuales, contienen la unidad M=O (molibdenilo, tungstenilo, vanadilo o titanilo), mientras que, los metales como: el Cr(VI), V(V), Mn(V), Ru(VI), Ru(VIII) y Os(VIII) generalmente utilizan la ruta oxometálica. El V(V) puede seguir la ruta peroxometálica o la oxometálica, dependiendo del sustrato [Arends *y col.*, 2001].

Una diferencia importante es, que la ruta peroxometálica no involucra ningún cambio en el estado de oxidación del metal, es decir, el metal actúa como un ácido de Lewis y su actividad no esta restringida a cambios en los elementos de valencia. En contraste, la ruta oxometálica involucra un cambio en el estado de oxidación del metal. Las reacciones que típicamente involucran rutas peroxometálicas son la epoxidación de olefinas y oxidaciones de heteroátomos.

De acuerdo con lo antes dicho, se esperaría que el vanadio empleara la ruta peroxometálica en las reacciones de oxidación en el proceso ODS, pero esto implica que el vanadio no sufra cambio en su estado de oxidación, lo que se contrapone con los cambios de coloración observados durante la reacción.

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

Por lo antes dicho y por los resultados obtenidos en este trabajo, no es posible proponer un mecanismo por el cual se lleve a cabo la reacción, dado que, es posible que las tres rutas mencionadas para el vanadio estén presentes, aunque diversas publicaciones reportan que la actividad del  $H_2O_2$  se lleva a cabo por la formación de peroxocomplejos de vanadio [Struckul, 1922; Bortolini *y col.*, 2005; Anisimov *y col.*, 2003]. El cambio en las coloraciones de la solución atribuidos a los diferentes estados de oxidación, podría ser debido a un mecanismo simultáneo de

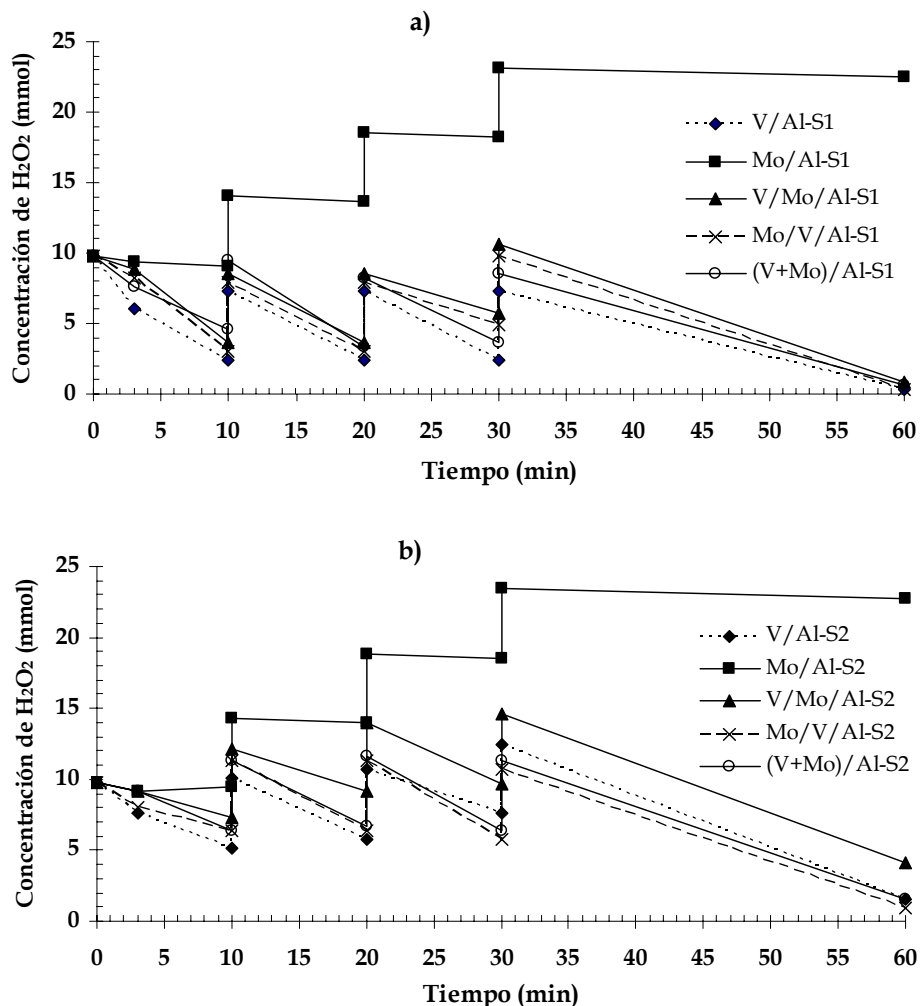
autooxidación por radicales libres, el cual involucre un cambio en el estado de oxidación del vanadio y la formación de un ciclo catalítico con la reoxidación del catalizador de  $V^{4+}$  a  $V^{5+}$  con las adiciones sucesivas del agente oxidante.

### 3.2.3.- Descomposición del agente oxidante

Durante la reacción se tomaron muestras de la fase disolvente para evaluar el contenido de  $H_2O_2$  en el sistema. En la Figura 3.17 se presentan los perfiles de descomposición del  $H_2O_2$ , durante las reacciones de ODS con ambas series de catalizadores (S1 y S2). Es necesario aclarar que todas las curvas parten de una concentración inicial de 9.8 mmol de  $H_2O_2$  y cada uno de los incrementos a 10, 20 y 30 min. corresponden a adiciones de 4.9 mmol de  $H_2O_2$ . En esta figura se observa que la descomposición del oxidante es ligeramente similar para los catalizadores que tienen en su formulación el vanadio, sin embargo, para los que solo tienen Mo, estos perfiles difieren apreciablemente de los anteriores, pero similares entre si. También se puede apreciar que, en las pruebas en las que participan los catalizadores que contienen vanadio, el oxidante se descompone casi en su totalidad, mientras que en las pruebas en las que los catalizadores que contienen únicamente Mo el oxidante no se descompone significativamente. De aquí se puede inferir, que un factor importante en la oxidación de los compuestos organoazufrados es la descomposición del  $H_2O_2$ , en el cual, el catalizador juega un papel importante de este proceso.

Gomez *y col.* [2005], demostraron que el disolvente por si solo no descompone el  $H_2O_2$ , sin embargo, en presencia de un catalizador ( $V_2O_5/Al_2O_3$ ) la descomposición es evidente. Éstos resultados demostraron que el catalizador y disolvente interactúan en la generación de especies oxidantes, probablemente al promover diferentes estados de oxidación del catalizador, relacionados con las diferentes coloraciones que se observan durante la reacción. Como ya se mencionó con anterioridad, el vanadio es capaz de seguir varias rutas para la activación del

oxidante, y el Mo sólo una ruta, esto se ve reflejado en los perfiles de descomposición del oxidante.



**Figura 3.17.** Descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la reacción. a) Serie S1, b) Serie S2. En todos los sistemas se parte de 9.8 mmol iniciales de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

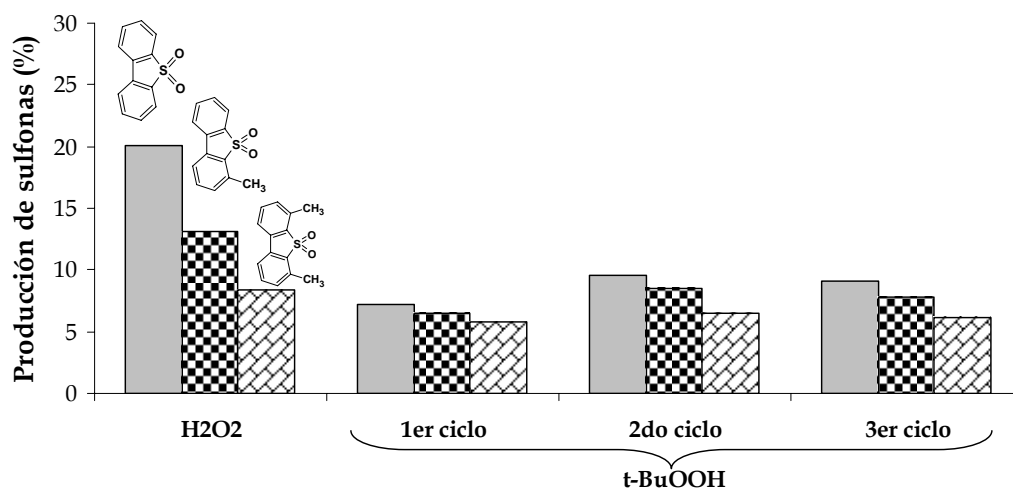
Los catalizadores a base de V participan activamente en la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y en la generación de especies oxidantes, y con éstos se obtienen mejores rendimientos a sulfonas, mientras que, con el Mo el oxidante se acumula en el sistema, lo que indica que no ha reaccionado y el rendimiento a sulfona es muy bajo. También se podría afirmar que, bajo estas condiciones de reacción, en los catalizadores bimetalicos el V es más activo que el Mo.

La descomposición del oxidante esta relacionada con los niveles de producción de sulfonas, pero esto no implica que el catalizador que descompone en mayor proporción el oxidante resulte ser el más activo, dado que, uno de los productos de la descomposición es el  $O_2$  el cual escapa del sistema reaccionante fácilmente.

### 3.2.4.- Prueba de actividad en varios ciclos

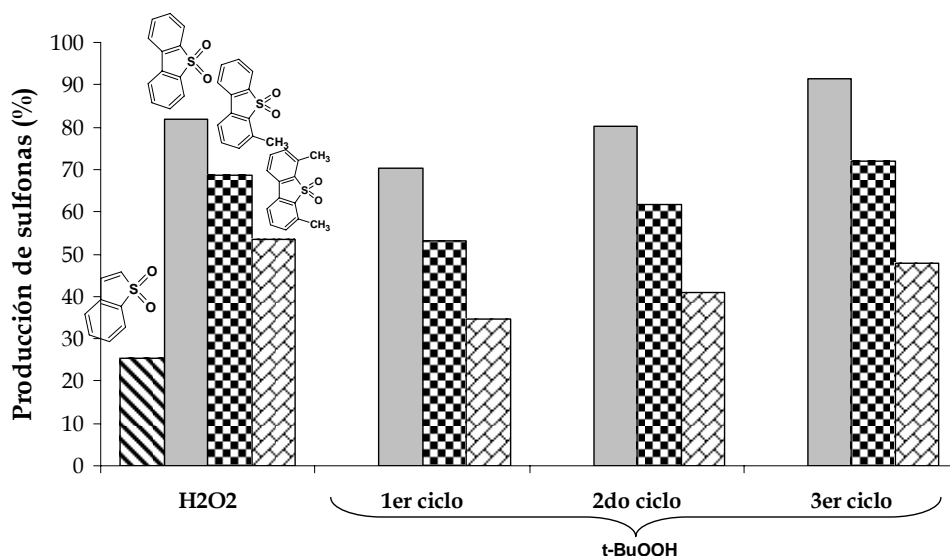
Si es aventurado decir que el catalizador más activo es el que descompone mayormente el oxidante, entonces la actividad podría relacionarse con la posible estabilización de la especie oxidante. Con la finalidad de evitar la inhibición por la presencia de  $H_2O$  procedente de la descomposición del  $H_2O_2$  [Cedeño *et al.*, 2005] y de la que contiene como impureza (70% peso), y además, por el carácter hidrofílico de [Cedeño *et al.*, 2006] los catalizadores, se procedió a utilizar el *terbutil hidroperóxido* (t-BuOOH) como oxidante orgánico. Dado que, uno de los objetivos es realizar el proceso ODS en forma continua, se procedió a realizar pruebas de actividad, utilizando el mismo catalizador en tres ciclos de actividad.

En la Figura 3.18 se muestran los resultados de actividad del catalizador Mo/Al-S1 en 3 ciclos de actividad y como comparación los resultados de la prueba realizada con  $H_2O_2$  en 1 ciclo. En estos resultados se puede observar, bajo estas condiciones de reacción, que resulta ser mejor oxidante el  $H_2O_2$  que el t-BuOOH, dado que en un solo ciclo se produce mayor cantidad de sulfonas. Dentro los resultados obtenidos de la oxidación realizada con t-BuOOH, se observa que presentan el siguiente orden de reactividad: 2do ciclo ~ 3er ciclo > 1er ciclo, en este caso el catalizador después del 2do ciclo tiende a estabilizarse.



**Figura 3.18.** Actividad prolongada para el catalizador Mo/Al-S1. 1er, 2do y 3er ciclo realizados con t-BuOOH. Y como referencia se utilizó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En la Figura 3.19 se muestran los resultados de la actividad en 3 ciclos para el catalizador Mo/V/Al-S1 y los resultados de actividad con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 1 ciclo. De estos resultados de actividad se puede observar claramente que el catalizador presenta el siguiente orden de actividad: 3er ciclo > 2do ciclo > 1er ciclo.



**Figura 3.19.** Actividad prolongada para el catalizador Mo/V/Al-S1. 1er, 2do y 3er ciclo realizados con t-BuOOH. Y como referencia se utilizó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Con estos resultados se plantea la posibilidad de la reutilización del catalizador a base de V en un proceso continuo de ODS. En este sistema se podría hablar de una reactivación del catalizador, dado el incremento obtenido en el 2do y 3er ciclos.

### 3.2.5.- Efecto de la etapa de extracción en la ODS (E4-O)

El proceso ODS de compuestos benzotiofénicos, en presencia de un disolvente de extracción y con un catalizador sólido, es llevado a cabo en dos pasos básicamente, primero los compuestos de azufre son extraídos del diesel al disolvente y posteriormente oxidados a sus correspondientes sulfonas, conforme al esquema de reacción mostrado en la Figura 3.20 [Gomez y col., 2005] . La extracción de los compuestos de azufre se logra en pocos minutos (menos de 10 min a 60°C), y la reacción de oxidación toma lugar después.

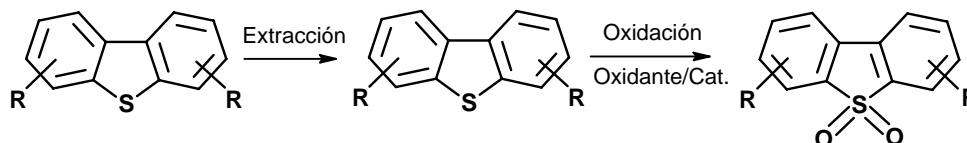


Figura 3.20. Esquema de ODS.

Donde el paso determinante es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados, por lo cual, la cantidad extraída debe determinar el alcance de la reacción, de tal forma que si se incrementara la cantidad extraída sería posible incrementar la eficiencia del proceso ODS. De esta manera, si primero se hace una extracción exhaustiva y después la oxidación, sin separación de fases, se podría demostrar si hay alguna interrelación entre ellas. Para lo cual, se esperaría obtener una mayor producción de sulfonas, lo cual revelaría que la etapa de extracción no es despreciable en el proceso ODS.

Para probar lo antes dicho se realizó un experimento adicional. El diesel y disolvente fueron cargados en el reactor y se mantuvieron en agitación por un periodo de 4 horas, para garantizar la máxima extracción de los compuestos organoazufrados de la fase diesel al disolvente, posteriormente se adicionó el catalizador (V/Mo/Al-S1) y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En la Tabla 3.4 se muestran los resultados de remoción total a los 60 min. de reacción para los procesos de extracción prolongada (E4-O) en comparación con el proceso ODS. En esta tabla se observa que la remoción total es ligeramente mayor, en el proceso en el que las fases permanecen más tiempo en contacto (E4-O) antes de iniciada la reacción de oxidación. De la cantidad de compuestos organoazufrados que han sido eliminados de la fase diesel (remoción total), una fracción corresponde a la extracción física sin reaccionar, mientras el resto son oxidados a las sulfonas correspondientes.

**Tabla 3.4.** Efecto de la etapa de extracción en ODS.

	<b>Proceso:</b>	
	<b>ODS</b>	<b>E4-O</b>
<b>Remoción total (%)</b>		
DBT	98	99
4-MDBT	96	97
4,6-DMDBT	92	94
<b>Sulfonas (%)</b>		
DBT-O2	87	97
4-MDBT-O2	67	76
4,6-DMDBT-O2	54	64

Dado que, las moléculas de sulfonas son más polares que sus precursoras [Otsuki *y col.*, 2000; Te *y col.*, 2001; Murata *y col.*, 2004], estas se encuentran preferentemente en el disolvente y por lo tanto desplazan el equilibrio de extracción favoreciendo la remoción de estos. Aunque los resultados de remoción total muestran que esta no se ve afectada considerablemente entre los procesos ODS y E4-O. En los resultados mostrados en la Tabla 3.4 se puede observarse que

la extracción prolongada antes de la reacción de oxidación (E4-O), favorece la formación de sulfonas hasta en un 10 %, con respecto al proceso ODS. Por lo tanto, se podría decir que la producción de sulfonas esta limitada por la cantidad de compuestos dibenzotiofénicos extraídos del diesel al disolvente.

El proceso E4-O presenta una ventaja sobre el ODS, lo cual sugiere que podría efectuarse primero la extracción por un periodo tal en el que se alcance el equilibrio en la extracción, y después se continúe con la oxidación sin separar las fases.

Los resultados reportados en el apéndice B muestran que, de los factores que afectan el proceso ODS, la presencia de agua en el sistema es el factor predominante. El agua tiende a cambiar la polaridad del disolvente, lo cual inhibe la extracción de los compuestos organoazufrados y por ende la oxidación de los mismos.

La extracción intensiva de los compuestos organoazufrados, para su posterior oxidación (E4-O) favorece la formación de sulfonas y ligeramente la remoción total de los compuestos azufrados, en comparación al proceso ODS, demostrando la importancia del paso de extracción en el proceso.

Cuando se lleva a cabo la oxidación sólo en presencia de la fase disolvente (EyO), después de extracción, se obtiene una disminución en la actividad de los compuestos organoazufrados, respecto a las pruebas en las que no hay separación de fases (ODS, E4-O), debido a que éste es un proceso consecutivo donde la extracción y la remoción total son favorecidas por la oxidación de los compuestos organoazufrados.



## CONCLUSIONES

Se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron prototipos de catalizadores mono y bi-metálicos de vanadio ( $V_2O_5$ ) y/o molibdeno ( $MoO_3$ ) soportados en  $\gamma-Al_2O_3$ , preparados por impregnación incipiente de los precursores en secuencia sucesiva o simultánea.

La secuencia de impregnación no altera en forma significativa las propiedades texturales de los catalizadores con respecto al soporte, conservándose la distribución monomodal de poros. Aunque el área específica, el tamaño y volumen de poro disminuyen en función de la carga de los metales (V y Mo), éstos se depositan preferentemente en las paredes internas de los poros grandes y una pequeña proporción obstruye los poros más pequeños. Con respecto a la secuencia de impregnación no se observó una clara funcionalidad de ésta con las propiedades texturales.

En los catalizadores de la serie S1, formulados a base de V, a mayor área específica mayor es la producción de sulfonas y por lo tanto, mayor remoción total. Mientras que, con respecto a los catalizadores de la serie S2, no hay una clara dependencia entre las propiedades texturales y la actividad catalítica.

La caracterización de la serie S1, mostró que las especies predominantes son cristalitas de  $V_2O_5$  y  $MoO_3$ , determinado por DRX y Raman, mientras que los correspondientes a la serie S2 sólo V/Al-S2 presenta cristalitas de  $V_2O_5$ , y en el resto de la serie el material depositado se encuentra bien disperso. Con estos resultados se infiere que la principal interacción del V y Mo es con el soporte y no entre ellos. De acuerdo al análisis SEM-EDX, no se observan segregaciones de V o Mo, sino que, una buena dispersión del material sobre el soporte.

Los catalizadores V/Al-S1 y V/Al-S2 son los que se reducen en mayor proporción (93 y 87 % respectivamente), y en particular V/Al-S1 es el que se empieza a reducir a una temperatura menor que el resto de los catalizadores y también, éste resulta ser el más activo en la formación de sulfonas.

De los resultados de TPR es difícil de establecer una correlación entre la reducibilidad y el nivel de desulfuración. En los sistemas catalíticos bimetálicos, la presencia del Mo provoca que el V se reduzca en una menor proporción. Probablemente debido a la formación de especies que no se reducen a las condiciones dadas. Los sistemas catalíticos que resultaron ser los más activos son: V/Al-S1 y V/Al-S2, dado que con estos sistemas se obtiene una remoción superior al 93 y 85 %, y mientras que en el rendimiento a sulfonas del 67 y 47 % respectivamente.

En todos los sistemas catalíticos, el rendimiento a sulfonas muestra que los compuestos azufrados presentan el siguiente orden de reactividad: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT.

Con los resultados obtenidos en este trabajo, no es posible proponer un mecanismo por el cual se lleve a cabo la reacción, dado que, es posible que las tres rutas mencionadas (peroxometálica, oxometálica y radicales libres) podrían estar presentes para el vanadio, aunque diversas publicaciones reportan que la actividad del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se lleva a cabo por la formación de peroxocomplejos de vanadio. El cambio en las coloraciones de la solución atribuidos a los diferentes estados de oxidación, podría ser debido a un mecanismo simultáneo de autooxidación por radicales libres, el cual involucre un cambio en el estado de oxidación del vanadio y la formación de un ciclo catalítico con la reoxidación del catalizador de V<sup>4+</sup> a V<sup>5+</sup> con las adiciones sucesivas del agente oxidante. Mientras que, para el Mo solo es posible la ruta peroxometálica.

Los resultados de la descomposición del agente oxidante demostraron que el catalizador y disolvente interactúan en la generación de especies oxidantes, probablemente al promover diferentes estados de oxidación del catalizador de los catalizadores a base de V, relacionados con las diferentes coloraciones observadas durante la reacción. Dado que el vanadio es capaz de seguir varias rutas para la activación del oxidante, y el Mo solo por una ruta, esto se ve reflejado en los perfiles de descomposición del oxidante.

La descomposición del oxidante esta relacionada con los niveles de producción de sulfonas, pero esto no implica que el catalizador que

descompone en mayor proporción el oxidante resulte ser el más activo, dado que, uno de los productos de la descomposición es el O<sub>2</sub>.

La etapa de extracción tiene efectos sobre el proceso ODS, dado que si se permite que se alcance el equilibrio en la extracción antes de realizar la etapa de oxidación, (proceso E4-O), se podría obtener una mayor producción de sulfonas, aunque esto no implica una mayor remoción total de azufrados.

Bajo las condiciones de reacción reportadas en este trabajo, los catalizadores de V y/o Mo son una alternativa como materiales catalíticos utilizados en la desulfuración oxidativa del diesel. Es posible la reutilización de los catalizadores en un proceso continuo.

La combinación de V y Mo para la reacción de oxidación de compuestos organoazufrados no muestra indicios de algún efecto sinérgico, el vanadio podría ser el único que participa en la reacción oxidativa, debido a su facilidad para activar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y formar alguna especie oxidante.

## Referencias bibliográficas

- Aida, T. (1993). "Method of recovering organic sulfur compounds from liquid fuel". European patent 565,324.
- Aida, T.; Yamamoto, D.; Iwata, M. and Sakata, K. (2000). "Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel". *Heteroatom chemistry* 22, 241-256.
- Arends, I. W. C. E. and Sheldon, R. A. (2001). "Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments". *Applied Catalysis A: General* 212, 175-187.
- Anisimov, A. V.; Fedorova, E. V.; Lesnugin, A. Z.; Senyavin, V. M.; Aslanov, L. A.; Ribakov, V. B. and Tarakanova, A. V. (2003). *Catalysis Today* 78, 319.
- Babich, I. V. and Moulijn, J. A. (2003). "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". *Fuel* 82, 607-631.
- Bañares, M. A. and Khatib, S. J. (2004). "Structure-activity relationships in alumina-supported molybdena-vanadia catalysts for propane oxidative dehydrogenation". *Catalysis Today* 96, 251-257.
- Bonde, S. E.; Chapados, D.; Gore, W. L.; Dolbear, G. and Skov, E. (2000). "Desulfurization by selective oxidation and extraction of sulphur-containing compounds to economically achieve ultra-low proposed diesel fuel sulfur requirements". NPRA, Annual Meeting, March 26-29, San Antonio, TX. AM-00-25.
- Bortolini, O. and Conte, V. (2005). "Vanadium (V) peroxocomplexes: Structure, chemistry and biological implications". *Journal of Inorganic Biochemistry* 99, 1549-1557.
- Cedeño C., L.; Navarro A., J. F. and Gutierrez A, A. (2006). "Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process". *Catalysis Today*. Article in press.
- Cedeño C., L.; Hernández, E.; Pedraza, F. and Murrieta, F. (2005a). "Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst". *Catalysis Today* 107-108, 564-569.
- Cedeño-Caero, L.; Martínez-Abarca, E; Gómez-Díaz, M. y Pedraza-Archila, F. (2005b). "Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados". *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 4, 241-252.
- Cedeño Caero, L. (1999). Tesis doctoral. "Estudio de óxidos mixtos alúmina-titania como soportes para catalizadores de HDS". Facultad de Química, UNAM. México, D. F.

- Chary, Komandur V.R. (2004). "Dispersion and Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts". Catalysis Division, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad 500 007, India. *Bulletin of the Catalysis Society of India* 3, 10-22.
- Chary, Komandur V. R., Bhaskar, T., Maheshwar, Jongam J., Ramesh, K. and Rao, Vattikonda V. (2000). "Characterization and reactivity of vanadia-molybdena catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Applied Catalysis A: General* 202, 133-139.
- Dai, Hongxing.; Bell, Alexis T. and Iglesia, Enrique. (2004). "Effects of molybdena on the catalytic properties of vanadia domains supported on alumina for oxidative dehydrogenation of propane". *Journal of Catalysis* 221, 491-499.
- Forte, Paulino. (1996). "Process for the removal of sulfur from petroleum fractions". US Patent 5,582,714.
- Funakoshi, I. and Aida, T. (1998). "Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil". US Patent 5,753,102.
- Gates, B. C. and Topsoe, H. (1997). "Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene". *Polyhedron* 6(18), 3213-3117.
- Gore, W.; Bonde, S.; Dolbear, G. E. and Skov, E. R. (2002). "Method of desulfurization and dearomatization of petroleum liquids by oxidation and solvent extraction" US Patent 20,020,035,306.
- Gore, W. (2000). "Method of desulfurization of hydrocarbons". US Patent. 6,160,193.
- Gomez Bernal, H. and Cedeño Caero, L. (2005). "Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuel". *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 3, A28. [www.bepress.com/ijcre/vol3/A28](http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A28).
- Gosling, C. and Molinari, D. (2004). "The Role of Oxidative Desulfurization in an Effective ULSD Strategy". NPRA, Annual Meeting, March 21-23, San Antonio, TX. AM-04-48.
- Han, Y. Z. and Leyshon, D. W. (2005). "Desulfurization process". US Patent 20,050,109,677.
- Hulea, V.; Fajula, F. and Bousquet, J. (2001) "Mild oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves—A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels". *Journal of Catalysis* 198, 179-186.
- Ishihara, A.; Wang, D.; Dumeignil, F.; Amano, H.; Weihua, Q. E. and Kabe, T. (2005). "Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process". *Applied Catalysis A: General* 279, 279-287.

- Joule, J. A.; Mills, K. and Smith, G. F. (1996). "Heterocyclic Chemistry". *Chepman & Hall*.
- Kabe, T.; Ishihara, A. and Tajima, H. (1992). "Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil". *Industrial and engineering chemistry research* 31(6), 1577-1580.
- Kabe, T.; Ishihara, A. and Qian, W. (1999). "Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation". Wiley-VCH.
- Khare, G. P.; Engelbert, D. R. and Cass, B. W. (2000). "Transport desulfurization process utilizing a sulfur sorbent that is both fluidizable and circulatable and a method of making such sulfur sorbent". US Patent 6,056,871.
- Levy, R. E.; Rappas, A. S.; Nero, V. P. and DeCanio, S. J. (2001). "UniPure's ASR-2 diesel desulfurization process: A novel, cost-effective process for ultra-low sulfur diesel". NPRA, Annual Meeting, New Orleans, LA. AM-01-10.
- López-Cordero, R. y López-Agudo, A. (1988). "Influencia de la preparación sobre los perfiles RTP y actividad para HDS de catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ". Acta del XI Simposium Iberoamericano de Catálisis. Guanajuato, México, Junio 1988. IMP, Junio, 563-570.
- Liotta, F. J. and Han, Y. Z. (2003). "Production of ultra-low sulfur fuel by selective hydroperoxide oxidation". NPRA, Annual Meeting, March 23-25. San Antonio, TX. AM-03-23.
- Ma, X.; Sakanishi, K. and Mochida I. *Ind. Eng. Chem.* 33 (1994) 218
- Mei, H.; Mei, B. W. and Yen, T. F. (2003). "A new method for obtaining ultra-low sulfur fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization". *Fuel* 82, 405-414.
- McFarland, B. (1999). "Biodesulfurization". *Current Opinion in Microbiology* 2, 257-264.
- Monticello, Daniel J. (1998). "Riding the fossil fuel biodesulfurization wave". *CHEMTECH* 28 (7). 38-45.
- Moreau, P.; Hulea, V.; Gomez, S.; Brunel, D. and Renzo, F. D. (1997). "Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolitas". *Applied Catalysis A: General* 155, 253-263.
- Murata, S.; Murata, K.; Kidena, K. and Nomura, M. (2004). "A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes". *Energy & Fuels* 18, 116-121.
- NOM-086-SEMARNAT-2003. Proyecto de norma oficial mexicana PROY-NOM-086-SEMARNAT-2005.- "Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental".

- Orozco, F. (1985). "Análisis químico cuantitativo". 16ª ed. Ed. Porrúa, México D. F.
- Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W.; Ishihara, A.; Imai, T. and Kabe, T. (2000), "Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction". *Energy & Fuels* 14, 1232-1239.
- Palomeque, Jorge; Clacens, Jean-Marc and Figueras, F. (2002). "Oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide catalyzed by solid base". *Journal of Catalysis* 198, 179-186.
- Peña Olguín, Luisa Fernanda. (1993). Tesis de licenciatura: "Caracterización de catalizadores por métodos de temperatura programada". Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. Cuautitlán Izcalli, Estado de México.
- Ramírez-Verduzco L. F., Torres-García E., Gómez-Quintana R., Gonzalez-Peña V. and Murrieta-Guevara F. (2004). "Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent". *Catalysis Today* 98, 289-294.
- Reddy, Ettireddy P. and Varma, Rajender S. (2004). "Preparation, characterization, and activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts". *Journal of Catalysis* 221, 93-101.
- Reddy, B. M.; Narsimha, K.; Rao, P. K. and Mastikhin, V. M. (1989). "Influence of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> on the dispersión and activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in vanadia-silica catalysts". *Journal of Catalysis* 118, 22-30.
- Savage, D. W.; Kaul, B. K.; Dupre, G. D.; O'Bara, J. T.; Wales, W. E. and Ho, T. C. (1995). "Deep desulfurization of distillate fuels". US Patent 5,454,933.
- Shiraishi, Yasuhiro and Hirai, Takayuki. (2004). "Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction". *Energy and Fuels* 18, 37-40.
- Smith, M. B. (1994). Organic Synthesis. McGraw-Hill Inc.
- Song, Chunshan. (2003). "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel". *Catalysis Today* 86, 211-263.
- Song, C. and Ma, X. (2003). "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization". *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 207-238.
- Struckul, G. (1992). "Catalytic with hydrogen peroxide as oxidant". Struckul G (Ed) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Te, M.; Fairbridge, C. and Ring, Z. (2001). "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems". *Applied Catalysis A: General* 219, 267-280.

- Van der Waal, J. C.; Rigutto, M. S. and van Bekkum, H. J. (1994). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1241.
- Vuurman, M. A. and Wachs I. E. (1992). "Raman spectroscopy of  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3-V_2O_5$  and  $Fe_2O_3-V_2O_5$  supported on alumina catalysts: influence of coverage and dehydration". *Journal of Molecular Catalysis* 77, 29-39.
- Wang, D.; Qian, E. W.; Amano, H.; Okata, K.; Ishihara, A. and Kabe, T. (2003). "Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide". *Applied Catalysis A: General* 253, 91-99.
- Weckhuysen, B., M. and Keller, D., E. (2003). "Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis". *Catalysis Today* 78, 25-46.
- Zannikos, F.; Lois, E. and Stournas, S. (1995). "Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction". *Fuel Processing Technology* 42, March 35-45.



## APÉNDICE A

### Resultados de TPR

**Tabla A1.** Resultados TPR.

Muestra	Área del 1er pico mV°C	Área del 2do pico mV°C	Contenido teórico de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y/o MoO <sub>3</sub> , mmol	Consumo teórico de H <sub>2</sub> mmol	Consumo real de H <sub>2</sub> mmol	Grado de reducción %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.794	----	0.576		1.152	
Monocapa de V y/o Mo, Serie S1						
V/Al-S1	0.555	0.459	0.227 / ---	0.454	0.422	<b>93</b>
Mo/Al-S1	0.408	1.201	--- / 0.295	0.884	0.663	<b>75</b>
V/Mo/Al-S1	1.628	0.735	0.227 / 0.246	1.192	0.989	<b>83</b>
Mo/V/Al-S1	1.278	1.076	0.189 / 0.291	1.251	0.971	<b>78</b>
(V+Mo)/Al-S1	1.464	0.8132	0.194 / 0.2518	1.144	0.942	<b>82</b>
Mitad de la monocapa de V y/o Mo, Serie S2						
V/Al-S2	0.265	0.277	0.123 / ---	0.247	0.216	<b>87</b>
Mo/Al-S2	0.158	0.737	--- / 0.161	0.483	0.369	<b>76</b>
V/Mo/Al-S2	0.773	0.574	0.124 / 0.146	0.685	0.555	<b>81</b>
Mo/V/Al-S2	0.811	0.532	0.112 / 0.161	0.707	0.568	<b>80</b>
(V+Mo)/Al-S2	0.772	0.555	0.113 / 0.148	0.670	0.554	<b>83</b>

**Nota:** los datos de la tabla están con referencia a 0.25 g de muestra de catalizador.

En la Tabla A2 se muestran las temperaturas de máximo consumo de H<sub>2</sub> para el primer pico de reducción de cada uno de los perfiles de reducción catalizadores.

**Tabla A2.** Temperatura de máxima rapidez de consumo de H<sub>2</sub>.

Catalizador, Serie S1	T <sub>max</sub>	Catalizador, Serie S2	T <sub>max</sub>
V/Al-S1	517	V/Al-S2	514
Mo/Al-S1	460	Mo/Al-S2	508
V/Mo/Al-S1	554	V/Mo/Al-S2	519
Mo/V/Al-S1	548	Mo/V/Al-S2	499
(V+Mo)/Al-S1	558	(V+Mo)/Al-S2	508

## **APÉNDICE B:**

Trabajos publicados relacionados con la tesis

# Revista de la academia de Catálisis

V o l . 6 , N o . I , 2 0 0 5

**IX**

**Congreso**



**Academia Mexicana  
de Catálisis A.C.**

## CH-035

### Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos

J. S. Becerra Hernández, H. Gómez Bernal, J. F. Navarro Amador y L. Cedeño Caero\*.  
UNICAT, Depto. de Ing. Química, Fac. de Química, UNAM. Cd. Universitaria 04510 México D.F.  
Email: [caero@servidor.unam.mx](mailto:caero@servidor.unam.mx)

**Resumen.** El principal problema de las tecnologías empleadas para la eliminación de los compuestos organoazufrados presentes en los combustibles, está relacionado con el tipo y cantidad de compuestos poliaromáticos de azufre. Los alquil-substituidos alrededor del heteroátomo presentan un gran impedimento estérico y por lo tanto, su reactividad es muy baja. Una alternativa es la oxidación y remoción de los compuestos de azufre, por el proceso denominado oxidesulfuración (ODS). El cual tiene la finalidad de contribuir a la eliminación de los compuestos dibenzotiofénicos altamente refractarios, para la obtención de combustibles con bajo contenido de S (ULSD).

El proceso ODS se lleva a cabo en dos pasos, primero los compuestos de azufre son extraídos y posteriormente oxidados a sus correspondientes sulfonas. Aunque el paso determinante es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados, la cantidad extraída debe determinar el alcance de la reacción, de tal forma que si se incrementa la cantidad extraída sería posible incrementar la eficiencia del proceso ODS. Con esta idea, se realizaron las siguientes pruebas: 1) una extracción exhaustiva antes de la reacción y después la oxidación, y 2) el proceso de extracción física, separación de fases y finalmente, la reacción de la fase conteniendo los compuestos dibenzotiofénicos extraídos. Esta última prueba con el propósito de evaluar si hay alguna dependencia entre los dos pasos del proceso.

El objetivo de este trabajo es evaluar la influencia del proceso de extracción sobre la remoción de dibenzotiofénicos presentes en el diesel, para lo cual se evaluó la actividad catalítica en ODS de un diesel sintético constituido por dibenzotiofeno (DBT), 4-metil-dibenzotiofeno (4-DBT) y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La reacción se llevó a cabo a 60°C, en presencia de  $V_2O_5/Al_2O_3$  o  $V_2O_5/TiO_2$  como catalizadores,  $H_2O_2$  como agente oxidante, y acetonitrilo o butirolactona como disolvente de extracción, manteniendo una relación diesel/disolvente de 1. Se realizaron las pruebas de actividad con dos catalizadores y dos disolventes, para evaluar que los resultados son independientes de la naturaleza de estos.

Los resultados muestran que el proceso con una extracción exhaustiva, incrementa la producción de sulfonas, con respecto a la ODS y al proceso llevado a cabo por extracción y posterior separación de fases. El orden de reactividad obtenido fue: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, mostrando que el impedimento estérico de los grupos alquilo juega un papel importante sobre la actividad catalítica. Aunque la reactividad de estos componentes es considerablemente mayor a los compuestos no refractarios: BT y los alquil substituidos de tiofeno, los cuales también fueron evaluados.

Para realizar el proceso ODS eficientemente: es necesario que las fases diesel y disolventes estén siempre en eficiente contacto, para favorecer el proceso de extracción e incrementar la remoción de dibenzotiofénicos, y el catalizador debe favorecer la descomposición del oxidante, proporcionando suficiente oxígeno reactivo y desfavoreciendo la formación de oxígeno molecular. Otro factor importante que afecta el proceso de extracción y por lo tanto la remoción total de dibenzotiofenos del diesel, es la presencia de agua en el sistema de reacción. La cual inhibe la extracción de los compuestos azufrados de la fase diesel, por una alteración en la polaridad del disolvente, y como consecuencia, una menor producción de sulfonas.

Revista Mexicana de Ingeniería Química (RMIQ)  
Número especial dedicado a la Catálisis

02 de mayo de 2006

Luis Cedeño

UNICAT, Dpto. de Ingeniería Química, Fac. de Química, UNAM. 04510 México D.F.

Estimado Colega,

Tengo el agrado de informarle que la versión corregida de su trabajo

RMIQ-CAT10	<p style="text-align: center;"><b>EFFECTO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN SOBRE LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS BENZOTIOFENICOS</b></p> <p style="text-align: center;"><i>J. S. Becerra Hernández, H. Gómez Bernal, J. F. Navarro Amador y L. Cedeño Caero</i></p> <p style="text-align: center;">UNICAT, Dpto. de Ingeniería Química, Fac. de Química, UNAM</p>
------------	---

Ha sido ACEPTADA para su publicación en la Revista Mexicana de Ingeniería Química-  
Volúmen especial dedicado a Catálisis.

Lo felicito y agradezco su participación en este proceso.

Atentamente



Gabriela Díaz

Editora Invitada

# EFFECTO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN SOBRE LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS BENZOTIOFENICOS CON CATALIZADORES SOPORTADOS DE V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## EFFECT OF THE EXTRACTION PROCESS ON THE OXIDATIVE DESULFURIZATION OF BENZOTHIOPHENIC COMPOUNDS WITH SUPPORTED V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CATALYSTS

J. Santos Becerra Hernández, Hilda Gómez Bernal, Jorge F. Navarro Amador y Luis Cedeño Caero\*

UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Cd. Universitaria 04510 México D.F. Email: [caero@servidor.unam.mx](mailto:caero@servidor.unam.mx)

### Resumen

En el presente trabajo se estudiaron los efectos del paso de extracción, de la cantidad de oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y la presencia de H<sub>2</sub>O en el proceso de remoción de compuestos organoazufrados por desulfuración oxidativa (ODS). Las pruebas de actividad se realizaron con un diesel modelo constituido por dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno. La reacción se realizó a 60°C, con catalizadores de vanadio soportado y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Los resultados muestran que la extracción por un tiempo prolongado favorece considerablemente la oxidación y ligeramente la remoción total de los compuestos azufrados. La oxidación realizada en presencia de ambas fases (diesel y disolvente) es esencial para tener una elevada producción de sulfonas. En estas condiciones, se comprobó que la presencia de agua en el sistema de reacción, inhibe la extracción de los compuestos organoazufrados de la fase diesel y como consecuencia la producción de sulfonas.

**Palabras clave:** desulfuración oxidativa, extracción, dibenzotiofenos, efecto del agua, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Abstract

In the current work, the effects of the extraction step, the oxidant amount (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and H<sub>2</sub>O were studied during the oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds. Activity tests were performed with a model diesel consisting in dibenzothiophene, 4-methyl dibenzothiophene and 4,6-dimethyl dibenzothiophene. The reaction was carried out at 60°C, with supported vanadium catalysts and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant agent. Results show that long-term extraction considerably enhances organosulfur oxidation and slightly increases total sulfur removal. It was also observed that oxidation performed in presence of both phases (diesel and solvent) is essential to obtain high sulfone production. At these conditions, it was proven that water in the reaction system inhibits the organosulfur compounds extraction from the diesel phase and, in consequence, the sulfone production.

**Key Words:** oxidative desulfurization, extraction, dibenzothiophenes, water effect, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 1. Introducción

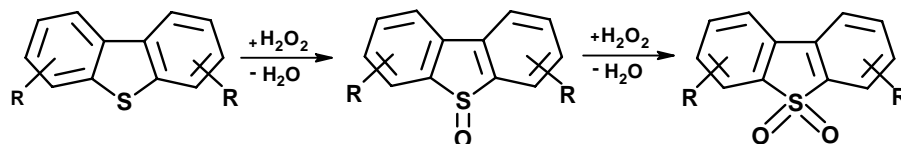
Las nuevas regulaciones ambientales en cuanto al contenido de S en combustibles han motivado la búsqueda de métodos alternativos para la eliminación de los compuestos azufrados. Las tecnologías empleadas actualmente con este fin, tienden a alcanzar niveles

de 500 a 150 ppm de S y la meta de las especificaciones ambientales es lograr una concentración máxima de 15 ppm para el 2006 [Babich y col., 2003; EPA, 2000]. En México se han emitido regulaciones similares para el 2008, aunque en la actualidad las especificaciones son de 500 ppm de S [NOM 086, 2003].

En la industria de la refinación del petróleo, la hidrodesulfuración (HDS) catalítica es el proceso utilizado actualmente para reducir el contenido de los compuestos organoazufrados en los productos como el diesel y la gasolina. Pero su principal desventaja está en la utilización de hidrógeno a elevadas presiones para favorecer la estabilidad del catalizador. Otra problemática de la HDS, está relacionada con el tipo y cantidad de compuestos poliaromáticos de azufre como el DBT y los DBT alquil sustituidos. Estos últimos son muy pocos reactivos en HDS debido al impedimento estérico de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 [Song, 2003].

Para una desulfuración profunda de los combustibles se requiere llevar a cabo la HDS a condiciones más severas que las actuales. Para evitar esto, se propone como una alternativa realizar la desulfuración oxidativa (ODS) posteriormente al proceso de HDS, para alcanzar los bajos niveles de S requeridos. La ODS presenta grandes ventajas, dado que opera a condiciones suaves de temperatura y presión, y no requiere del consumo de hidrógeno.

En este proceso los compuestos benzotiofénicos se oxidan fácilmente a su correspondiente sulfóxido o sulfona, con agentes oxidantes como: los peroxiácidos, alquil hidroperóxido y  $H_2O_2$ , siendo el peróxido de hidrógeno el más utilizado. Esta reacción (Figura 1) puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como el W, Mo y V [Smith, 1994].



**Figura 1. Esquema de oxidación de compuestos organoazufrados.**

El proceso de ODS de compuestos benzotiofénicos, en presencia de un disolvente de extracción y con un catalizador sólido, se lleva a cabo en dos pasos básicamente [Gomez

y col. 2005]; primero los compuestos de azufre son extraídos y posteriormente oxidados a sus correspondientes sulfonas, conforme al siguiente esquema de reacción consecutivo (CS=compuesto organoazufrado):  $CS_{(\text{diesel})} \rightarrow CS_{(\text{disolvente})} \rightarrow \text{Sulfona}_{(\text{disolvente})}$ .

La extracción de los compuestos de azufre se logra en pocos minutos (menos de 10 min. a 60°C), por lo que se considera que el paso determinante es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados. Sin embargo, la cantidad extraída debe determinar el alcance de la reacción, de tal forma que si ésta se incrementa sería posible aumentar la eficiencia del proceso de ODS. De esta manera, si primero se hace una extracción exhaustiva y después la oxidación (con separación de fases), se podría demostrar la hipótesis anterior. Por otro lado, si se incrementa el tiempo de la etapa de extracción (sin separación física de fases) para garantizar condiciones cercanas al equilibrio, y considerando que la mayor cantidad de compuestos organoazufrados se encuentra en el disolvente, se espera que la producción de sulfonas sea mayor y la rapidez de reacción en los primeros minutos se incremente.

Un factor importante en el proceso de ODS es el disolvente de extracción. En un estudio previo [Gomez y col. 2005] se seleccionó al acetonitrilo y butirolactona como los mejores disolventes para el proceso. Aunque con ambos la remoción total de organoazufrados fue similar; con acetonitrilo se obtuvo una mayor oxidación a sulfonas y con butirolactona el proceso de extracción se ve favorecido. Por lo que, dependiendo del solvente a utilizar se puede favorecer una etapa sobre la otra.

El objetivo del presente trabajo es determinar la influencia de la etapa de extracción sobre la oxidación de los compuestos azufrados. Para lo cual se llevaron a cabo diferentes pruebas: la primera consistió en la extracción exhaustiva con separación de fases para llevar a cabo la oxidación sólo en la fase disolvente. Esta se comparó con el proceso convencional de ODS [Cedeño y col. 2005], y se evaluó el efecto del catalizador utilizando  $V_2O_5$  soportado en alúmina o titania. Para completar el estudio de los factores que afectan el proceso ODS, también se llevó a cabo la extracción por tiempo prolongado, para garantizar la mayor extracción de organoazufrados, y se estudió el efecto que tiene la presencia de agua (proveniente de la descomposición del oxidante,  $H_2O_2$ ) y el oxidante en el proceso de ODS.



## 2. Experimentación

### 2.1. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores  $V_2O_5/Al_2O_3$  (17 % peso de  $V_2O_5$ ) y  $V_2O_5/TiO_2$  (11 % peso de  $V_2O_5$ ) fueron preparados por dispersión térmica [Bulushev y col., 2000] de  $V_2O_5$  (99.8%) sobre  $Al_2O_3$  (Catapal B,  $S_g=175 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ó  $TiO_2$  (Hombitec K,  $S_g=120 \text{ m}^2/\text{g}$ ), y fueron denominados respectivamente: V/Al y V/Ti. Como referencia otro catalizador de  $V_2O_5$  soportado en alúmina (denominado V/AlS1 y con el mismo contenido de V que V/Al) se preparó por impregnación incipiente [Dai y col, 2004; Bañares y col, 2004], empleando como precursor  $NH_4VO_3$  (99%) disuelto en una solución de ácido oxálico 2M, con 12h de maduración y secado a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h. Todos los catalizadores se calcinaron a  $500^\circ\text{C}$  por 5 horas en presencia de aire.

### 2.2. Condiciones de reacción

En todas las pruebas de actividad catalítica se utilizó un reactor intermitente equipado con: un condensador, mecanismo de agitación magnética, termómetro y un puerto de muestreo. Para mantener el sistema térmicamente estable, el reactor se encuentra encaquetado y calentado por un recirculador de agua provisto de un termostato que mantiene la temperatura constante.

En las pruebas de actividad catalítica se utilizó un diesel modelo con 616 ppm de azufre de compuestos dibenzotiofénicos: DBT (98%), 4-MDBT (98%) y el 4,6-DMDBT (96%) en n-hexadecano (99%). Se utilizaron como disolventes de extracción: acetonitrilo (99.9 %) y butirrolactona (99 %), y como agente oxidante el  $H_2O_2$  (30 %). Las pruebas se realizaron a  $60^\circ\text{C}$ , presión atmosférica y con 100 mg de catalizador. La relación diesel a disolvente fue de 1 (30/30 mL). La cantidad de  $H_2O_2$  utilizada fue de 1 mL inicial y adiciones sucesivas de 0.5 mL en 10, 20 y 30 min.

Para el estudio se realizaron 5 pruebas:

**A) Desulfuración Oxidativa (ODS).** El reactor es cargado con el diesel, disolvente y el catalizador (condiciones descritas con anterioridad). A la temperatura de operación ( $60^\circ\text{C}$ ), se inicia la reacción por 1 h. con la adición sucesiva de  $H_2O_2$ . Esta experiencia se realizó como prueba de referencia [Cedeño y col. 2005].

**B) Extracción intensiva y su posterior oxidación (E4-O).** El diesel y disolvente son cargados en el reactor y se mantienen en agitación por un periodo de 4 horas a 60°C, para garantizar la máxima extracción de los compuestos organoazufrados de la fase diesel al disolvente. Posteriormente se adicionó el catalizador (V/AIS1) y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y se lleva a cabo la reacción por 60 min.

**C) Oxidación en fase disolvente (EyO).** En esta prueba, el reactor es cargado con el diesel y disolvente, se mantienen en agitación por 1 h., para extraer los compuestos benzotiofénicos del diesel, y posteriormente se separan las fases. La reacción de oxidación se realizó sólo con la fase disolvente, agregando el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el catalizador.

**D) Análisis del efecto del agua.** Para el estudio de este efecto, se realizó la siguiente experiencia: se cargaron al reactor el diesel y disolvente. Se agregó 1 mL inicial de agua desionizada y con posteriores adiciones de 0.5 mL a los 5, 10 y 20 min. Con el objeto de emular las adiciones sucesivas del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante el proceso de ODS. El catalizador se añadió al sistema hasta los 30 minutos de iniciado el experimento, para observar si éste tiene algún efecto en la extracción.

**E) Efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el catalizador.** En esta experiencia se cargaron al reactor el diesel y disolvente. Se agregó inicialmente 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y posteriores adiciones de 0.5 mL a los 5, 10 y 20 min. El catalizador se integró al sistema hasta los 30 minutos de iniciado el experimento. En esta prueba y en la anterior se utilizó butirolactona (BuL), dado que este disolvente presenta la mayor eficiencia para la extracción de organoazufrados [Gómez y col. 2005, Ramírez y col. 2004].

### **2.3. Análisis del avance de la reacción**

El avance de las reacciones de oxidación de los compuestos azufrados se determinó por medio de análisis cromatográfico de todos los componentes en ambas fases (diesel y disolvente), empleando un cromatógrafo HP5890 Series II equipado con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m. Los reactivos y productos de reacción se identifican por sus tiempos de retención y por espectroscopia de masas, utilizando un equipo HP GCD system Plus G1800B. El análisis de la concentración del agente oxidante se evaluó por yodometría.

En estas condiciones de reacción no se observa la formación de sulfóxidos y los productos de oxidación son sólo las sulfonas correspondientes.

Los resultados de actividad se presentan en función de la remoción total de DBTs de la fase diesel y la producción a sulfonas. Expresadas en términos de la concentración inicial de DBTs ( $C_0$ ), de la concentración de DBTs a un tiempo dado ( $C_t$ ) y de la concentración de sulfonas ( $C_{SO_{2t}}$ ).  $C_0$  y  $C_t$  corresponden a la fase diesel y  $C_{SO_{2t}}$  en la fase disolvente.

$$\text{Remoción Total} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \qquad \text{Producción de Sulfonas} = \frac{C_{SO_{2t}}}{C_0}$$

### 3. Resultados y discusión

Los catalizadores (V/Al, V/Ti, V/AlS1) fueron analizados por DRX, los resultados muestran los picos de difracción característicos de  $V_2O_5$  ( $2\theta=20, 26, 31, 15^\circ$ ) y del soporte correspondiente:  $2\theta=46, 67, 39.6^\circ$  para alúmina y  $2\theta=25.3, 48, 37.8, 55^\circ$  para titania anatasa (Figura 2). Obteniéndose las mismas especies superficiales de V en los 3 catalizadores.

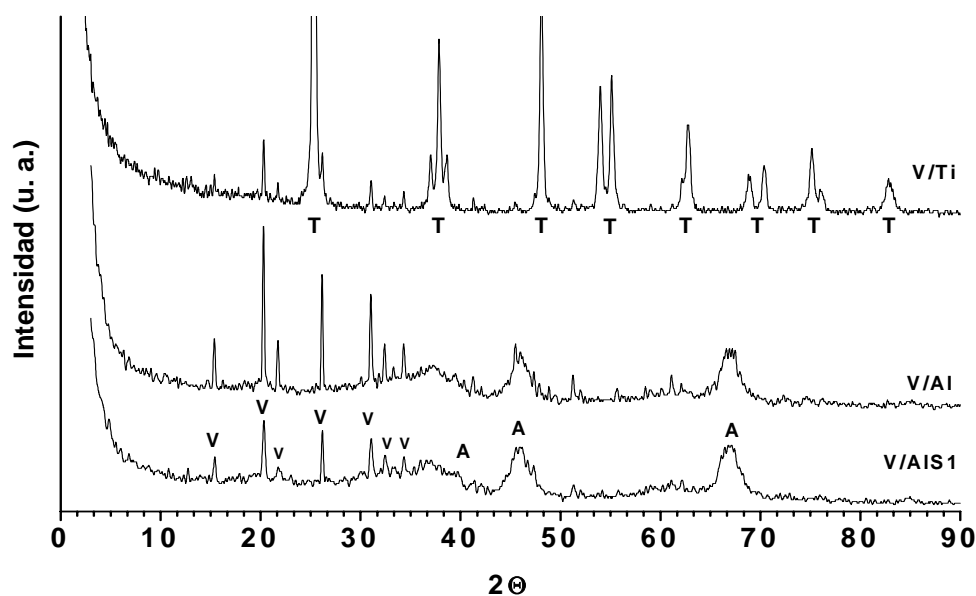
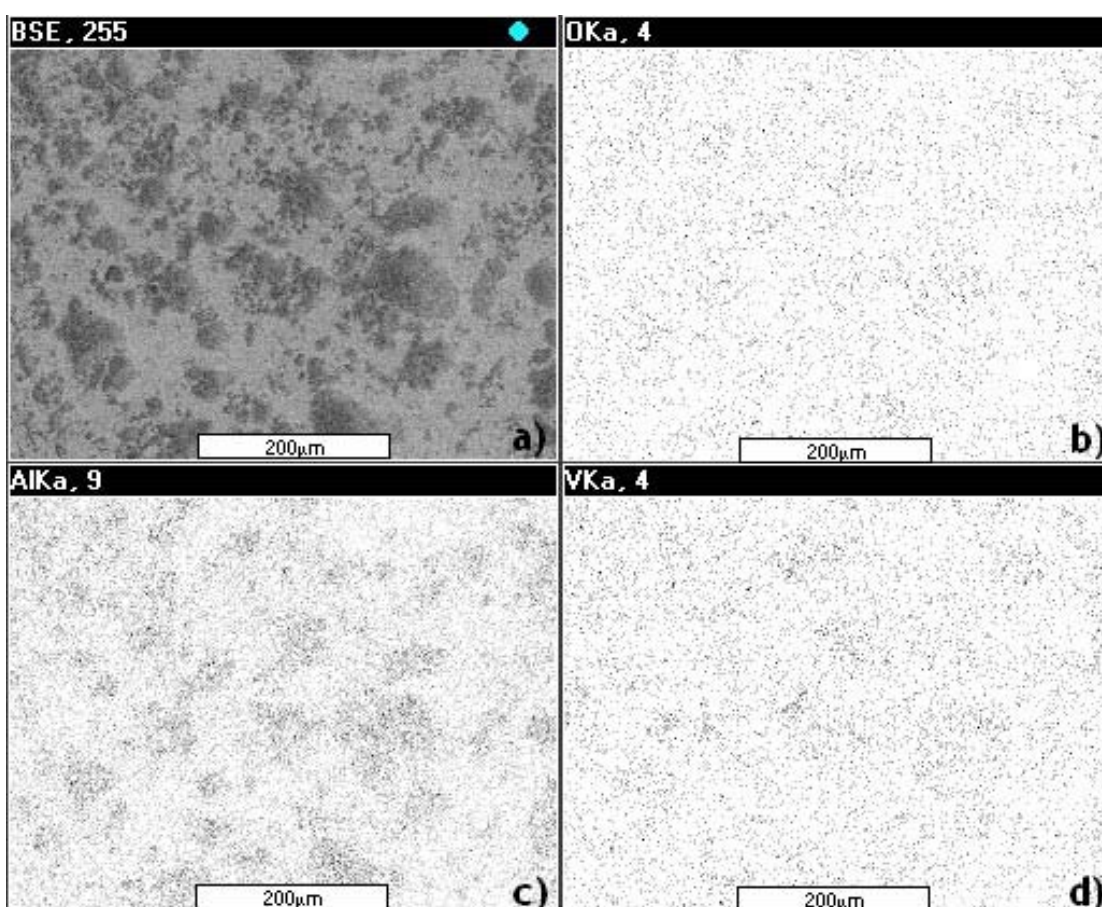


Figura 2. Difractogramas de rayos X de los catalizadores. (A)  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , (T)  $TiO_2$  anatasa, (V)  $V_2O_5$ .

Por adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron las siguientes áreas específicas: 168, 37 y 122 m<sup>2</sup>/g, para V/Al, V/Ti y V/AlS1, respectivamente. Donde sobresale la pérdida de área de V/AlS1 con respecto a V/Al, la alúmina (175 m<sup>2</sup>/g) impregnada pierde el 30% de superficie mientras que por dispersión térmica sólo el 4%. Por lo que este método permite una mejor dispersión de la fase activa. Sin embargo para V/Ti, preparado por dispersión térmica, la pérdida de superficie es considerablemente mayor (de 120 a 37m<sup>2</sup>/g), debido a la obstrucción de microporos y por lo tanto, un aumento en el diámetro promedio de poro.



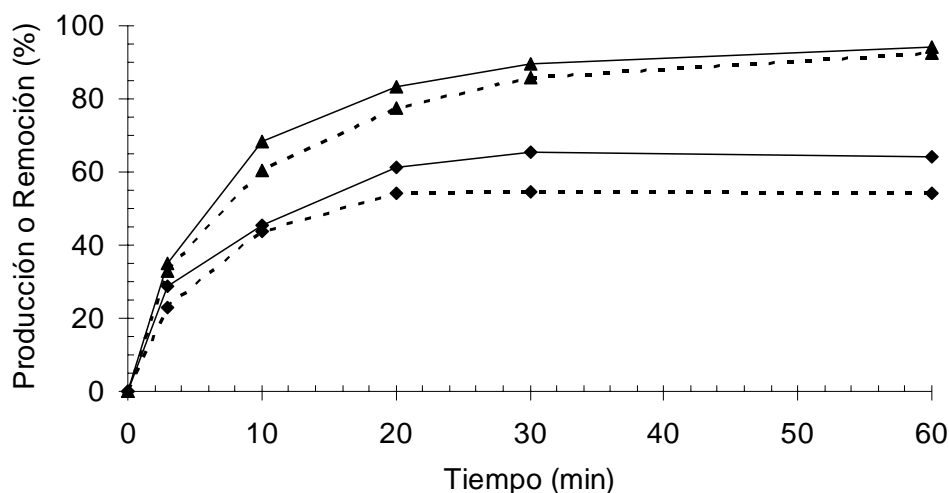
**Figura 3. Distribución elemental en el catalizador V/Al, obtenida por SEM-EDX. (a) Micrografía del catalizador y mapeos por análisis elemental de (b) O, (c) Al y (d) V.**

Con el propósito de estimar la dispersión del V en la superficie, los catalizadores fueron analizados por microscopía electrónica de barrido con un detector EDX y los

resultados muestran que no se presenta segregación o aglomeración de fases, observándose una buena distribución del V sobre la superficie de los soportes, en los 3 catalizadores. En la Figura 3 se muestra el análisis elemental de V, O y Al para el catalizador V/Al. Para los otros catalizadores se observa también una distribución similar de los elementos.

### 3.1. Desulfuración oxidativa (ODS) de los compuestos dibenzotiofénicos (DBTs).

Como se ha mencionado en estudios previos [Cedeño y col. 2005], la reactividad de los DBTs sólo puede evaluarse cuantificando la producción de sulfonas. Dado que de la cantidad de DBTs que han sido eliminados de la fase diesel (remoción total), una fracción puede ser sólo extraída (físicamente al disolvente) sin reaccionar y el resto oxidada a las sulfonas correspondientes [Gómez y col., 2005]. Sin embargo, el grado de remoción muestra la eficiencia total del proceso debida a ambas contribuciones: extracción y oxidación.



**Figura 4. (▲) Remoción total y (◆) Producción a sulfona del 4,6-DMDBT en función del tiempo de reacción. Proceso E4-O (línea continua). Proceso ODS (línea discontinua). Catalizador empleado V/AlS1 a 60°C.**

En la Figura 4 se presentan sólo los resultados de remoción total y producción a sulfona del 4,6-DMDBT, obtenidos por el proceso E4-O (extracción intensiva y posterior oxidación) y ODS, con el catalizador V/AlS1. En esta Figura se puede apreciar que ambos

procesos se llevan a cabo en los primeros 20 min., obteniéndose aproximadamente el mismo grado de remoción total, pero con una diferencia del orden del 10% en la producción a sulfonas. Perfiles similares presentan todos los componentes, por lo que los resultados obtenidos a 60 min. de reacción se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1. Remoción total y producción a sulfonas en 60 min. de reacción a 60°C con V/AISI.**

	Proceso ODS		Proceso E4-O	
	Remoción (%)	Producción (%)	Remoción (%)	Producción (%)
DBT	98	87	99	97
4-MDBT	96	67	97	76
4,6-DMDBT	92	54	94	64

Los resultados de la Tabla 1 muestran que la extracción intensiva antes de la reacción de oxidación (E4-O) favorece la producción de sulfonas, y en menor grado la remoción total. El proceso E4-O presenta una ventaja sobre el ODS, lo cual sugiere que podría efectuarse primero la extracción, por un periodo largo en el que se alcance el equilibrio en la extracción, y después se continúe con la oxidación sin separar las fases.

### **3.2. Proceso de oxidación sólo en la fase disolvente (EyO).**

Con el propósito de estudiar la importancia de la fase disolvente durante la reacción de oxidación, se llevó a cabo el proceso por pasos aislados: primero la extracción de los DBTs presentes en la fase diesel al disolvente, después la separación de fases y finalmente, la oxidación de los DBTs extraídos en la fase disolvente. Por lo tanto, los valores de remoción total para el proceso EyO corresponden exclusivamente a la extracción física de los dibenzotiofénicos del diesel al disolvente, dada la separación de fases una vez realizada la extracción y antes de la reacción de oxidación de sólo los compuestos extraídos. Los resultados de esta experiencia se muestran en la Tabla 2 junto con los correspondientes de ODS.

**Tabla 2. Remoción total, Extracción y Producción a sulfonas a los 60 min. de reacción.**

Catalizador	DBTs	Proceso ODS		Proceso EyO	
		Remoción (%)	Producción (%)	Extracción (%)	Producción *(%)
V/Ti	DBT	99	81	55	65
	4-MDBT	92	64	44	55
	4,6-DMDBT	82	45	33	47
V/Al	DBT	99	96	53	83
	4-MDBT	97	84	42	78
	4,6-DMDBT	93	66	33	71

\* Con referencia a la cantidad de DBTs extraídos.

Los valores de extracción obtenidos en el proceso EyO son menores a los resultados de remoción total logrados con los otros dos procesos (ODS y E4-O), en los cuales se encuentran las dos fases presentes. Durante la reacción con ambas fases presentes, dado que las moléculas de las sulfonas son más polares que sus precursoras [Otsuki y col., 2000; Te y col., 2001; Murata y col., 2004], éstas se encuentran preferentemente en el disolvente y como éstas participan en un esquema de reacción consecutivo, el equilibrio de extracción (primera etapa) se desplaza debido a la oxidación de los DBTs (segunda etapa), favoreciéndose la remoción total de los DBTs.

En el proceso EyO, la producción de sulfonas (Tabla 2) está referida a los DBTs extraídos al disolvente antes de iniciar la reacción de oxidación, para poder ser comparativos con los otros procesos. La producción de sulfonas de DBT y 4-MDBT son menores con respecto a los otros dos procesos, mientras que, la producción de 4,6-DMDBT es mayor en EyO que en E4-O y ODS. Esta diferencia puede ser atribuida a una mayor resistencia del 4,6-DMDBT a ser extraído. Debido a la menor polaridad de la molécula, ya que como Otsuki y col. [2000] reportan, los grupos alquilo aumentan su tamaño molecular, lo que a su vez disminuye su polaridad.

En este caso, la producción de sulfonas depende de la cantidad de DBTs extraídos del diesel al disolvente. Dado que los resultados anteriores corroboran la propuesta de Gómez y col., [2005] de que la ODS se realiza en dos pasos consecutivos: la extracción de

los DBTs a la fase disolvente y posteriormente la oxidación, independientemente del catalizador usado.

El orden de reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos es el mismo que en el proceso de HDS convencional:  $DBT > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$ , de acuerdo con resultados previos en ODS. Lo anterior es atribuido al papel que juegan los grupos metilos sustituidos. Los alquilsubstituidos que requieren de condiciones severas para ser eliminados mediante HDS, son removidos en condiciones suaves usando la ODS, sin embargo, siguen siendo los compuestos más refractarios, en este sistema catalítico. Lo anterior se explica por el impedimento estérico producido por los grupos metilos del anillo bencénico, lo que impide que el complejo oxidante interactúe con el átomo de S de la molécula. Resultados semejantes han sido observados por otros autores, por ejemplo: Te y col. [2001].

Con respecto a los diferentes catalizadores (V/Ti, V/Al y V/AlS1) evaluados en el proceso ODS, a estas condiciones de estudio no se encuentra una diferencia significativa en el grado de remoción total (Tabla 1 y 2). El cual es de 98 a 99% para DBT, de 92 a 97% para 4-MDBT y de 92 a 94% de 4,6-DMDBT. A diferencia de la producción de sulfonas que es considerablemente afectada por el catalizador, donde no sólo depende del soporte utilizado (alúmina o titania) sino también del método de preparación utilizado (dispersión térmica o impregnación de volumen de poros). El método de dispersión térmica favorece la actividad del catalizador, para V/Al con respecto a V/AlS1 la producción de DBT sulfona es de 96 contra 87%, de 84 contra 67% para 4-MDBT sulfona y de 66 contra 54% para 4,6-DMDBT sulfona.

Weckhuysen y col. [2003] establecen que si la temperatura de calcinación de los catalizadores de V soportados es mayor a  $370^{\circ}\text{C}$  (temperatura Tamman del  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), se presenta una alta movilidad del  $\text{V}_2\text{O}_5$  y las especies predominantes de V serán las mismas independientemente del método de preparación y de los precursores utilizados, aunque sí puede influir sobre la formación de cristalitos de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . En este caso, los resultados de DRX muestran la presencia de los cristalitos de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en los catalizadores, por lo que las diferencias de actividad sólo pueden ser atribuidas a la dispersión del  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



Mientras que al comparar el efecto del soporte, V/Ti contra V/Al, la producción de sulfonas se favorece en el catalizador soportado en alúmina; de 81 a 96% para DBT, de 64 a 84% para 4-MDBT y de 45 a 66% para 4,6-DMDBT. Lo cual puede ser debido a las diferencias en las propiedades texturales de estos catalizadores y por lo tanto, de la dispersión del  $V_2O_5$  sobre cada superficie. Aunque se buscaba tener una dispersión similar en ambos catalizadores, 17% de  $V_2O_5$  en  $175\text{ m}^2/\text{g}$  de alúmina y 11% de  $V_2O_5$  en  $120\text{ m}^2/\text{g}$  de titania, la pérdida de microporosidad en la titania por la deposición del  $V_2O_5$  produjo un catalizador con sólo  $37\text{ m}^2/\text{g}$ , en comparación de los  $168\text{ m}^2/\text{g}$  de V/Al. Con lo cual la dispersión es considerablemente diferente, a pesar de que los resultados de DRX y SEM-EDX muestran una buena distribución del  $V_2O_5$  en ambos catalizadores, pero la actividad en ODS de V/Al es considerablemente mayor a la del catalizador soportado en titania.

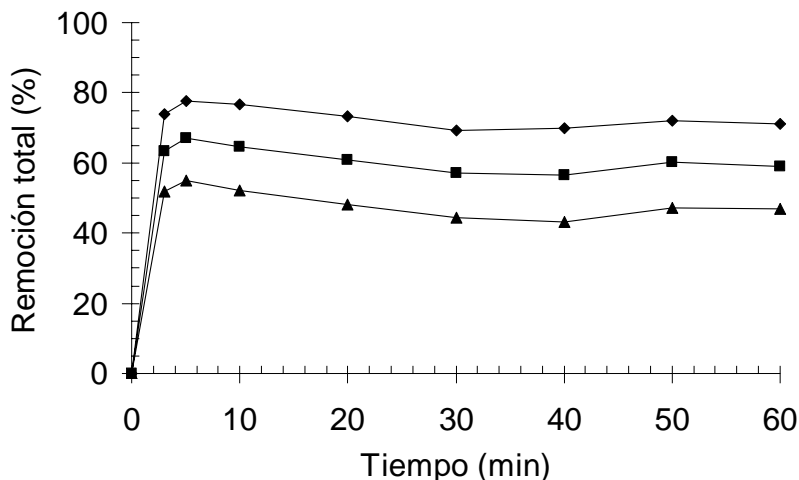
### **3.3. Efecto del $H_2O$ y el catalizador.**

La etapa de extracción dentro del proceso de ODS puede ser inhibida por la presencia de algún agente que tienda a cambiar la polaridad del disolvente [Reichardt C. 1990]. Por lo que la remoción total puede ser afectada por un cambio en la polaridad del disolvente, debido a la presencia de agua, producto de la descomposición del oxidante o por una inhibición debida al carácter hidrofílico del catalizador.

Para discernir entre estos dos efectos se evaluó la remoción obtenida en ausencia de oxidante y catalizador. Se seleccionó butirolactona (BuL) como disolvente de extracción, dado que los compuestos dibenzotiofénicos (DBTs) son más solubles en este disolvente que en acetonitrilo [Ramírez y col. 2004, Gomez y col. 2005]. Los resultados se muestran en la Figura 5, donde la extracción alcanza un máximo en los primeros 5 minutos y posteriormente, se ve inhibida conforme se incrementa la cantidad de agua en el sistema. Esto se atribuye a que los DBTs no son solubles en agua y muy solubles en BuL. También se observa que el catalizador (que se agrega a los 30 min.) tiene un mínimo efecto promotor de la extracción, debido posiblemente a un aumento en la polaridad del medio por la presencia de especies de vanadio [Reichardt C. 1990].

En estas condiciones no hay producción de sulfonas, debido a la ausencia de agente oxidante, por lo que el efecto del agua puede ser atribuido a una inhibición de la extracción

de los DBTs a pesar de usarse BuL, que es mejor disolvente de extracción que el acetonitrilo.

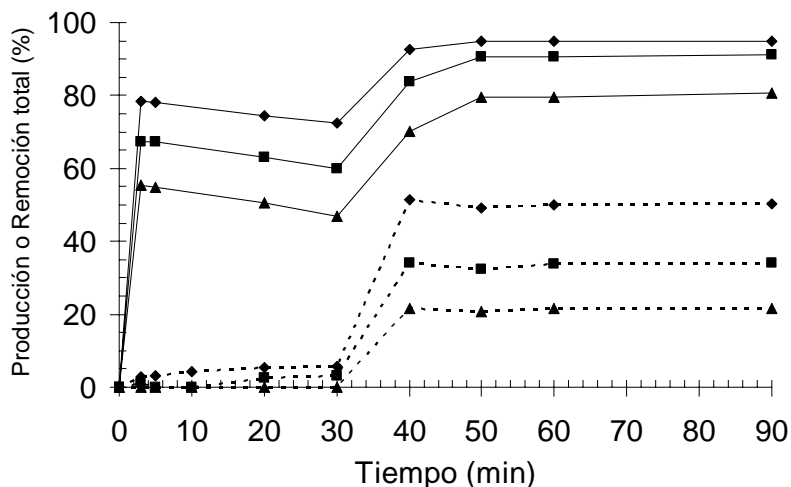


**Figura 5. Remoción total de compuestos azufrados (Prueba D). Con adición de H<sub>2</sub>O a 0, 5, 10 y 20 min. El catalizador (V/Al) se adicionó en el minuto 30. (♦) DBT, (■) 4-MDBT y (▲) 4,6-DMDBT.**

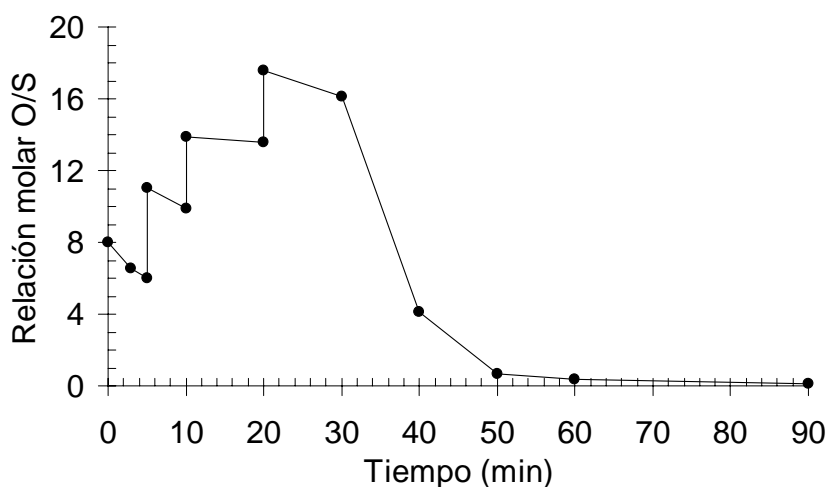
### 3.4 Efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el catalizador.

Con el propósito de evaluar; si el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provoca un efecto inhibitorio similar al del agua y el papel del catalizador en el proceso, se realizó la Prueba E descrita en la Sección 2.2. Los resultados de esta prueba se presentan en la Figura 6. Donde se observa que en la primera parte del experimento ( $t < 30$  min.) se logra una mínima oxidación de los DBTs. Por ejemplo, la formación de la DBT sulfona sólo alcanza un 5%. Aunque la producción de sulfonas es ligeramente creciente, se puede observar que la remoción disminuye apreciablemente, lo cual es debido a la presencia de H<sub>2</sub>O (sección 3.3) que disminuye la extracción física de los DBTs y por lo tanto, la remoción total. En el momento de añadir el catalizador (30 min.), la rapidez de oxidación se incrementa notablemente y por consecuencia la remoción se favorece. Aunque el aumento en remoción no es equivalente al incremento en la producción de sulfonas. Para el 4,6-DMDBT la producción aumenta aproximadamente en 22 % y la remoción en 34 % para alcanzar un total del 80%. Mientras que para el DBT la producción de sulfonas se incrementa en 44 %, pero la remoción en sólo

un 22 % para alcanzar un total del 94%. Esta diferencia puede ser explicada por la alta reactividad del DBT y su cercanía al equilibrio, donde el DBT ya no puede incrementar considerablemente su remoción (aumentó del 72 al 94%), mientras que para el 4,6-DBT el margen es mayor, dado que aumentó la remoción del 4,6-DMDBT al 80%.



**Figura 6. Remoción total (línea continua) y producción de sulfonas (línea punteada) de la Prueba E. Adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a los 0, 5, 10 y 20 min. El catalizador (V/Al) se agregó en el minuto 30. (◆) DBT, (■) 4-MDBT y (▲) 4,6-DMDBT.**



**Figura 7. Descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El catalizador (V/Al) se adicionó a los 30 minutos. Adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 0, 5, 10 y 20 min. La relación molar estequiométrica es O/S = 2.**

La Figura 7 representa la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante esta prueba (E). Antes de la adición del catalizador ( $t < 30$  min) el  $\text{H}_2\text{O}_2$  presenta una baja descomposición y su concentración aumenta, debido a las adiciones sucesivas, pero en presencia del catalizador se consume rápidamente. Por lo que la descomposición del oxidante por acción del catalizador, es esencial para la generación de especies oxidantes y de esta forma lograr la oxidación de los compuestos organoazufrados.

### **Conclusiones**

Siendo la ODS una alternativa para alcanzar bajos niveles de S en el diesel al llevarse a cabo posteriormente al proceso de HDS convencional, es importante el conocimiento en detalle de cada una de sus etapas. Cuando se lleva a cabo la ODS separando las fases de diesel y disolvente (Proceso de extracción y oxidación, EyO), se obtiene una disminución en la actividad de los compuestos organoazufrados, respecto a las pruebas en las que no hay separación de fases (ODS, E4-O), debido a que éste es un proceso consecutivo donde la extracción y por lo tanto la remoción total son favorecidas por la oxidación de los compuestos organoazufrados.

La extracción intensiva de los compuestos organoazufrados, para su posterior oxidación (E4-O) favorece la formación de sulfonas en comparación al proceso ODS, demostrando la importancia del paso de extracción en el proceso.

De los factores que afectan el proceso de extracción, la presencia de agua es el factor predominante. El agua tiende a cambiar la polaridad del disolvente, lo cual inhibe la extracción de los compuestos organoazufrados y por ende la oxidación de los mismos.

### **Agradecimientos**

Los autores agradecemos a R. Cuevas, I. Puente y C. Salcedo por la asistencia técnica, y a DGAPA-UNAM y CONACYT por el apoyo financiero.

## Referencias

- Babich, I. V. and Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.
- Bañares, M. A. and Khatib, S. J. (2004). Structure-activity relationships in alumina-supported molybdena-vanadia catalysts for propane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Today* 96, 251-257.
- Bulushev, D. A., Kiwi-Minsker L. and Renken A. (2000) Vanadia/titania catalysts for gas phase partial toluene oxidation Spectroscopic characterisation and transient kinetics study, *Catalysis Today* 57, 231–239.
- Cedeño Caero L., Hernández E., Pedraza, F. and Murrieta, F. (2005). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts, Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* 107-108, 564-569.
- Cedeño Caero L., Martínez Abarca E. Gomez Diaz M. y Pedraza Archila F. (2005) Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 4, 231-242.
- Dai H., Bell A. T. and Iglesia E. (2004). Effects of molybdena on the catalytic properties of vanadia domains supported on alumina for oxidation dehydrogenation of propane. *Journal of Catalysis* 221, 491-499.
- EPA: Environmental Protection Agency. (2000). Regulatory announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements. United States, December.
- Gomez Bernal H. and Cedeño Caero L. (2005). Solvent Effects During Oxidation-Extraction Desulfurization Process of Aromatic Sulfur Compounds From Fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, A28. [www.bepress.com/ijcre/vol3/A28](http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A28).
- Marcus Y. (1998). *The Properties of Solvents*". Wiley Series in Solution Chemistry, Vol. 4.
- Murata, S., Murata, K., Kiden, K. and Nomura, M. (2004), A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy & Fuels* 18, 116-121.

- 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. (2000), Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & Fuels* 14, 1232-1239.
- Ramírez-Verduzco L. F. Torres-García E. Gómez-Quintana R. Gonzalez-Peña V. and Murrieta-Guevara F. (2004) Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent. *Catalysis Today* 98, 289-294.
- Reichardt C. (1990) Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. VCH, Weinheim.
- Song C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86, 211-263.
- Smith, M. B. (1994). Organic Synthesis. McGraw-Hill Inc.
- Te M., Fairbridge C. and Ring Z. (2001). Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Applied Catalysis A: General* 219, 267–280.
- Weckhuysen B. and Keller D. (2003). Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 78, 25-46.