



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUÍMICA

“EFECTO DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS
NITROGENADOS SOBRE LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA
DE COMPUESTOS TIOFÉNICOS PRESENTES EN EL DIESEL”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ING. QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

PRESENTA:

I.Q. JORGE FRANCISCO NAVARRO AMADOR

TUTOR:

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

2006





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Secretario: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia

1^{er} Suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera

2^o Suplente: Dr. Luis Francisco Pedraza Archila

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Luis Cedeño Caero

Firma

SUSTENTANTE:

I.Q. Jorge Francisco Navarro Amador

Firma

AGRADECIMIENTOS

A Dios por todo lo que me has dado en estos 26 años de vida.

A mi esposa, Mercedes, por toda la comprensión y cariño que me has brindado en todos estos años que hemos compartido. Te amo.

A mi hija, Sofía, por ser una motivación para seguir adelante y por todo el amor que recibo de ti.

A mis padres, Jorge y Paty, por el apoyo incondicional y los buenos consejos que siempre me han dado. Por su ejemplo que me ha traído hasta aquí. Pero, sobre todo, gracias por el amor que hemos compartido.

A mi hermano, Ricardo, que compartimos muchos juegos y ahora carrera.

Al Dr. Luis Cedeño Caero, por su guía, por ser un gran hombre y un gran maestro. Por su paciencia y confianza y todos sus consejos.

A mi abuelita, por ese cariño tan grande y por todas las oraciones que haz ofrecido en mi nombre.

A todos amigos de la maestría, Felipe, Mario, Gaby, Marisol, Lilia, y en especial a Hilda y a Santos, que siempre estuvieron conmigo y me ayudaron cuando lo necesité.

A todos los compañeros de la UNICAT, por ese gran ambiente de armonía que existe en el laboratorio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Dirección General del Posgrado por el apoyo económico brindado durante la realización de la Maestría.

A la Dra. Aída Gutierrez Alejandre por su colaboración en el análisis de espectroscopia Raman e FT-IR.

Al I.Q. Iván Puente por auxiliarme en las pruebas con el Microscopio Electrónico.

A la Q. I. Cecilia Salcedo L. Por la realización de las pruebas de DRX de polvos.

INDICE

Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción	3
2. Antecedentes	8
2.1 Procesos de Desulfuración	9
2.1.1 HDS convencional	10
2.2 Procesos Alternos para la eliminación de Azufre	14
2.2.1 Cambio en el punto de ebullición por alquilación	14
2.2.2 Desulfuración Vía Extracción	14
2.2.3 Desulfuración Vía Conversión y Extracción	15
2.2.4 Desulfuración por precipitación	15
2.2.5 Desulfuración con Oxidación selectiva	15
2.2.6 Biodesulfuración	16
2.2.7 Desulfuración por adsorción en un sólido	16
2.2.8 Desulfuración Oxidativa	16
2.3 Objetivos	20
3. Desarrollo Experimental	22
3.1 Materiales	23
3.2 Preparación de los catalizadores	24
3.2.1 Método de Preparación	25
3.3 Caracterización de los catalizadores.	25
3.4 Pruebas de Actividad	27
3.5 Descomposición del Agente Oxidante.	31
3.6 Pruebas de adsorción con Espectroscopia FT-IR	31
4. Resultados y Discusión	32
4.1 Análisis de las Propiedades Texturales	33
4.2 SEM-EDX	36
4.3 Espectroscopia FT-Raman	38
4.4 Reducción a Temperatura Programada.	39
4.5 Difracción de Rayos X	40

4.6 Pruebas de ODS con V_2O_5	41
4.7 Efecto del agente oxidante.	42
4.8 Efecto de los compuestos nitrogenados en la actividad de la ODS	48
4.8.1 Efecto de la quinolina	48
4.8.2 Efecto del carbazol	49
4.8.3 Efecto del indol	50
4.9 Pruebas de Adsorción e IR	53
5. Conclusiones	55
Referencias Bibliográficas.	57
Apéndice 1 Técnicas de Titulación	61
Apéndice 2 Trabajos publicados relacionados con la tesis.	65

Resumen

La remoción de los compuestos de azufre presentes en los combustibles es necesaria por razones ambientales e industriales. El azufre en los productos de origen petroquímico, envenena los convertidores catalíticos, corroe las partes del motor de combustión interna debido a la formación de oxiácidos de azufre y además es causante de la contaminación atmosférica debido a las emisiones de los combustibles.

El método convencional para reducir el azufre es la hidrodesulfuración (HDS). Pero la efectividad de la HDS depende del tipo de los compuestos organoazufrados. La remoción total de azufre se alcanzará en la medida de qué tan reactivos son los compuestos dibenzotiofénicos, sobre todo los que tienen sustituyentes alquilo en los grupos 4 y 6. Otros procesos se han estudiado para poder remover estos contaminantes, entre estos, la Desulfuración Oxidativa (ODS) es una alternativa atractiva al proceso de la HDS.

La ODS tiene ventajas importantes sobre la HDS, sobre todo porque los compuestos que son los más refractarios en HDS, son los más reactivos en ODS. Comparando con la HDS convencional, las ventajas de la ODS son, principalmente, las condiciones suaves a las cuáles se lleva a cabo el proceso.

En el presente trabajo, se realizó la ODS de un diesel modelo a presión atmosférica y a temperatura de 60°C en presencia de dos catalizadores, basados en V_2O_5 : V_2O_5/Al_2O_3 y V_2O_5/TiO_2 . Se investigaron dos aspectos: el efecto del agente oxidante y la presencia de compuestos nitrogenados en la ODS de compuestos benzotiofénicos presentes en el diesel. Los resultados mostraron que la actividad de los catalizadores, es mejor usando H_2O_2 como agente oxidante, y V_2O_5/Al_2O_3 como catalizador. Estos resultados se atribuyeron a la alta descomposición del peróxido. En presencia de los compuestos nitrogenados, la actividad de la ODS disminuye en el orden quinolina > indol > carbazol. Para explicar este efecto, se realizaron quimisorciones sucesivas de DBT y quinolina en el catalizador V_2O_5/Al_2O_3 , el análisis se realizó usando FT-IR. Los resultados mostraron que el DBT es desplazado por la quinolina, ocupando el sitio de adsorción del catalizador. El efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados puede explicarse debido a una fuerte adsorción de los compuestos nitrogenados en los sitios activos.

ABSTRACT

Sulfur compounds removal from petroleum is necessary for both industrial and environmental reasons. Sulfur in petroleum products poisons catalytic converters, corrodes parts of internal combustion engines and refineries because of the formation of oxyacids of sulfur and causes air pollution due to exhaust from diesel engines.

The conventional method for reducing sulfur is catalytic hydrodesulphurization (HDS). In the HDS process, hydrogen and organic sulfur compounds react together at high temperatures and pressures. The effectiveness of HDS process depends on the type of sulfur compounds. The complete sulfur removal depends on reactivity of refractory HDS compounds, as dibenzothiophenes, mainly alkyl substituted in 4 and 6 positions. Other processes have been studied in order to remove these compounds. Among these options, oxidesulphurization (ODS) is an attractive alternative to the HDS process.

ODS has a significant advantage over HDS, since the sulfur compounds that are the most difficult to eliminate by HDS are the most reactive on ODS. Compared with traditional HDS, the most important advantage of ODS is that operate at mild conditions.

In this work, ODS of a synthetic diesel was carried out at mild conditions (atmospheric pressure and 60°C) in presence of V_2O_5/Al_2O_3 and V_2O_5/TiO_2 catalysts. Two main aspects were studied: the effect of the oxidant reagent and the presence of nitrogen compounds on ODS of benzothiophenic compounds prevailing in diesel, such as benzothiophene, dibenzothiophene and alkyl substituted in position 4 and 6. Results show that activity is improved when using hydrogen peroxide, as oxidant reagent, and V_2O_5/Al_2O_3 , as catalyst. This result was attributed to the high decomposition of peroxide due to the presence of catalyst. In presence of nitrogen compounds, the ODS activity decreases in the order: quinoline > indole > carbazole. In order to explain this effect, successive chemisorptions of DBT and quinoline on V_2O_5/Al_2O_3 catalyst was evaluated by FT-IR, and the results show that DBT is displaced by quinoline, occupying the adsorption sites of catalyst. N-compound effect could be explained by strong adsorption of nitrogen compounds on catalytic sites.

1.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de un motor de combustión interna comenzó a finales del siglo XVIII. En los siguientes cien años, hubo un lento progreso. Para 1892, Rudolf Diesel recibió una patente por un motor de ignición-compresión recíproca. Pero su diseño original, el cual usaba polvo de carbón como combustible, no funcionó.

Treinta años antes, en 1859, el petróleo crudo se había descubierto en Pennsylvania. El primer producto refinado del crudo fue el aceite de lámpara (keroseno).

Rudolf Diesel, reconociendo que alguno de los productos del petróleo podría ser mejor combustible que el polvo de carbón, comenzó a experimentar con uno de ellos. Este cambio de combustible, acompañado por algunos cambios del diseño mecánico, dio como resultado un exitoso prototipo de diseño de motor en 1895. Hoy en día, tanto el motor como el combustible llevan su nombre [J. Bacha y col. 1998].

La eficiencia de los motores diesel, es mayor que cualquier motor de gasolina, llegando a superar el 40%, además de que el combustible es más barato que la gasolina, por ello, actualmente los motores diesel son usados para transportación, manufactura, generación de energía, construcción y agricultura. Los tipos de motores diesel son variados como su uso, desde pequeños para altas velocidades hasta motores de inyección indirecta para bajas velocidades. Su éxito se debe a su eficiencia, economía y confiabilidad.

La producción de combustibles de transporte como la gasolina, el diesel y el combustible de avión (turbosina) a partir del petróleo, involucra el uso de una variedad de procesos catalíticos. Cerca de 80 millones de barriles de petróleo son procesados cada día en las refinerías alrededor del mundo para cumplir la demanda de combustibles de transporte [Kaufmann y col. 2000]. Aunque la industria de refinación del petróleo está muy avanzada, los requerimientos de la composición de los combustibles tienen que adecuarse a las legislaciones ambientales y a los cambios en los diseños de los motores. Además, el petróleo se ha vuelto más pesado y han surgido nuevas tecnologías para cumplir con las regulaciones ambientales, ya que los procesos convencionales, no han podido llegar a esos límites.

En el petróleo crudo se tiene una gran variedad de compuestos de azufre. Estos compuestos de azufre se pueden clasificar en cuatro grupos principales: mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos. Todos los combustibles obtenidos de los distintos procesos de

refinación del petróleo crudo como la destilación, craqueo etc. contienen compuestos de azufre en diferentes concentraciones. En general, la cantidad de compuestos de azufre es mayor a medida que el aceite es más denso.

Los compuestos de azufre son indeseables en los procesos de la refinería debido a que tienden a desactivar algunos catalizadores usados en procesamiento y mejoramiento de los hidrocarburos. En productos líquidos, contribuyen a la formación de depósitos gomosos. Estos pueden tapar el filtro del sistema de combustible de automóviles y otros motores. Los compuestos de azufre también causan corrosión a las partes internas del motor de combustión así como en las refinerías, principalmente por la formación de oxiácidos de azufre de los productos de combustión. Los óxidos de azufre y oxiácidos contribuyen a problemas de contaminación ambiental, como la lluvia ácida. Por lo tanto, los compuestos de azufre en el petróleo son indeseables y la desulfuración del combustible es extremadamente importante en la industria de procesamiento de petróleo.

De forma similar, los compuestos nitrogenados en el petróleo envenenan los catalizadores de hidrotratamiento. Los cortes más pesados de petróleo contienen tanto compuestos nitrogenados básicos, como no básicos. Los compuestos básicos, que incluyen a la piridina, quinolina, acridina, fenantridina y sus derivados, son los responsables de envenenar los catalizadores utilizados en el craqueo catalítico, debido a que estos compuestos reaccionan con los sitios ácidos de los catalizadores. Los compuestos nitrogenados no básicos representan del 70 al 75% del nitrógeno total contenido en el petróleo. El carbazol, que es el mayor constituyente de los compuestos nitrogenados no básicos, tiende a convertirse en derivados básicos durante el proceso de craqueo, los cuales se adsorben y envenenan los catalizadores. Además los compuestos nitrogenados promueven la corrosión del equipo y los óxidos de nitrógeno contribuyen, también, a la formación de la lluvia ácida. [Kilbane, 2002]

En la década pasada, la investigación de la obtención de combustibles limpios, incluyendo a la desulfuración, se ha convertido en un tema muy importante en los estudios de catálisis ambiental en todo el mundo. Con las nuevas regulaciones hechas por la EPA en Estados Unidos para reducir el azufre en el diesel de 500 ppm a menos de 15 ppm para junio de 2006 [C. Song 2003 y X. Ma y col. 1995], las refinerías están enfrentando mayores retos para alcanzar estos niveles de azufre acompañado con el contenido en la cantidad de

aromáticos. Más recientemente, la EPA ha anunciado un plan de reducir el nivel de azufre en el diesel que no se ocupa para transportación, de su actual promedio de 3400 ppm a menos de 500 ppm para 2007 y para el 2010 se requerirán menos de 15 ppm. En México se ha propuesto la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005., que propone un contenido máximo de azufre de 30 ppm para la gasolina en Magna y de 15 ppm para el diesel a partir de 2008. Para poder cumplir estas nuevas regulaciones es necesario incrementar la actividad de los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS), operar a mayor temperatura y presión para poder eliminar los compuestos más refractarios a este proceso, etc. Sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales cambios se prevé que sean muy elevados.

Debido a esta situación, ha aumentado la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías que permitan obtener un diesel con ultra bajo contenido de S (ULS), minimizando los costos de operación y de inversión.

De entre estas tecnologías, sobresale la desulfuración oxidativa (ODS), debido a que puede eliminar los compuestos refractarios del diesel, sin necesidad de utilizar hidrógeno en el proceso, además de que se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas y a presión atmosférica [Wang y col. 2003]. El proceso de ODS consiste esencialmente en convertir por oxidación los compuestos del tipo tiofénicos primeramente a sus correspondientes sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, las cuales siendo más solubles en disolventes polares, se remueven por extracción [Otsuki y col., 2000; Te y col., 2001; Murata y col., 2004].

En este proceso, algunos oxidantes y catalizadores han sido usados con éxito [Aida y col. 2000] reportan que los mejores oxidantes de compuestos organoazufrados son: el ácido perfórmico, el pertrifluoroacético y una mezcla de ácido fórmico o trifluoroacético con peróxido de hidrógenos. Debido a que los catalizadores, oxidante y medio de reacción se encuentran en fase líquida, este sistema se denomina homogéneo. Pero con el objeto de hacer más rentable el proceso de ODS, se han realizado estudios para la oxidación de moléculas modelo de azufre, utilizando catalizadores heterogéneos a base de Ti-zeolitas y peróxido de hidrógeno [Hulea y col., 2001, Moreau y col. 1997], no obstante los resultados obtenidos muestran que este tipo de catalizadores presentan problemas debido a que se

inhiben en presencia de agua, además de que no hay una buena oxidación cuando las moléculas son más grandes.

En este contexto en la presente tesis se estudia la posibilidad de reducir el contenido de S en combustibles por oxidación de compuestos tiofénicos presentes en estos, para lo cual se evaluó la actividad de ODS en catalizadores basados en vanadio soportado en alúmina o titania. Después, al combustible modelo se le agregaron diferentes compuestos nitrogenados (quinolina, carbazol e indol) para poder conocer el efecto que estos tienen sobre la ODS de los compuestos organoazufrados, así como ver si mediante el mismo proceso se pueden eliminar los compuestos nitrogenados.

En el capítulo 2 (Antecedentes) se presenta un resumen de los diferentes procesos de desulfuración y las tecnologías alternativas que se están proponiendo para disminuir el contenido de S en los combustibles, como es el caso de la ODS. También se menciona brevemente el efecto que tienen los compuestos nitrogenados en el proceso de hidrodesulfuración, para finalmente presentar los objetivos de este proyecto.

En el tercer capítulo se presenta la descripción del trabajo experimental realizado. Primero la preparación de los catalizadores y su caracterización, posteriormente el procedimiento de las pruebas de actividad catalítica, y la metodología para el seguimiento del avance de la reacción; así como las pruebas de IR que se realizaron para analizar el efecto de los compuestos nitrogenados. Luego se presentan los resultados obtenidos y su discusión para finalizar con las conclusiones de este trabajo.

2.

ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

En esta parte del trabajo, se mencionan las tecnologías actuales usadas en el proceso de desulfuración, así como sus ventajas y desventajas. También se mencionan las alternativas que no usan hidrógeno y luego se detalla la Desulfuración Oxidativa. Finalmente se presentan los objetivos de esta tesis.

2.1 Procesos de Desulfuración

Los procesos de desulfuración se pueden clasificar [I.V. Babich y J.A. Moulijn, 2003] por el destino de los compuestos organoazufrados durante la desulfuración, el papel del hidrógeno o la naturaleza del proceso utilizado (física o química).

Basado en la forma en la cual los compuestos de azufre son transformados, los procesos de desulfuración se pueden dividir en tres grupos dependiendo en los productos que se descomponen los compuestos organoazufrados, de que si son separados de la refinería sin descomponerlos, o ambos, separados y descompuestos. Cuando los compuestos se descomponen, y se forman productos sólidos o gaseosos, y parte del hidrocarburo es recuperado y regresado a la corriente de combustible, la HDS convencional es el ejemplo más típico de este tipo de proceso. En otros procesos, los compuestos organoazufrados son simplemente separados de la corriente de la refinería. Algunos procesos además de separar transforman los compuestos en otros que se puedan separar más fácilmente, por ejemplo: cambio en el punto de ebullición por alquilación, desulfuración vía extracción, desulfuración vía conversión y extracción, desulfuración por precipitación, desulfuración con oxidación selectiva, biodesulfuración, desulfuración oxidativa, entre otros.

Los procesos de desulfuración se pueden clasificar también en dos grupos, los basados en la HDS y los que no usan H_2 durante la desulfuración. En los procesos basados en la HDS, el hidrógeno es usado para descomponer los compuestos azufrados y eliminar el azufre de las corrientes de la refinería.

Finalmente, los procesos de desulfuración pueden también clasificarse en base al proceso fisicoquímico clave utilizado para remover el azufre. Las tecnologías más desarrolladas y comercializadas son aquellas donde se utiliza un catalizador para remover el azufre; como el hidrotratamiento convencional, hidrotratamiento con catalizadores avanzados y/o diseño especial del reactor, y alguna combinación del hidrotratamiento con algún otro proceso

químico. Lo más novedoso en las tecnologías del segundo tipo, es la aplicación de procesos fisicoquímicos diferentes a la HDS usados para separar o transformar los compuestos organoazufrados.

2.1.1 Hidrodesulfuración Convencional

La HDS se lleva a cabo en las refinerías a altas temperaturas y a presiones parciales altas de hidrógeno y convierte los compuestos organoazufrados en sulfuro de hidrógeno (H_2S) y en hidrocarburos (Figura 2.1).

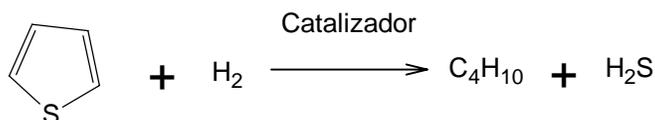


Figura 2.1 Esquema de reacción para HDS

La HDS convencional utiliza catalizadores sulfurados de $CoMo/Al_2O_3$ y $NiMo/Al_2O_3$. Su desempeño en términos del nivel de desulfuración, actividad y selectividad depende de las propiedades del catalizador usado específicamente (concentración de sitios activos, propiedades del soporte), las condiciones de reacción, la naturaleza y concentración de los compuestos de azufre presentes, y diseño del proceso y del reactor.

Los compuestos de azufre están presentes normalmente en casi todas las fracciones del petróleo crudo destilado. A mayor punto de ebullición se tienen compuestos de azufre de mayor peso molecular.

La reactividad de los compuestos organoazufrados en HDS varía ampliamente dependiendo de su estructura. Las fracciones de crudo de bajo punto de ebullición contienen principalmente compuestos organoazufrados alifáticos: mercaptanos, sulfuros y disulfuros. Estos son muy reactivos en el proceso convencional de hidrotratamiento y se pueden remover fácilmente del combustible.

Para fracciones de crudo con altos puntos de ebullición, como la nafta pesada, diesel y nafta ligera de FCC, los compuestos azufrados presentes contienen anillos tiofénicos. Estos compuestos incluyen tiofenos y benzotiofenos y sus respectivos derivados alquilados. Estos compuestos que contienen tiofeno son más difíciles de remover en comparación con los mercaptanos y sulfuros con la HDS convencional. En la Fig. 2.2 se muestra la actividad que

tienen diversos compuestos organoazufrados en la HDS, dependiendo del número de anillos de la molécula y las posiciones de los alquil sustituidos. Se puede ver que la reactividad de los compuestos de azufre disminuye en el siguiente orden: mercaptanos > tiofeno > tiofeno alquil sustituido > BT > BT alquil sustituido > DBT > DBT alquil sustituido. De acuerdo con esto, Song y col. [2003] reportan la siguiente clasificación de los compuestos de azufre en cuatro grupos de acuerdo a su reactividad en HDS, estas reactividades fueron descritas por las constantes de pseudo-primer orden. El primer grupo lo conforman predominantemente los BT's alquil sustituidos; el segundo, DBT y DBT's sustituidos en posiciones diferentes a 4 y 6; el tercero, DBT's sustituido en las posiciones 4 o 6; y el cuarto lo comprende el DBT sustituido en las posiciones 4 y 6. La constante de velocidad relativa de HDS para cada uno de estos grupos es 36, 8, 3, 1, respectivamente [Ma y col., 1994 y 1995].

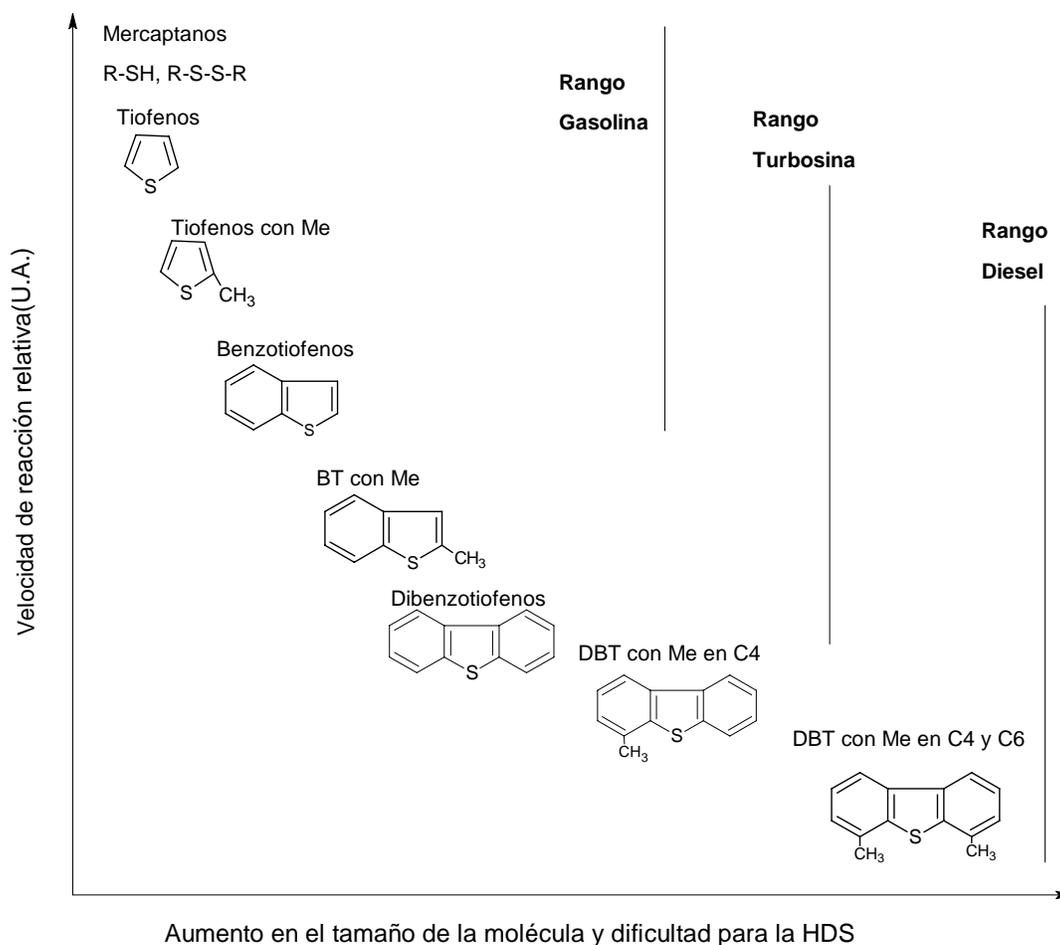


Fig. 2.2 Reactividad de varios compuestos organoazufrados en la HDS contra el número de anillos y las posiciones de los alquil sustituidos en el anillo.

El proceso catalítico de hidrotratamiento ha sido altamente efectivo para la reducción de los niveles de azufre en los combustibles, pero el mejoramiento de su eficiencia es limitado porque las condiciones de operación tendrían que ser más severas, y en consecuencia el costo aumenta. No sólo el consumo de energía se intensifica, sino también el consumo de hidrógeno, que puede causar reacciones indeseables. Cuando a la gasolina se le eliminan los compuestos de azufre a altas presiones, muchas olefinas se saturan, reduciendo el número de octano. Procesos a alta temperatura también llevan al incremento en la formación de coque y en consecuencia, la desactivación del catalizador.

Otro problema que enfrenta la HDS, es que los compuestos nitrogenados usualmente contenidos en las corrientes de producción de diesel, son considerados como responsables de la formación de goma en el proceso. También su presencia afecta de manera adversa la estabilidad del combustible durante su almacenamiento [Bej y col. 2001], además han sido identificados como fuertes inhibidores de la HDS [Kim y col 2004], aunque se encuentren en pequeñas concentraciones. Usualmente, los compuestos de nitrógeno básicos han sido considerados fuertes inhibidores para las reacciones de HDS. En general, el gas oil contiene impurezas de nitrógeno que representan el 0.01-0.05 wt %, entre los cuales se tienen compuestos no básicos como el indol y carbazol, que representan el 70 % de los compuestos nitrogenados y el 30 % restante son compuestos básicos como la quinolina [Turaga y col.2003].

La inhibición de la actividad de la hidrosulfuración ha sido estudiada ampliamente y algunos de los inhibidores incluyen aromáticos, compuestos nitrogenados, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, disolventes de hidrocarburos saturados e inclusive agua. De los anteriores, los compuestos de nitrógeno han sido identificados como los que presentan efectos más severos [Turaga y col.2003].

Los efectos negativos del nitrógeno en la actividad catalítica de la HDS son muy importantes debido a los nuevos límites de azufre mencionados anteriormente. Además, la reactividad de los compuestos nitrogenados es mucho menor que la de los compuestos de azufre poliaromáticos [Choi y col. 2004]. Además, los compuestos nitrogenados estarán presentes en apreciables cantidades aún cuando los niveles de los compuestos azufrados

estén muy bajos. En otras palabras, la influencia del nitrógeno se vuelve más importante a menores niveles de azufre.

Varios trabajos han establecido los efectos que tienen los compuestos nitrogenados básicos en la inhibición de la HDS en compuestos como el tiofeno y el DBT. En cuanto al trabajo realizado con los compuestos nitrogenados no básicos, La Vopa y Satterfield [1988], y más recientemente, Furimsky y Massot [1999] han reportado efectos inhibidores del carbazol y el indol, en la HDS del dibenzotiofeno. De forma similar, Laredo y col. [2001] encontraron que los efectos inhibidores del carbazol y del indol son comparables con los causados con la quinolina, que es un compuesto básico. Sin embargo, Zeuthen y col. [2001] encontraron que los compuestos de carbazol tienen un pequeño efecto negativo en la HDS del DBT y que el carbazol y los metil sustituidos de carbazol son los menos reactivos.

Por lo tanto, los compuestos nitrogenados presentes en los combustibles fósiles, tienen que ser removidos antes de someter al combustible a otros procesos de limpieza. El proceso de la hidrodesnitrogenación, es, quizá, el único proceso usado comercialmente para reducir los niveles de nitrógeno en los combustibles fósiles [Bej y col. 2001].

Hidrodesnitrogenación

De igual forma que la HDS, la HDN se realiza a altas temperaturas y a altas presiones parciales de hidrógeno y convierte los compuestos nitrogenados en hidrocarburos y amoníaco. (Figura 2.3)

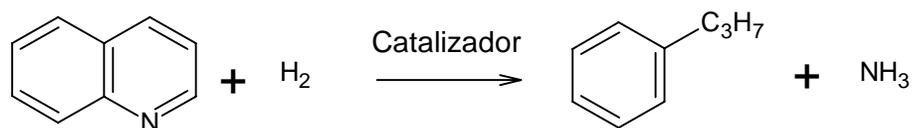


Figura 2.3 Esquema de reacción para HDN.

En la mayoría de los estudios se ha encontrado que la velocidad de HDN en catalizadores comerciales que son usados para remover el nitrógeno del crudo convencional, es mucho más baja que con respecto a otros procesos. Por lo tanto existe una gran necesidad por desarrollar nuevos catalizadores que tengan una mayor actividad para HDN, o buscar alternativas para poder remover estos compuestos nitrogenados. El desarrollo de estos catalizadores y de la tecnología necesaria, implica el conocimiento de los diferentes tipos

de compuestos nitrogenados, los cuales son menos reactivos y generalmente, no se pueden descomponer mediante hidrotreatmento.

2.2 Procesos Alternos para la eliminación de Azufre

Las tecnologías alternativas para eliminar el azufre de los combustibles, son de particular interés y motivo de estudio para mejorar la remoción de los componentes organosulfurados de los combustibles. Una de las principales características de estas alternativas es la ausencia de hidrógeno en el proceso. En estas alternativas, el azufre es removido cambiando el punto de ebullición de los compuestos organoazufrados, separándolos por adsorción o extracción, o descomponiéndolos con una oxidación selectiva.

2.2.1 Cambio en el punto de ebullición por alquilación

Cuando la temperatura de ebullición de los compuestos azufrados se cambia a un valor más alto, estos se pueden remover del crudo por destilación y concentrarse en las corrientes de más alto punto de ebullición en la refinería. British Petroleum ha usado este principio en un proceso novedoso para la desulfuración de gasolina de FCC, y es llamado alquilación olefínica de tiofénicos azufrosos (OATS) [Wiltshire, 2000].

El proceso emplea la alquilación de compuestos tiofénicos a través de la reacción con olefinas presentes en el crudo. Dando como resultado, que el punto de ebullición de los compuestos azufrados aumente, por lo que pueden ser separados hirviendo el combustible.

La eficiencia de este proceso se puede limitar por procesos competitivos (alquilación de hidrocarburos aromáticos y polimerización de olefinas). Afortunadamente, bajo las condiciones empleadas la alquilación de los compuestos de azufre ocurre más rápidamente que la de los aromáticos. Una de las desventajas de este proceso es que los compuestos organoazufrados alquilados requieren condiciones de hidrogenación más severas para eliminar el azufre.

2.2.2 Desulfuración Vía Extracción

La desulfuración extractiva está basada en el hecho de que los compuestos organoazufrados son más solubles que los hidrocarburos en un disolvente apropiado. El proceso consiste que en un tanque de mezclado, los compuestos de azufre son transferidos del combustible a un

disolvente debido a su alta solubilidad en el disolvente. Después, la mezcla combustible disolvente se pasa por un separador en el cual los hidrocarburos se separan del disolvente. Una de las características más atractivas de la desulfuración extractiva es su aplicación a bajas temperaturas y bajas presiones.

Se han empleado disolventes muy diferentes para este proceso, entre ellos, se puede mencionar al etanol, polietilen glicol y disolventes que contienen nitrógeno. Este proceso muestra un nivel aceptable de desulfuración, entre 50 y 90% de remoción de azufre, dependiendo del número de ciclos de extracción. [Babich y Moulijn, 2003]

2.2.3 Desulfuración Vía Conversión y Extracción

Esta tecnología comenzó cuando Petro Star Inc. combinó la conversión y la extracción para remover azufre del diesel. Antes de la extracción líquido-líquido, el combustible se mezcla con un oxidante (ácido peroxoacético). La oxidación requiere una cantidad estequiométrica del oxidante y se lleva a cabo a temperaturas menores a los 100 °C y a presión atmosférica. [Gentry y col. 2000, Dolbear y col. 2000]

2.2.4 Desulfuración por precipitación

Esta técnica está basada en la formación y subsiguiente remoción de complejos insolubles en el combustible. Actualmente su eficiencia es muy baja. Un tratamiento resulta con la remoción de sólo el 20 % de azufre presente. Más aún, existe una competencia en la formación del complejo entre el DBT y otros compuestos aromáticos no azufrados, lo que resulta en una baja selectividad para la remoción de DBT. Los resultados experimentales reportados no son muy informativos porque el papel de otros compuestos que pueden formar los complejos, como los compuestos aromáticos o compuestos nitrogenados, no se ha estudiado [Meille y col. 1998, Milenkovic y col. 1999].

2.2.5 Desulfuración con Oxidación selectiva

Este proceso consiste en dos pasos principales: la oxidación de los compuestos azufrados y su subsiguiente purificación [Aida y col. 2000]. No hay información en la literatura acerca de la combinación de la oxidación selectiva y la destilación para remover el azufre. Pero esta aproximación es factible, en principio, porque la oxidación de los compuestos de

azufre a sulfóxidos y posteriormente a sulfonas incrementa su punto de ebullición. El proceso de desulfuración destilación-oxidativa será muy similar a la destilación normal de los compuestos organoazufrados.

2.2.6 Biodesulfuración

La biodesulfuración es otra tecnología innovadora, que usa enzimas como catalizador para eliminar azufre de la carga. [Monticello, 1998]. En el proceso de biodesulfuración, los compuestos organoazufrados, tales como dibenzotiofenos y sus homólogos alquilados, se oxidan con microbios manipulados genéticamente y el azufre se remueve como sulfato soluble en agua. Muchos factores pueden limitar la aplicación de esta tecnología, sin embargo, podrían resultar necesarios algunos procesos novedosos auxiliares para la refinación del petróleo, incluyendo un fermentador biocatalítico para regenerar la bacteria. El proceso es también sensible a las condiciones inherentes al reactor tales como esterilización, temperatura y tiempo de residencia del biocatalizador. Finalmente el proceso requiere que el hidrotratador existente continúe en operación para proporcionar una carga con bajo azufre a la unidad. La biodesulfuración se ha probado en laboratorio, pero aún no se han desarrollado la ingeniería de detalle y los estimados de costos correspondientes.

2.2.7 Desulfuración por adsorción en un sólido

Esta es una tecnología reciente que está cerca de su comercialización, “S Zorb”, es uno de estos procesos y está desarrollándose por Phillips Petroleum Co. [Greenwood y col. 2000, Parkinson 2000] La principal diferencia de este proceso con el de hidrotratamiento tradicional es que los compuestos azufrados se adsorben en el catalizador después de que la mezcla de alimentación-hidrógeno interactúa con el catalizador. De este modo el catalizador necesita regenerarse constantemente. El proceso de adsorción ofrece el potencial de condiciones de operación menos severas y consumo de hidrógeno más bajo.

2.2.8 Desulfuración Oxidativa

Entre estas tecnologías tenemos, la desulfuración oxidativa (ODS). En la oxidación de los compuestos tiofénicos, benzotiofénicos o dibenzotiofénicos a sus respectivos sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, el S divalente puede ser oxidado por adición electrofílica de

átomos de oxígeno para obtener un S hexavalente de sulfonas. Las propiedades fisicoquímicas de las sulfonas son considerablemente diferentes de sus hidrocarburos precursores. Las sulfonas, siendo solubles en compuestos polares se pueden remover fácilmente por extracción y/o adsorción. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas bajas, presión atmosférica y no consume hidrógeno, tiene considerables ventajas económicas y técnicas sobre los procesos de hidrotratamiento profundo. En la Fig. 2.4 se presenta el esquema de reacción que se presenta en la ODS. Se puede observar que se lleva a cabo la extracción de los compuestos de azufre y luego se oxidan a su correspondiente sulfona.

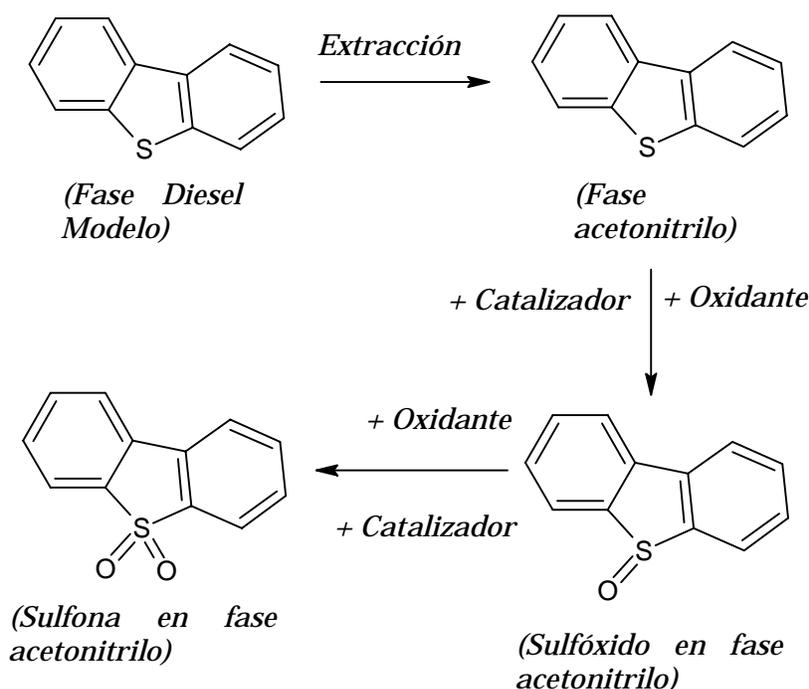


Fig. 2.4 Esquema de reacción de la Desulfuración Oxidativa

Los oxidantes que se utilizan en la ODS son principalmente el peróxido de hidrógeno, perácidos, hidroperóxidos, cloro, óxidos de nitrógeno, oxígeno u ozono. El oxidante más comúnmente usado es el peróxido de hidrógeno, disuelto en ácido fórmico, y la reacción se lleva a cabo en un medio no ácido, en presencia de catalizadores como tungsteno, molibdeno o vanadio soportados en silicatos, zeolitas, tamices moleculares, ó catalizadores soportados en alúmina, que tienen como fase activa óxidos de molibdeno, cromo, tungsteno, o bimetálicos hechos de Ni-Mo ó Co-Mo.

Es evidente que una de las ventajas más grandes del proceso de ODS son las bajas temperaturas y presión que se necesitan para llevar a cabo la reacción, además de que en el proceso, no se utiliza el hidrógeno. Otra ventaja que presenta la ODS es que los compuestos de azufre refractarios en la HDS son fácilmente convertidos mediante la oxidación. Por ello, la ODS tiene un gran potencial de ser un proceso complementario a la HDS tradicional para producir combustible diesel sin contenido de azufre.

Dibenzotiofeno (DBT), 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son los compuestos más refractarios en el diesel. Es muy bien conocido que la reactividad de los DBT's disminuye dramáticamente cuando se incrementa el número de metil sustituidos cuando se presentan en posiciones con impedimento estérico (posiciones 4 y 6). Otsuki y col. [2000] han reportado la siguiente tendencia para la reactividad de los compuestos azufrados con el sistema ácido fórmico – H_2O_2 : metil fenil sulfuro > tiofenol > difenilsulfuro > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT > tiofenos. Esta tendencia confirma que los compuestos refractarios en la HDS son los más reactivos en la reacción de oxidación. Sin embargo, otros estudios muestran importantes diferencias, para un sistema polyoxometalato / H_2O_2 , las reactividades muestran una tendencia muy diferente DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, la misma reactividad reportada en HDS por Song [2003]. El hecho de que los dos sistemas muestran diferentes órdenes de reactividad para la misma reacción, sugiere que el tamaño de los poros del catalizador está jugando un papel muy importante. Otros estudios muestran que la reactividad en ODS, usando MoO_3/Al_2O_3 , como catalizador sólido disminuye en el orden DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT >> BT [Wang y col. 2003].

Hay tecnologías que ya usan la ODS para eliminar el azufre del diesel, entre ellas están la Lyondell, de UniPure, Sulphco y Petro Star.

La Tecnología UniPure, llama al proceso ASR-2, y que ha desarrollado UniPure Corp, en cooperación con Texaco y Mustang Engineering.

El proceso ASR-2 de UniPure es un proceso de dos etapas. Las especies de azufre se oxidan a sulfonas usando un oxidante en la fase disolvente junto con un catalizador líquido. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas menores a 120 °C.

Esta reacción consume cantidades insignificantes de oxidante; la conversión de los compuestos de azufre en sulfonas ocurre dentro de los primeros 5 minutos de residencia en el reactor. Después de la separación del diesel, la fase acuosa con catalizador gastado y

algunas sulfonas, se envía a una sección de recuperación. En esta sección se remueven las sulfonas y se regenera el catalizador. La fase combustible, que contiene también algunas sulfonas, se envía a una etapa de extracción que usa un adsorbente sólido. Se usa metanol para regenerar este adsorbente. El producto final es un diesel con 5 ppm de azufre o menos. Las sulfonas, al ser recuperadas, tienen un valor petroquímico potencial como surfactantes. Actualmente, el proceso puede tratar diesel con 500 ppm de azufre. Esta tecnología oxidativa es una alternativa para el proceso de hidrotratamiento de alta presión. Se pueden combinar pequeñas unidades ASR-2 con plantas de hidrotratamiento existentes para alcanzar las nuevas especificaciones de azufre. [Levy y col. 2001]

La tecnología SulphCo aplica energía de ultrasonido para oxidar los compuestos de azufre en una emulsión compuesta de agua y combustible, utilizando peróxido de hidrógeno como catalizador. Este proceso opera a temperaturas de 70 a 80 °C a presión atmosférica. Para combustibles diesel, esta tecnología alcanza el requerimiento de 10 ppm. Se reporta que este proceso es económicamente factible. Estimaciones preliminares han calculado el costo de la unidad de proceso cerca del 50% del valor de un hidrotratador equivalente. [Peckham 2001].

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

El proceso Petro Star, como se mencionó anteriormente, combina la conversión y la extracción para remover el azufre del diesel (CED). El proceso se fundamenta en el uso de un oxidante selectivo para el azufre operando a condiciones moderadas, esto es menos de 100°C y presión atmosférica. Los productos de la reacción, al ser más polares, son

extraídos con un disolvente para producir un combustible bajo en azufre y un extracto alto de azufre. Este disolvente de extracción es removido posteriormente del extracto y reutilizado. El extracto concentrado, se dispone para su posterior procesamiento para remover el azufre y regresar los hidrocarburos producidos. La oxidación de los compuestos organoazufrados se realiza en menos de 25 minutos con un sistema catalítico de ácido peroxiacético en cantidades estequiométricas.

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

2.3 Objetivos

La ODS es un proceso que no se ha unificado en cuanto al uso de agentes oxidantes y catalizadores. Como se mencionó anteriormente, diversos han sido los trabajos publicados acerca de los diferentes catalizadores empleados, así como la gran cantidad de agentes oxidantes que se han utilizado.

Otro punto que no se ha tocado con respecto a la ODS, es el efecto que tienen los compuestos nitrogenados en la reacción, ya que como se sabe, en HDS envenenan los catalizadores y disminuyen de manera considerable la efectividad del proceso de desulfuración. Por lo que este trabajo se enfocó en el estudio de estos aspectos.

Los objetivos principales de este trabajo fueron analizar la efectividad de la ODS, en presencia de dos agentes oxidantes, el peróxido de hidrógeno y el tertbutil hidroperóxido, para poder determinar cuál de los dos tiene una mejor reactividad en el proceso de desulfuración. Otro aspecto importante a estudiar, es el efecto que tendrán sobre la reacción de oxidación, diferentes compuestos nitrogenados básicos (quinolina) y no básicos (carbazol e indol), y saber si estos afectan el proceso.

El objetivo secundario, fue preparar un catalizador capaz de realizar la reacción de la ODS, que fuera fácil de obtener. Para ello, se utilizaron dos diferentes soportes, alúmina y titania, y una misma fase activa, pentóxido de vanadio.

Esto con la finalidad de conocer más a detalle el proceso de la ODS y así poder aplicarlo mejor como una alternativa a la HDS para la eliminación del S de los combustibles.

3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la parte experimental del trabajo. Incluye los materiales que se utilizaron como reactivos y aquellos para preparar el combustible modelo. También se describe el procedimiento mediante el cual se prepararon los catalizadores. Los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas.

Finalmente se presenta cómo se realizaron las pruebas de actividad y la forma en que se analizaron los resultados. En la parte de actividad también se incluyen las pruebas adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados, usando espectrofotometría FT-IR, las cuales se realizaron para comprobar el efecto de los compuestos nitrogenados.

3.1 Materiales

Todos los reactivos que se usaron en la fase experimental de esta investigación, fueron Sigma/Aldrich. La mezcla modelo de diesel, fue preparada con 2-Metil Tiofeno (2-MT), 2,5-Dimetil Tiofeno (2,5-DMT), Benzotiofeno (BT), Dibenzotiofeno (DBT), 4-Metil Dibenzotiofeno (4-MDBT), y 4,6-Dimetil Dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) disueltos en Hexadecano. La concentración de cada compuesto azufrado en el diesel modelo se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Concentración de los compuestos azufrados en ppm, en un litro de hexadecano. (Diesel modelo).

	ppm de Compuesto azufrado	ppm de S por compuesto
2-MT	1292	422
2,5-DMT	1255	359
BT	1281	306
DBT	1268	220
4-MDBT	1242	201
4,6-DMDBT	1255	189
	S total	1697

Cuando se llevaron a cabo las pruebas con los compuestos nitrogenados, se adicionó la cantidad correspondiente a 900 ppm de cada compuesto, utilizando Quinolina, Carbazol e Indol, con concentraciones de Nitrógeno de 100, 80 y 110 ppm de N respectivamente. La prueba también se llevó a cabo variando esta concentración a 450 ppm de compuesto nitrogenado, para conocer su efecto. Como agentes oxidantes se usaron peróxido de hidrógeno

(H₂O₂) en solución acuosa al 30% en peso y tertbutil hidroperóxido (TBHP) en solución acuosa al 70 % en peso. Como se mencionó anteriormente, el proceso de ODS, se lleva a cabo en dos pasos: en el primero los compuestos azufrados son extraídos y, segundo, estos compuestos son oxidados a sus correspondientes sulfonas en un esquema de reacción consecutiva [Gómez y col. 2005]. Debido a que la extracción es un paso importante, el disolvente elegido tiene que tener la habilidad de descomponer selectivamente el agente oxidante y así llevar a cabo la reacción. En el mismo artículo, se analizó el efecto de diversos disolventes en la ODS y se concluyó que el que tiene mejor comportamiento es el acetonitrilo. Por ello, se utiliza en la realización del presente trabajo de investigación.

3.2 Preparación de los catalizadores

Durante las primeras pruebas realizadas se utilizó V₂O₅ grado reactivo Baker Analyzed (99.8%), con un pretratamiento a 500 °C por 2 horas, para llevar a cabo las reacciones de desulfuración oxidativa. Con este se obtuvieron muy buenos resultados pero, industrialmente hablando, el V₂O₅ másico no puede ser usado como catalizador debido a que tiene poca estabilidad térmica y resistencia mecánica. Es por ello, que el Vanadio es depositado en diferentes soportes dependiendo del tipo de reacción. Tradicionalmente un soporte era visto como un material inerte que provee estabilidad térmica y una superficie para tener una buena dispersión de la fase activa. Sin embargo, las propiedades físicas y químicas del soporte ahora han sido reconocidas como contribuyentes importantes en el resultado de la actividad catalítica. Mientras que las propiedades físicas del soporte se han relacionado con la dispersión de la fase activa, las propiedades químicas tienen que ver tanto con la dispersión del metal como con los efectos electrónicos [Reddy y Varma, 2004].

Para este trabajo se eligieron dos soportes, para conocer su efecto en la reacción de oxidación. Los soportes seleccionados fueron TiO₂ y Al₂O₃. En general, el óxido de vanadio se puede dispersar sobre diferentes soportes utilizando diversas técnicas como impregnación, métodos de deposición de vapor, dispersión térmica, etc. [Weckhuysen y Keller 2003].

La técnica usualmente utilizada para la preparación de catalizadores con óxidos metálicos, es la impregnación utilizando metavanadato de amonio. Esta requiere de varios pasos de preparación y algunas veces de atmósferas controladas y de precursores muy caros. Por ello, la técnica seleccionada para preparar el catalizador fue la dispersión térmica (thermal spreading)

la cual consiste en mezclar físicamente los óxidos metálicos involucrados, a una temperatura relativamente baja el óxido que está en menor proporción se rociará en la superficie del otro óxido y cuando se cumple la relación apropiada de energía libre de superficie, “se rociará por la superficie” [Haber y col. 1995]. Este procedimiento se ha llamado “limpio” debido a que se pueden evitar grandes cantidades de agua de desperdicio, contaminantes disueltos y las etapas de calcinación que se requieren para la preparación de los catalizadores. [Braun y col. 2000]. La temperatura a la cual sucede este fenómeno, se le llama temperatura Tamman y tiene un valor de la mitad de la temperatura de fusión del óxido. Cuando se alcanza esta temperatura, los compuestos adquieren movilidad [Moulijn y col. 2001]. La temperatura Tamman para el V_2O_5 , tiene un valor de 642 K (370 °C).

3.2.1 Método de Preparación

Como se mencionó con anterioridad, el método empleado para preparar el catalizador es la dispersión térmica. Primero se molió en un mortero de ágata la fase activa con cada uno de los soportes utilizados. La cantidad de pentóxido de vanadio añadida corresponde al 0.1% de V_2O_5 por m^2 de soporte, equivalente a 6.55 átomos V/ nm^2 de soporte [Haber y col. 1995].

Los porcentajes en peso para cada uno de los catalizadores fue el siguiente: para la alúmina fue de 17.5 % y para la titania de 12 % de V_2O_5 . Posteriormente, la mezcla se sometió a calcinación en una mufla, de la marca Jelrus Two-Stage Temp-master L, con una rampa de calentamiento de 11 °C /min., durante 45 minutos, hasta llegar a una temperatura de 500 °C, donde permaneció durante 5 horas. Debido a que la dispersión ocurre más rápido al incrementar la temperatura de calcinación, se eligió una temperatura mayor que la Tamman. [Jentoft y col. 1997]. Los catalizadores obtenidos se nombraron V/Ti para el catalizador V_2O_5/TiO_2 y V/Al para el V_2O_5/Al_2O_3 .

3.3 Caracterización de los catalizadores.

Los catalizadores fueron caracterizados usando las siguientes técnicas:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Fisisorción de N_2
- Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Elemental de dispersión de Rayos X (SEM-EDX)

- Espectroscopia FT-Raman
- Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Difracción de Rayos X. Esta caracterización se realizó con la finalidad de conocer las fases cristalinas presentes en la superficie de los catalizadores. Los catalizadores que consisten en un óxido metálico depositado en otro óxido metálico pueden resultar como una capa de óxido metálico bidimensional o en pequeños cristalitas tridimensionales. Los cristalitas tridimensionales se pueden detectar usando DRX, pero cristalitas más pequeños de 40 Å y capas bidimensionales no pueden detectarse mediante esta técnica. Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro de polvos marca Siemens modelo D500 con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5409 \text{ \AA}$). Las muestras analizadas se corrieron en el ángulo 2θ , de 0 a 70° .

Fisisorción de N_2 . El área específica y las isothermas de adsorción y desorción de N_2 se obtuvieron en un Micromeritics Tri Star Surface Area Porosity Analyzer 2000. Las isothermas de fisisorción de nitrógeno fueron analizadas usando el método BJH. El conocimiento de las propiedades texturales del catalizador es de gran importancia; la superficie específica BET, la porosidad, etc. tienen una influencia directa sobre el número y la accesibilidad de sitios catalíticos. Uno de los métodos más importantes es el análisis de la isoterma de adsorción de N_2 . Antes de llevar a cabo los estudios la muestra se sometió a un pretratamiento en vacío, donde se calentaba a 100°C durante 1 hr, posteriormente se elevó la temperatura hasta los 270°C , y con ayuda de una bomba mecánica de vacío, se disminuyó la presión hasta un valor de 0.2 atm, donde se mantuvo durante 4 hr. Posteriormente la muestra se introdujo al analizador y se procedió a medir sus propiedades texturales.

Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental de dispersión de rayos X. La composición elemental se determinó mediante SEM-EDX en un Microscopio Stereoscan 440 Leica equipado con sistema de análisis elemental de dispersión de rayos X (EDX). El análisis elemental se utilizó como una medida de la dispersión de la fase activa sobre la superficie del soporte.

Espectroscopia Raman. Este análisis permite discriminar entre las especies cristalinas de óxido metálico y las capas bidimensionales, presentes en la superficie del catalizador. Esto se

debe a que la señal Raman puede distinguir las vibraciones de los enlaces Metal – Oxígeno. Las diferentes estructuras del óxido metálico presentes en la capa bidimensional y en los cristallitos producen diferentes señales Raman. Los espectros FT-Raman de los catalizadores se tomaron en un espectrómetro FT-Raman 950 marca Nicolet con una resolución de 4 cm^{-1} y 500 barridos. Antes del análisis las muestras fueron pretratadas a 373 K durante 12 horas en aire estático.

Reducción a Temperatura Programada con H_2 . Para poder conocer qué tan fácil se pueden reducir los dos catalizadores preparados, se realizó esta prueba. Un aparato convencional de TPR fue usado para estudiar la reducibilidad de los catalizadores. Los TPR de los catalizadores se llevaron a cabo usando una corriente hidrógeno/argón, con una composición de 30/70, y flujo de $25\text{cm}^3/\text{min}$. a presión atmosférica, 0.25 g de muestra y una velocidad de calentamiento de 10 K/min. . La señal TCD para los experimentos de TPR fue calibrada usando una muestra de V_2O_5 de alta pureza, la cuál es precisamente la fase activa de estos catalizadores.

3.4 Pruebas de Actividad

La oxidación de los compuestos azufrados con el oxidante, se llevó a cabo isotérmicamente (60°C) en un reactor intermitente de vidrio, equipado con un agitador magnético, un termómetro y un condensador. (Figura 3.2) En una prueba típica, el catalizador sólido (100mg) se agregó a la mezcla del combustible modelo (30 mL), el disolvente (con una relación combustible/acetronitrilo = 1) y el agente oxidante (H_2O_2 o TBHP), con una relación inicial de O/S = 8. En el caso del peróxido de hidrógeno, este fue añadido en pequeñas cantidades para reducir el efecto de la descomposición térmica, de acuerdo a lo obtenido en trabajos anteriores [Cedeño y col, 2005]. El contenido de H_2O_2 fue medido durante la reacción por yodometría. El TBHP fue medido por titulación permanganométrica estándar y con GC-FID. En las pruebas realizadas con los compuestos de nitrógeno, la quinolina se agregó en la concentración antes mencionada en el hexadecano. Para el carbazol y el indol, la cantidad necesaria se agregó en el acetronitrilo debido a que se presentaron problemas al disolverlos en el hexadecano. Se tomaron muestras de la fase combustible y disolvente a diferentes tiempos, y se analizaron cualitativamente con un GC-MS (HP G1800B) y GC-PFPD (Varian CP-3800). Los productos

de reacción fueron evaluados cuantitativamente por GC–FID en una columna capilar PONA (Methyl silicone Gum, 50 m x 0.2 mm x 0.5 μm film thickness) usando un cromatógrafo HP5890 Series II. La rampa de calentamiento del cromatógrafo es la siguiente: la temperatura inicial es de 90 °C, permanece en este valor durante 5 minutos y posteriormente tiene una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto, hasta llegar a una temperatura de 220 °C, donde permanece durante 42 minutos, dando un total de 60 minutos por análisis.

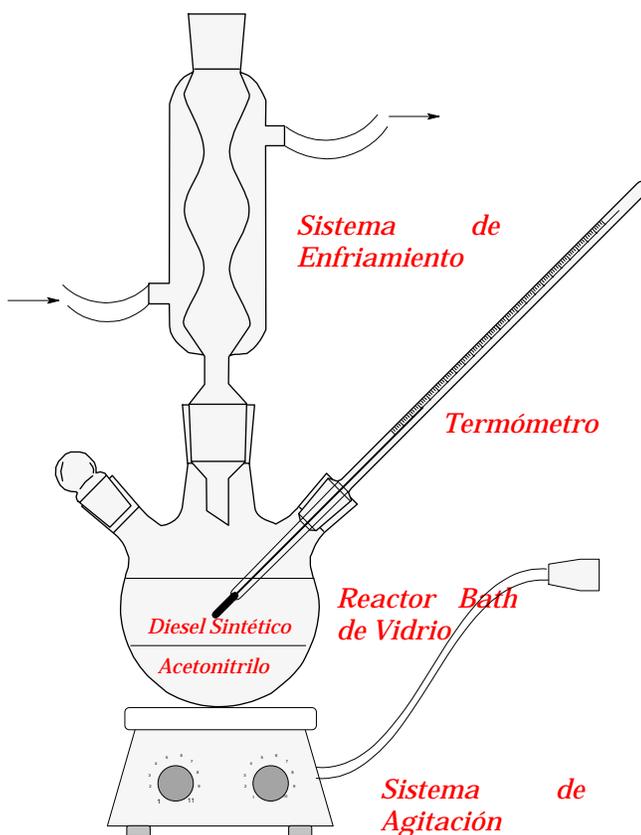


Figura 3.2. Sistema de Reacción

Los resultados obtenidos se analizaron utilizando las siguientes fórmulas:

La remoción total, se definió como la fracción de compuestos azufrados que se han removido de la fase combustible.

$$\text{Remoción Total} = \left(\frac{C_o - C_t}{C_o} \right)_{\text{FASE DIESEL}}$$

Donde: C_o son las moles iniciales correspondientes a cada compuesto azufrado.

C_t son las moles en el tiempo t de cada compuesto azufrado.

La Extracción como la fracción de DBTs extraídos a la fase acetonitrilo.

$$\text{Extracción} = \frac{At}{Co}$$

Donde At son las moles correspondientes a cada compuesto azufrado en el tiempo t, en la fase acetonitrilo.

Finalmente, la producción de sulfonas indica la fracción de productos de oxidación obtenidos durante la prueba en la fase acetonitrilo, cada uno de ellos con respecto a la cantidad inicial.

$$\text{Producción de sulfonas} = \frac{St}{Co}$$

Donde St son las moles correspondientes a la cantidad de sulfonas presentes en la fase acetonitrilo.

En la figura 3.3 se observan los cromatogramas del GC-FID de la ODS de los compuestos azufrados. También se observan los tiempos de retención para cada uno de los diferentes compuestos de azufre. Se puede observar que en el tiempo 0, sus picos tienen valores máximos y van disminuyendo (fase diesel); en cambio, los productos van aumentando (fase disolvente).

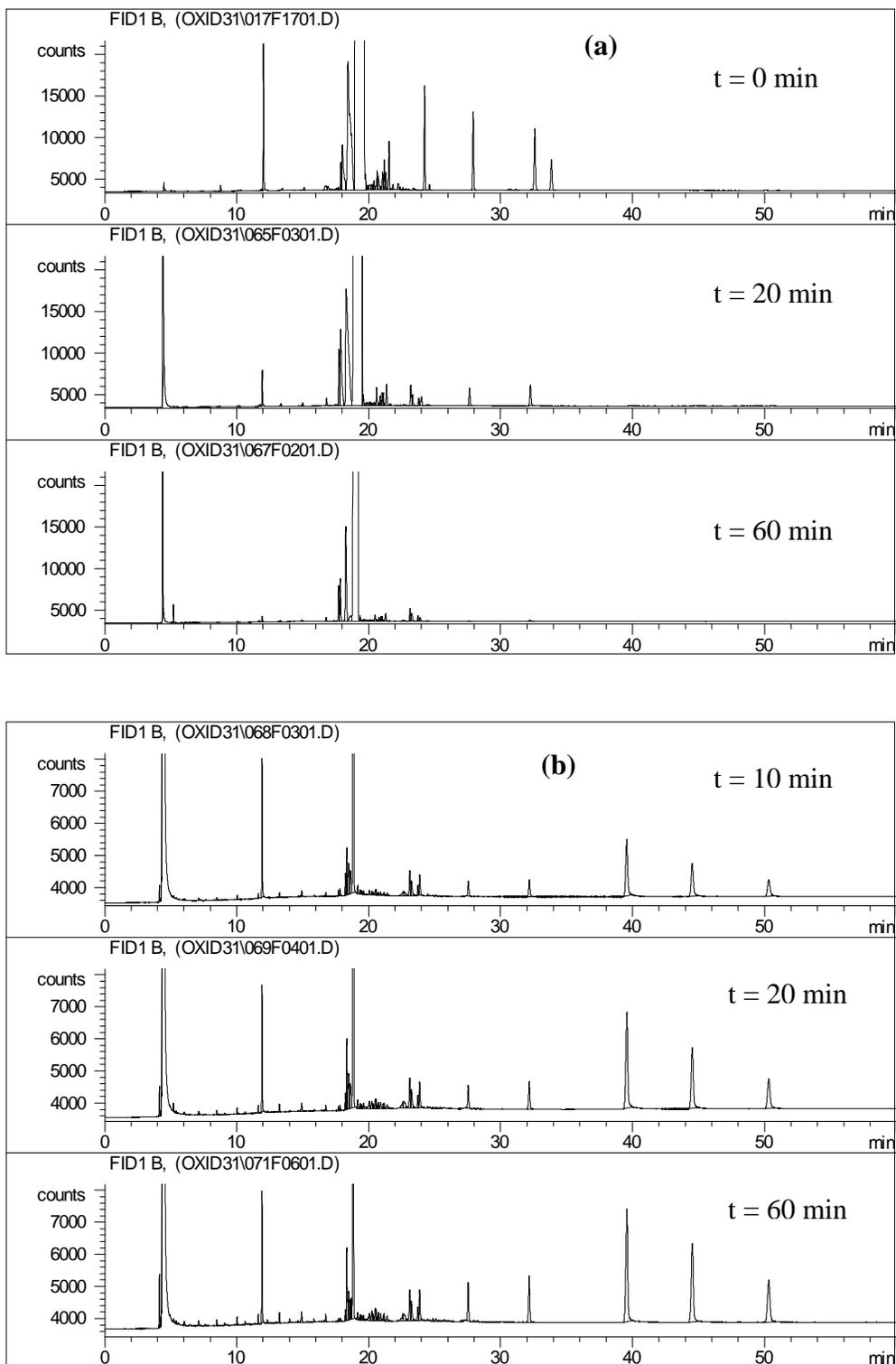


Figure 3.3. Secuencia de tiempo de los cromatogramas GC-FID para la ODS de compuestos de azufre, (a) fase diesel y (b) fase disolvente. Tiempos de retención (min.): acetonitrilo, 4.4; BT, 12.1; BT sulfona, 18.4; hexadecano, 19.0; DBT, 24.1; 4-MDBT, 27.5; 4,6-DMDBT, 32.2; DBT sulfona, 39.6; 4-MDBT sulfona, 44.5 y 4,6-DMDBT sulfona, 50.3.

3.5 Descomposición del Agente Oxidante.

Dentro de las pruebas realizadas con los agentes oxidantes, H_2O_2 y TBHP, se evaluó su descomposición en presencia de los catalizadores. Para ello, se utilizó el mismo equipo donde se realizaron las pruebas de actividad, pero sólo se añadió la parte correspondiente al disolvente, es decir, estas pruebas se realizaron en ausencia de diesel modelo. Para evitar la descomposición debida a la temperatura, estas pruebas se realizaron a menor temperatura ($45^\circ C$), esto para evaluar sólo la descomposición del agente oxidante debida a la acción del catalizador y evitar la descomposición por efecto de la temperatura. Se añadió una cantidad inicial de agente oxidante equivalente a lo que se tenía durante las pruebas de actividad.

Una vez que comenzaba la prueba, se tomaron muestras de disolvente y mediante titulación iodométrica o permanganométrica (ver apéndice A1) se determinó la concentración de los respectivos agentes oxidantes.

3.6 Pruebas de adsorción con Espectroscopia FT-IR

Para poder analizar la interacción de los compuestos azufrados y nitrogenados con el catalizador, se realizaron pruebas de adsorción de moléculas azufradas y nitrogenadas, sobre los catalizadores, y su análisis se realizó con espectroscopia FT-IR. Esta técnica proporciona información acerca de la fuerza de los sitios superficiales del catalizador.

Los espectros de IR se realizaron en un Espectrómetro Nicolet Magna 760 FT con 2 cm^{-1} de resolución y 100 barridos. Para los experimentos IR, con ayuda de un dado, se hicieron pastillas con el polvo de los catalizadores ($\sim 20\text{ mg}$) y se desgasificaron en alto vacío en una celda especial a $250^\circ C$ durante una hora, para remover las impurezas adsorbidas físicamente. Posteriormente se introdujo un pulso de la molécula sonda y se registró el espectro de IR. Finalmente, la celda se desgasificó a temperatura ambiente y nuevamente se tomó el espectro. Las moléculas sonda utilizadas, fueron dibenzotiofeno y quinolina.

4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores preparados, V_2O_5/Al_2O_3 y V_2O_5/TiO_2 fueron caracterizados, mediante las técnicas antes mencionadas. Los resultados de estas caracterizaciones se muestran en este capítulo.

También se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de actividad. Primero aquellos obtenidos con pentóxido de vanadio másico como catalizador. En segundo lugar se evalúa la actividad de los catalizadores soportados (V/Ti y V/Al), y la influencia que tiene la cantidad de peróxido de hidrógeno presente durante la reacción. Posteriormente, se muestran los resultados de actividad obtenidos en presencia de los compuestos nitrogenados.

En la parte final de este capítulo se presentan los resultados de FT-IR realizados sobre los catalizadores, utilizando las moléculas sonda de DBT y Quinolina.

4.1 Análisis de las propiedades texturales.

Las isotermas de adsorción para soportes y catalizadores, se muestran en las Figuras 4.1 y 4.2.

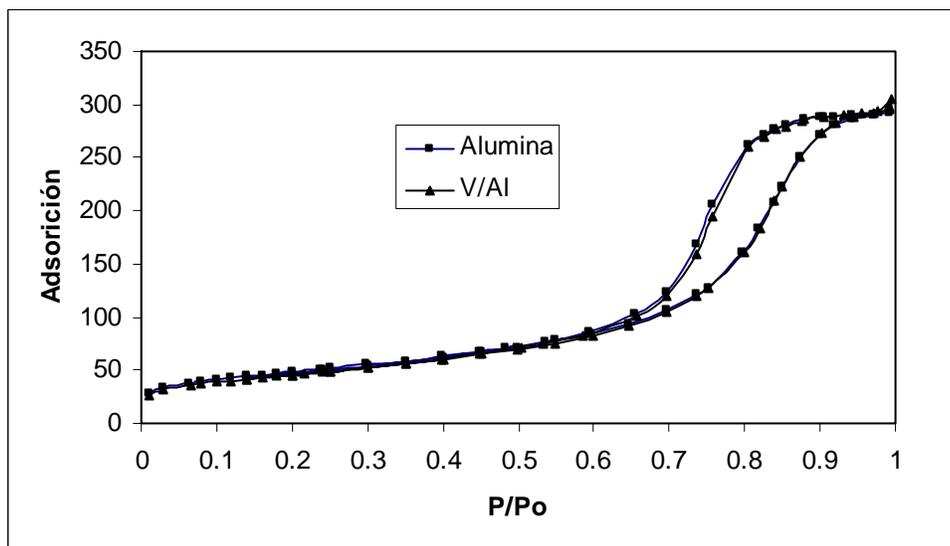


Figura 4.1. Isotermas de adsorción de γ -alúmina y el catalizador V/Al.

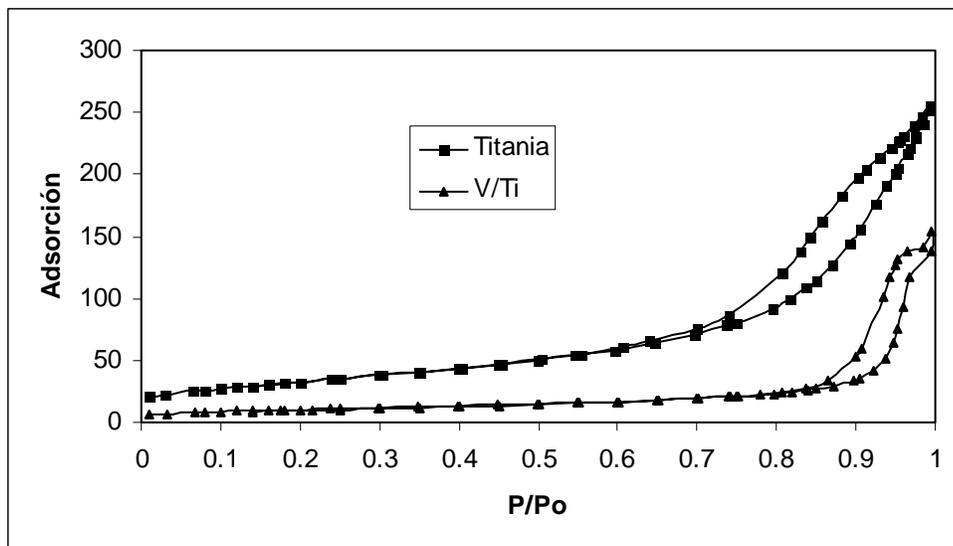


Figura 4.2. Isothermas de adsorción de titania y el catalizador V/Ti.

Las Figuras 4.3 y 4.4, representan la gráfica de Diámetro de Poro contra Volumen de Poro.

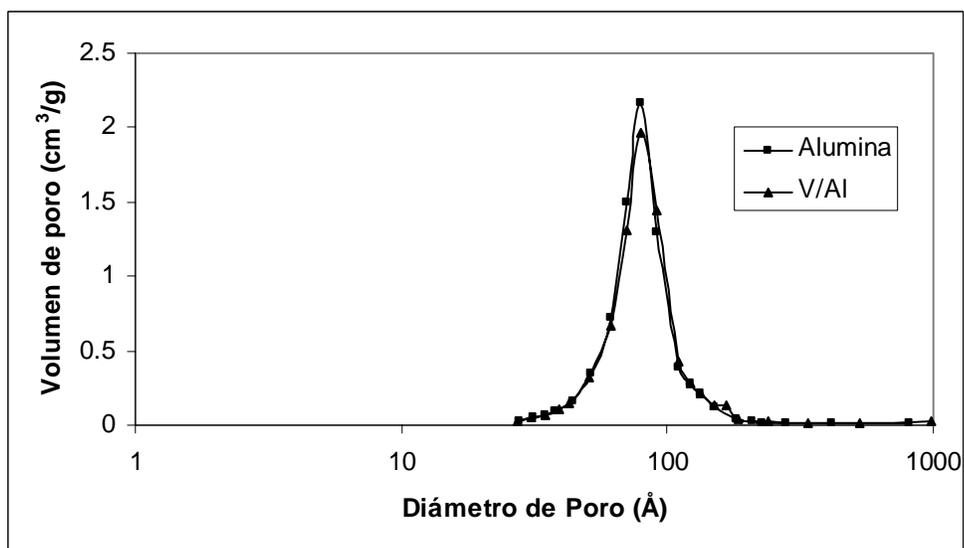


Figura 4.3. Gráfica de Diámetro de Poro contra Volumen de Poro de γ -alúmina y el catalizador V/Al.

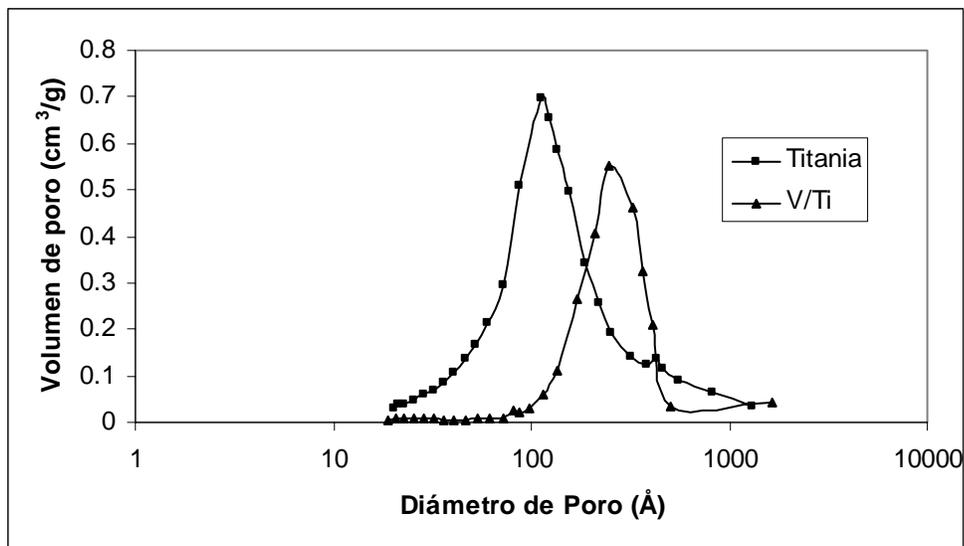


Figura 4.4. Gráfica de Diámetro de Poro contra Volumen de Poro de titania y el catalizador V/Ti.

Para resumir los datos obtenidos en las Figuras anteriores, se presenta la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Reporte de propiedades texturales de soportes y de catalizadores.

	Área BET (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro Promedio (Å)
Al ₂ O ₃	175	0.46	90
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	168	0.47	93
TiO ₂	120	0.38	130
V ₂ O ₅ /TiO ₂	37	0.21	232

Los resultados muestran que al incorporar la fase activa a los soportes las propiedades texturales disminuyen. Las diferencias en las áreas específicas entre soporte y catalizador son debidas a la penetración del pentóxido de vanadio en los poros del soporte durante el proceso de preparación. Para el catalizador V/Al este efecto no es muy importante porque el área disminuye sólo un 4%, pero para el catalizador de V/Ti el área disminuye considerablemente. Este resultado se atribuye a la obstrucción de los microporos, ya que el diámetro de poro promedio se incrementa de 130 a 232 Å, para el catalizador V/Ti.

4.2 SEM-EDX

Para el catalizador V/Al, se observaron cristales de diferentes tamaños, desde cristales de 4-6 μm , hasta unos más pequeños de 0.1-0.2 μm , como se puede ver en la Figura 4.1. Para V/Ti se observó que el tamaño de partículas es más uniforme, con un tamaño aproximado de 2 μm , (Figura 4.6) además de que tienen una textura irregular y el catalizador V/Al, presenta bordes y filos en las partículas.(Fig. 4.5)

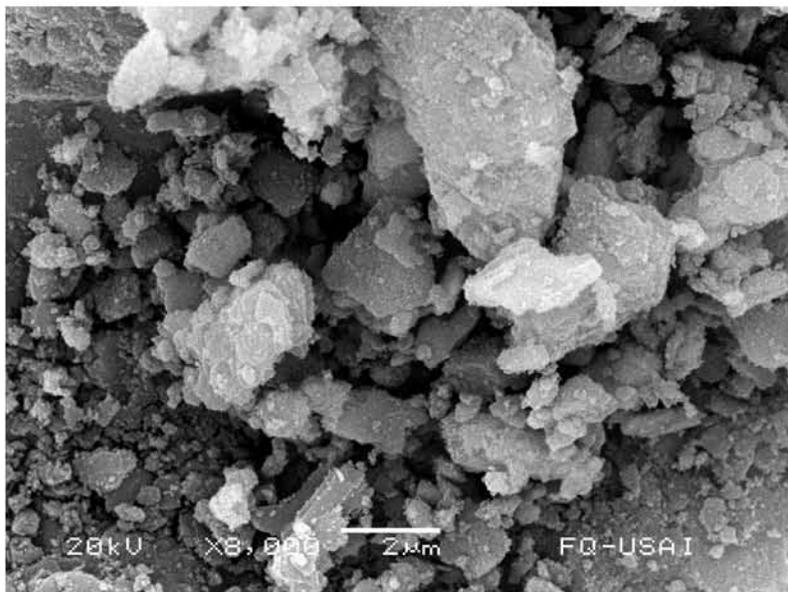


Fig. 4.5 Micrografía SEM del catalizador V/Al.



Fig. 4.6 Micrografía SEM del catalizador V/Ti.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante el análisis elemental (EDX), se tiene una buena distribución de V_2O_5 en ambos soportes, no se observó segregación ni aglomeración. En las Figuras 4.7 y 4.8 se puede observar el mapeo para los catalizadores V/Al y V/Ti respectivamente.

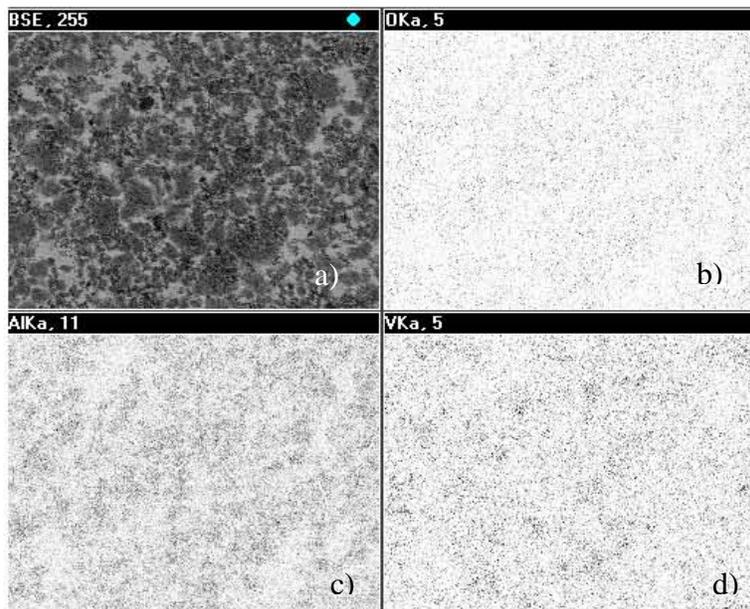


Fig. 4.7. a) Micrografía del catalizador V/Al y mapeos por análisis elemental de b) O, c) Al y d) V.

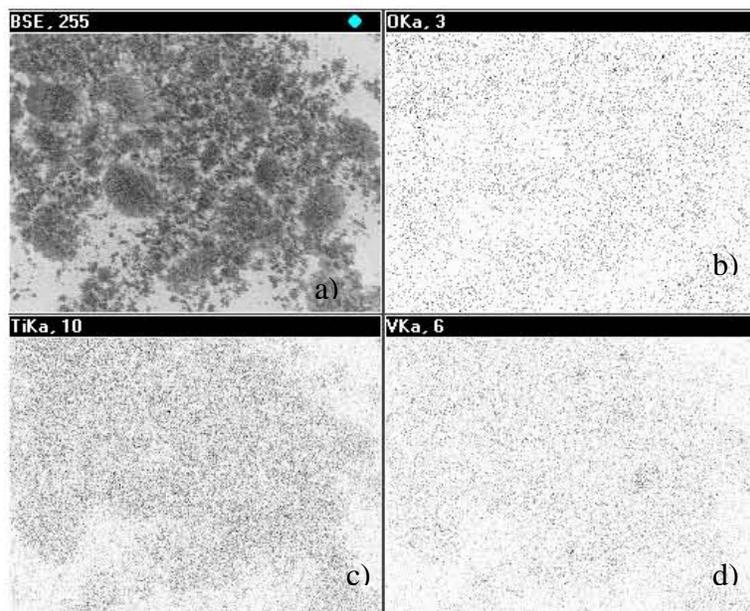


Fig. 4.8 a) Micrografía del catalizador V/Ti y mapeos por análisis elemental de b) O, c) Ti y d) V.

4.3 Espectroscopia FT-Raman

Los espectros de los catalizadores y del V_2O_5 másico (Figura 4.9) muestran bandas similares bien definidas localizadas en 993, 699, 515, 477, 404, 303, 283, 195 y 143 cm^{-1} . Una banda adicional en 640 cm^{-1} se presenta sólo en el catalizador V/Ti y en la titania, la cuál se asigna a la vibración correspondiente al enlace V-Ti. [Bulushev y col. 2000]. El pico intenso en 993 cm^{-1} se asigna a la vibración del enlace terminal V=O característico del V_2O_5 cristalino. En vista del hecho de que la señal Raman para V_2O_5 cristalino es más intenso que el de las especies superficiales de vanadio, resulta difícil deducir su influencia sobre el soporte. De acuerdo con el reportado en la literatura, las bandas en $980 - 1030\text{ cm}^{-1}$ también se asigna a la vibración del enlace terminal V=O, [Duna y col. 1999], correspondiente a la presencia de microcristales del óxido metálico [Bulushev y col., 2000]

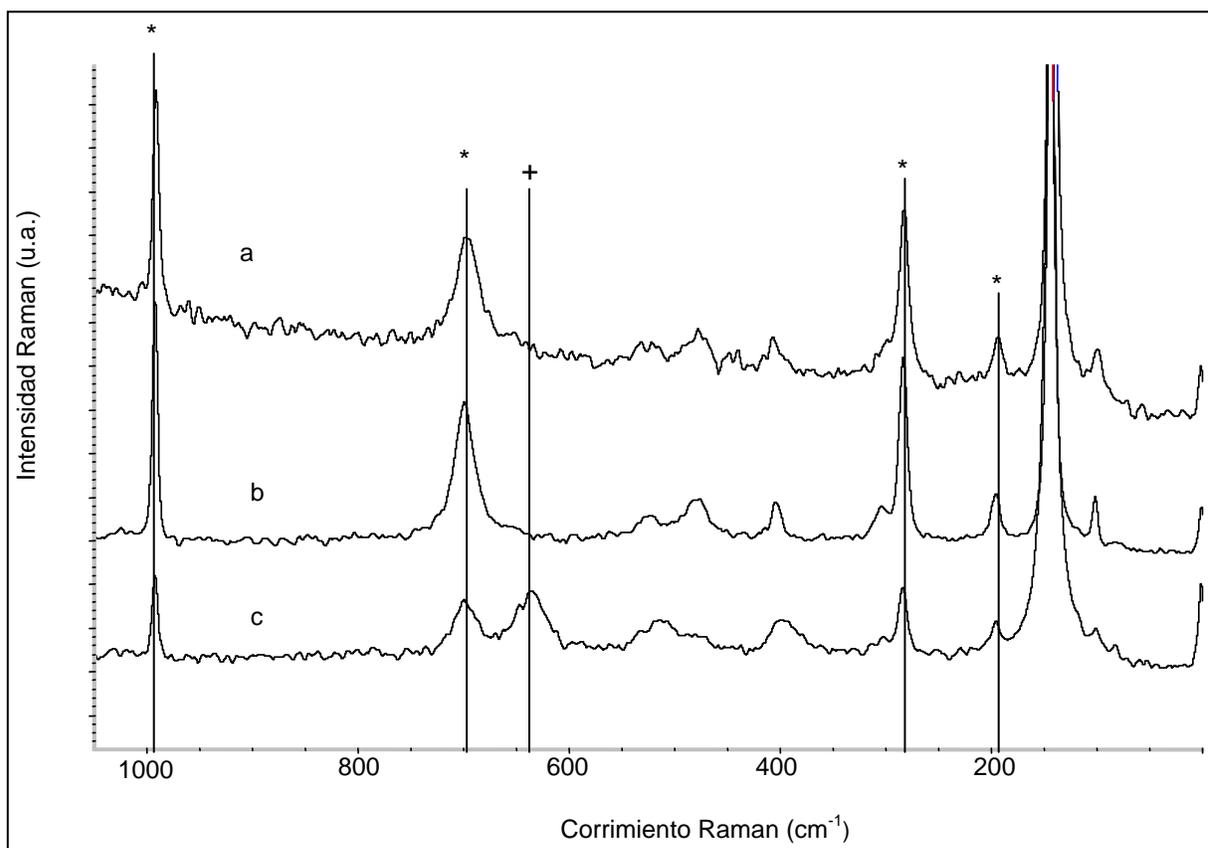


Fig. 4.9 Espectros FT-Raman de a) V_2O_5 , b) V_2O_5/Al_2O_3 y c) V_2O_5/TiO_2 .

* V_2O_5 . + Vibración V-Ti.

4.4 Reducción a Temperatura Programada.

La influencia del soporte en el comportamiento reductor del catalizador, fue estudiada por TPR. Los termogramas de TPR de los dos catalizadores preparados son presentados como el consumo de H_2 en función de la temperatura en la Fig. 4.10. El V_2O_5 másico presenta un pico bien definido de reducción entre los 450 a 800 °C y la temperatura donde se encuentra el máximo de reducción corresponde al valor de 645 °C. Este pico es asociado a la reducción del V(+5) a V(3+) [Wachs 2003]. El catalizador V/Al exhibe un pico de reducción similar, pero a menor temperatura, ya que la reducción comienza a 350 °C y la temperatura correspondiente al máximo de reducción está cerca de 540 °C. Este desplazamiento de la temperatura se atribuye a la presencia de especies de V más fáciles de reducir, debido a la alta dispersión sobre la superficie.

El catalizador V/Ti presenta dos picos de reducción que pueden ser atribuidos a las especies de baja temperatura presentes en el catalizador V/Al y en el V_2O_5 másico. Los resultados cuantitativos del TPR muestran que el grado de reducción es muy alto en ambos catalizadores (cerca del 99%) y las especies de (V+5) presentes en los catalizadores fueron reducidas totalmente a V(+3). Sin embargo, para el catalizador V/Ti hay diferentes especies reducibles, las cuales se pueden atribuir a las unidades poliméricas VO_4 en la superficie. La cantidad de V_2O_5 que se necesita para cubrir la superficie del soporte con una monocapa puede ser estimada mediante diferentes métodos [Weckhuysen y Keller 2003]. La cobertura de una monocapa está definida como la máxima cantidad de vanadio amorfo y bidimensional en contacto con el soporte. No sólo depende del área del soporte, sino también de la concentración de los grupos hidroxilo, además de diferentes variables durante la preparación [Reddy y Varma 2004]. Por esta razón, los catalizadores preparados en este estudio podrían no tener una monocapa, lo cual resulta en una distribución diferente de especies de V.

Mientras que el catalizador V/Ti presenta dos picos los cuales se pueden atribuir a la reducción sucesiva de las especies V(+5) a V(+4) y a V(+3), porque la titania puede estabilizar el estado de oxidación V(+4), probablemente debido a la remoción de un puente de oxígeno del enlace V-O-V en los microcristales de las especies poliméricas superficiales de vanadio [Reddy y Varma, 2004].

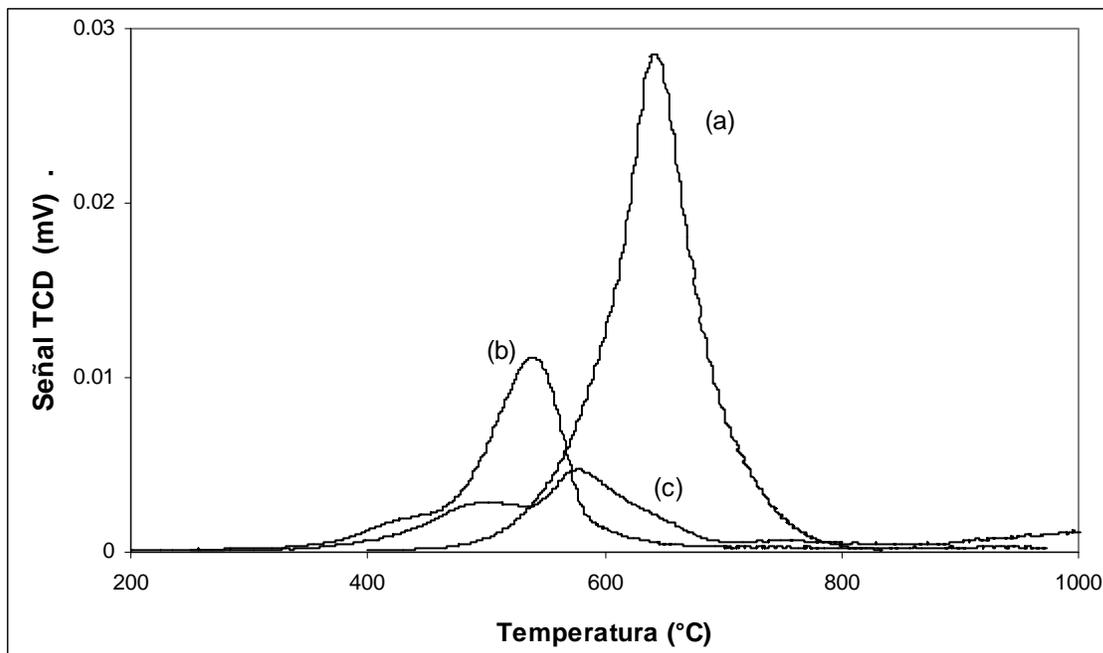


Fig. 4.10 Señal de reducción de temperatura programada de los catalizadores (a) V_2O_5 másico, (b) V/Al y (c) V/Ti.

4.5 Difracción de Rayos X

Los catalizadores (V/Al, V/Ti,) 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 4.11). Obteniéndose las mismas especies superficiales de V en los 2 catalizadores.

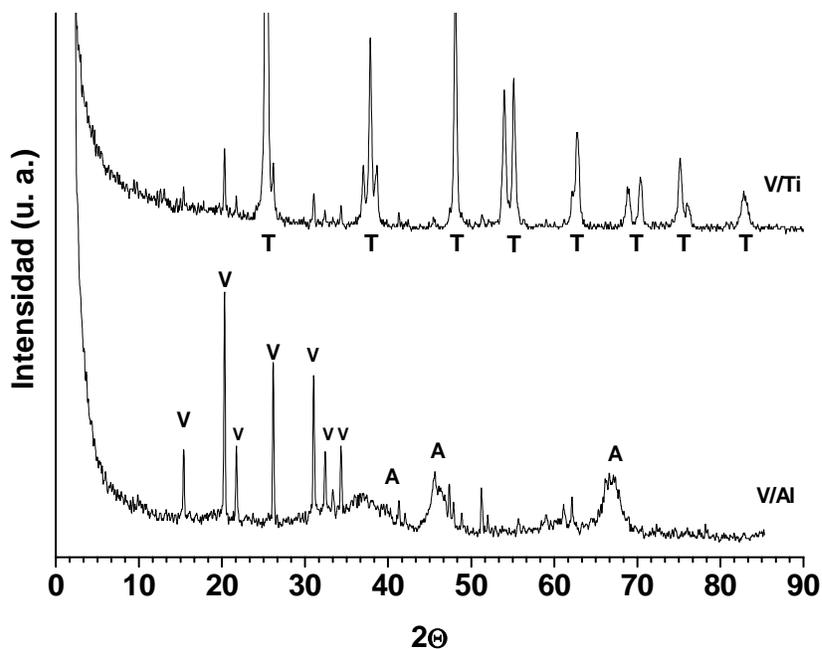


Fig. 4.11 Difractogramas de rayos X de los catalizadores. (A) γ - Al_2O_3 , (T) TiO_2 anatasa, (V) V_2O_5 .

4.6 Pruebas de ODS con V_2O_5

Como antes se mencionó las primeras pruebas se realizaron utilizando V_2O_5 másico como catalizador. Estas pruebas se realizaron de esta manera con la finalidad de tener una base de referencia para poder comparar la actividad de la fase “activa” con la que se obtenga cuando está soportado (V/Al o V/Ti). Con estas pruebas y con el cromatógrafo acoplado a masas, se pudieron identificar los productos de la oxidación de los compuestos azufrados.

La remoción total de compuestos azufrados se muestra en la Figura 4.12. Se observa que en esta prueba los compuestos más reactivos son el DBT y el 4,6-DMDBT, los cuales tienen poca reactividad en la HDS convencional [Song y col. 2003].

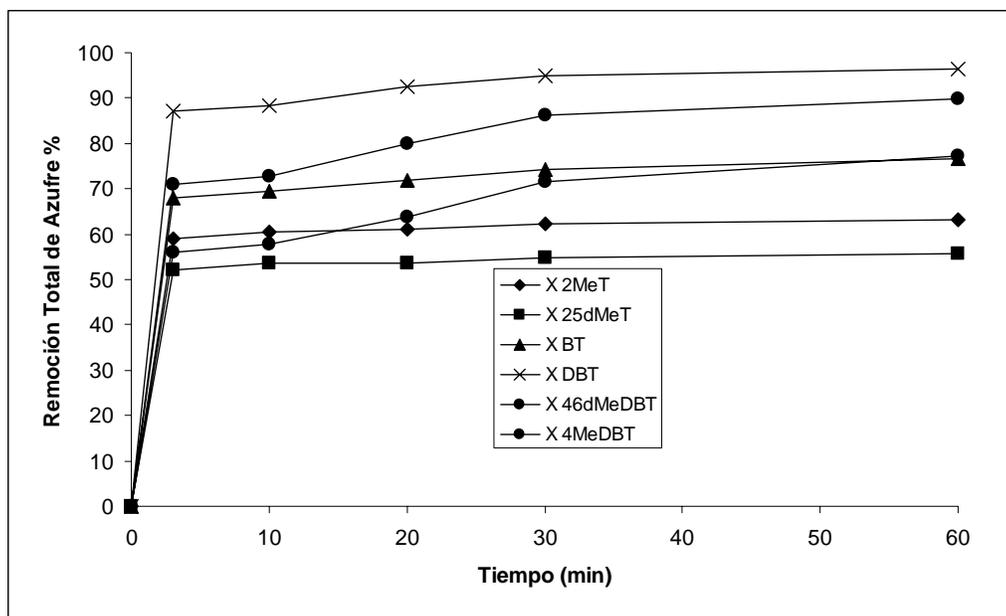


Figura 4.12 Remoción total de azufre utilizando el V_2O_5 másico como catalizador.

Claramente se observa la siguiente tendencia en la actividad $DBT > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT} \sim BT > 2\text{-MT} > 2,5\text{-DMT}$. También, al analizar la fase del disolvente, se pudieron identificar claramente los productos de los 4 reactivos (DBT-sulfona, 4-MDBT-sulfona y 4,6-DMDBT-sulfona) que tienen la actividad más alta, pero de los dos compuestos tiofénicos 2-MT y 2,5-DMT no se identificó ningún producto. De aquí se corroboran los resultados obtenidos por diferentes autores, [Otsuki y col., 2000, Cedeño y col., 2005] donde se llega a la conclusión de que a condiciones de reacción semejantes a las utilizadas en este trabajo, no se aprecian productos de la oxidación de los compuestos tiofénicos.

4.7 Efecto del agente oxidante.

La desulfuración oxidativa se llevó a cabo con dos distintos oxidantes: peróxido de hidrógeno (en solución acuosa al 30%) y tertbutil hidroperóxido (70% en peso), esto con ambos catalizadores. En la figura 4.13 se muestran los perfiles de remoción total de compuestos azufrados para el catalizador soportado en titania, en presencia de ambos agentes oxidantes.

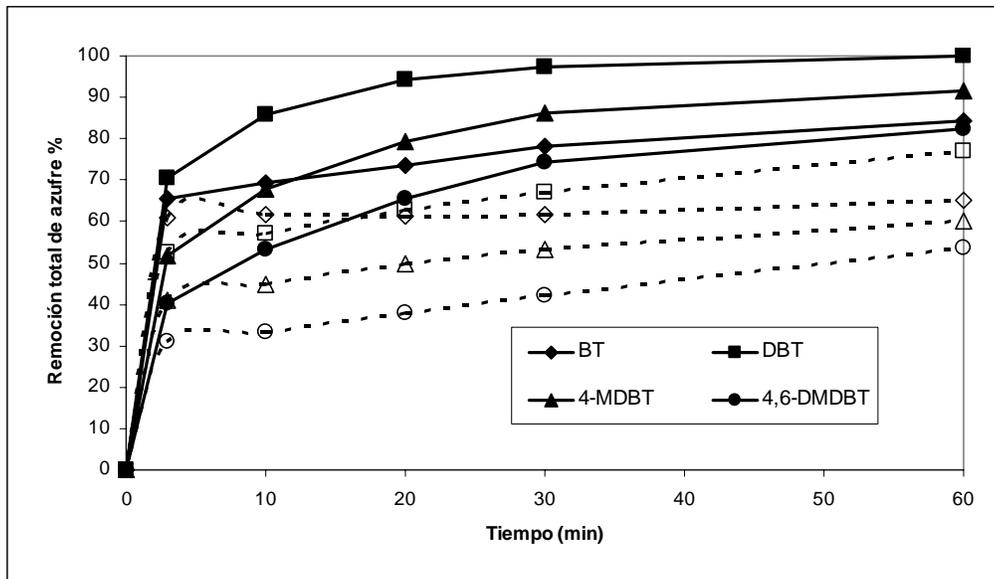


Fig. 4.13. Remoción total de los compuestos azufrados con el catalizador V/Ti usando como agente oxidante el H₂O₂ (—) y el TBHP (- - -).

En la Figura 4.13 se puede observar la comparación de la cantidad de compuestos de azufre que se remueven del diesel modelo en presencia de Peróxido de Hidrógeno y de Tertbutil Hidroperóxido respectivamente. Claramente se nota que la remoción es mayor con H₂O₂, siendo más significativo con las moléculas que son más refractarias en el proceso de hidrodesulfuración (DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) [Song y col. 2003].

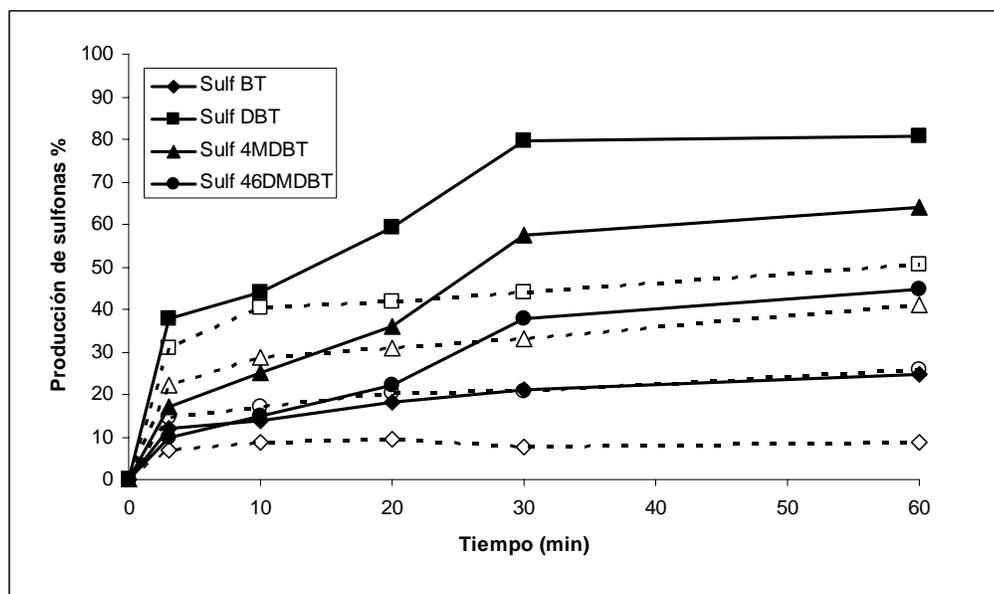


Figura 4.14. Producción de sulfonas obtenidos con los diferentes agentes oxidantes en el catalizador V/Ti. H₂O₂ (—) y TBHP (- - -).

Al analizar la Figura 4.14, la correspondiente a la producción de sulfonas, el DBT fue el más activo con ambos agentes oxidantes, y utilizando este catalizador cómo algunas curvas se traslapan. Por ejemplo, utilizando el TBHP, el DBT queda entre los valores correspondientes al 4-MDBT y al 4,6-DMDBT, que tienen H_2O_2 como agente oxidante. De igual manera el BT con H_2O_2 se empata con el 4,6-DMDBT utilizando el TBHP como agente oxidante.

Posteriormente se realizó la misma prueba con el catalizador V/Al, y se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 4.15.

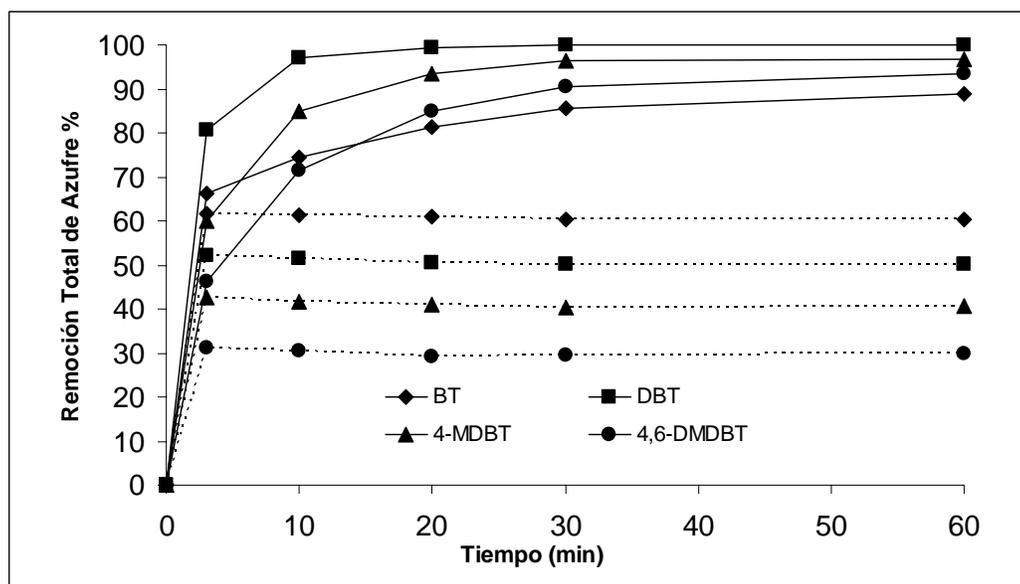


Figura 4.15. Remoción total de los compuestos azufrados con el catalizador V/Al usando como agente oxidante H_2O_2 (—) y TBHP (- - -).

Los resultados obtenidos muestran una separación más clara entre las pruebas de actividad realizadas con el TBHP y el H_2O_2 como agentes oxidantes. Asimismo la producción de sulfonas se ve muy disminuida cuando se utiliza TBHP como agente oxidante. Esto se puede apreciar de manera más clara en la Figura 4.16.

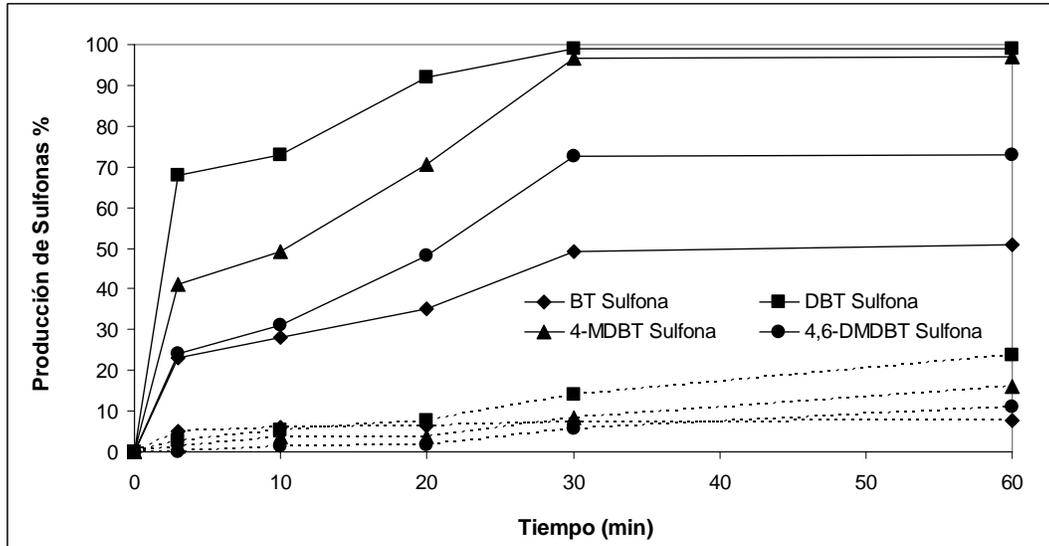


Figura 4.16. Rendimiento a sulfonas con ambos agentes oxidantes utilizando el catalizador V/Al. Línea sólida, H₂O₂. Línea punteada, TBHP.

Para analizar la descomposición del agente oxidante, se hicieron las pruebas donde se evalúa el efecto del catalizador sobre el agente oxidante, a una temperatura de 45 °C, para evitar la descomposición térmica. (Figura 4.17)

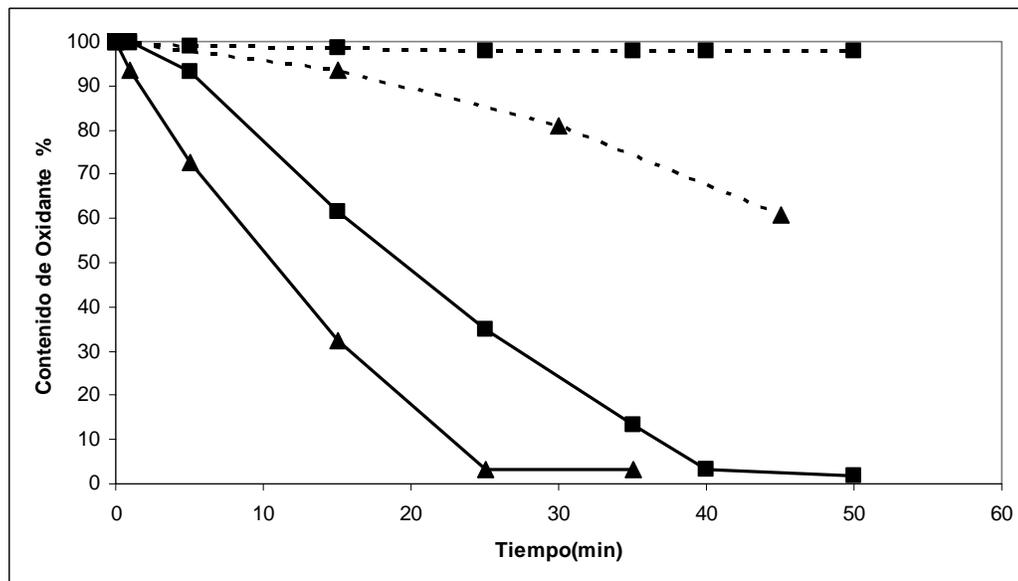


Figura 4.17. Descomposición de los agentes oxidantes con los catalizadores V/Al ■ y V/Ti ▲ a 45 °C. Líneas punteadas TBHP, líneas continuas H₂O₂.

Se observa que la descomposición de los agentes oxidantes, en ambos casos, es mayor cuando se utiliza el catalizador V/Ti.

En este caso, la muy baja actividad mostrada usando TBHP como agente oxidante, se puede atribuir a que este no se descompone con el catalizador de V/Al. Al comparar estos resultados con los obtenidos con el catalizador de V/Ti, claramente se observa que en cuanto al TBHP se ve una mejor descomposición sobre el catalizador soportado en Titania, de aquí que su rendimiento a sulfonas es mucho mayor que en el caso del catalizador que tiene como soporte Alúmina.

Se puede observar que, en general, el agente oxidante que favorece la reacción de ODS, es el peróxido de hidrógeno. La pregunta a contestar ahora es saber de los dos catalizadores manejados, cual es el que tiene mejor comportamiento en la ODS.

En la Tabla 4.2 se resumen las remociones totales con sus respectivas conversiones a sulfonas utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante con los dos catalizadores.

Tabla 4.2. Porcentaje de remoción total de azufre y producción de sulfonas para los catalizadores V/Ti ó V/Al utilizando H₂O₂ como agente oxidante a 60°C.

Compuesto de Azufre	V/Ti		V/Al	
	Remoción Total De Azufre	Rendimiento A sulfonas	Remoción Total De Azufre	Rendimiento A sulfonas
BT	84.0	24.6	88.9	43.9
DBT	99.9	89.9	99.9	99.9
4-MDBT	91.7	63.8	96.8	83.6
4,6-DMDBT	82.2	44.7	93.5	66.1

Al comparar el efecto del soporte, V/Ti contra V/Al, la producción de sulfonas se favorece en el catalizador soportado en alúmina; de 89.9 a 99.9% para DBT, de 63.8 a 83.6% para 4-MDBT y de 44.7 a 66.1% para 4,6-DMDBT. Este comportamiento se puede deber a las diferencias en las propiedades texturales de estos catalizadores y por lo tanto, de la dispersión del V₂O₅ sobre cada superficie. Aunque se buscaba tener una dispersión similar en ambos catalizadores, 17% de V₂O₅ en 175 m²/g de alúmina y 11% de V₂O₅ en 120 m²/g de titanía, la pérdida de microporosidad en la titanía por la deposición del V₂O₅ produjo un catalizador con sólo 37 m²/g, en comparación con los 168 m²/g de V/Al. Por ello, la dispersión es considerablemente diferente, a pesar de que los resultados de DRX y SEM-EDX muestran una buena distribución de V₂O₅ en ambos catalizadores, pero la actividad en ODS de V/Al es

considerablemente mayor a la del catalizador soportado en titanía. De acuerdo con Weckhuysen y col. [2003], sí la temperatura de calcinación de los catalizadores de V soportados es mayor a 370°C (temperatura Tamman del V₂O₅), las especies predominantes de V serán las mismas independientemente del método de preparación y los precursores utilizados, debido a que esta a temperatura la movilidad del V₂O₅ es muy alta. Aunque sí puede influir sobre la formación de cristalitos de V₂O₅, pero no en este caso donde los resultados de DRX muestran la presencia de estos cristalitos en los tres catalizadores.

Se llevó a cabo el análisis de la cinética de descomposición de los agentes oxidantes sobre los diferentes catalizadores, a 45 °C. Se eligió esta temperatura para poder evitar la descomposición debida al efecto de la temperatura y así tener resultados más representativos del efecto del catalizador (ver Tabla 4.3). Cabe mencionar que también se llevaron a cabo estas pruebas en ausencia del catalizador y los resultados fueron que el agente oxidante, no se descompone.

Tabla 4.3 . Velocidad de descomposición inicial de los diferentes agentes oxidantes, en acetonitrilo a 45 °C.

Catalizador	Oxidante	K (min ⁻¹)
V/Al	H ₂ O ₂	0.0421
	TBHP	0
V/Ti	H ₂ O ₂	0.0553
	TBHP	0.0153

Analizando los resultados anteriores, se observa que la descomposición de los agentes oxidantes es mejor, con el catalizador V/Ti, y a pesar de que nuestro catalizador es V₂O₅ soportado en γ -alúmina, se tiene una mejor actividad en presencia de peróxido de hidrógeno. Corma y col. [1996] mencionan que los catalizadores basados en óxidos metálicos de los grupos IV-VI no son activos en presencia de soluciones acuosas que contienen peróxido de hidrógeno, y que estos tienen mejor comportamiento en hidroperóxidos orgánicos anhidros como TBHP. Esto lo atribuyen al carácter hidrofílico que tienen los óxidos metálicos de los grupos IV-VI, lo que favorece la adsorción de agua sobre las moléculas orgánicas. Sin embargo, en nuestro caso se tiene un resultado inverso. Uno de los problemas cuando se tienen óxidos mixtos como catalizadores en la fase líquida es su alta tendencia de adsorber moléculas de agua, lo cual dificulta la difusión de las moléculas orgánicas sobre el catalizador. Afortunadamente, el catalizador V/Al tuvo un comportamiento hidrofílico menor que el que

presentó el V/Ti, por lo que, como conclusión se tiene que el mejor agente oxidante es el peróxido de hidrógeno y el mejor catalizador es el V_2O_5/Al_2O_3 . Debido a esta conclusión, las demás pruebas se realizaron con esta combinación.

4.8 Efecto de los compuestos nitrogenados en la actividad de ODS

A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron al llevar a cabo la reacción de Desulfuración Oxidativa en presencia de los diferentes compuestos nitrogenados.

4.8.1 Efecto de la quinolina

Primero se realizó la prueba en presencia de quinolina, para poder determinar el efecto que ésta iba a tener sobre la reacción de ODS. La quinolina es un compuesto nitrogenado básico, debido a que puede donar electrones. Su fórmula estructural se muestra en la Figura 4.18.

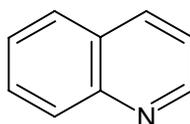


Figura 4.18. Fórmula estructural de la quinolina.

La prueba se realizó bajo las condiciones ya anteriormente descritas, utilizando el catalizador V/Al y H_2O_2 como agente oxidante. Durante la reacción se pudo observar que durante los primeros minutos, toda la quinolina fue extraída a la fase disolvente. Este perfil se puede observar en la Figura 4.19.

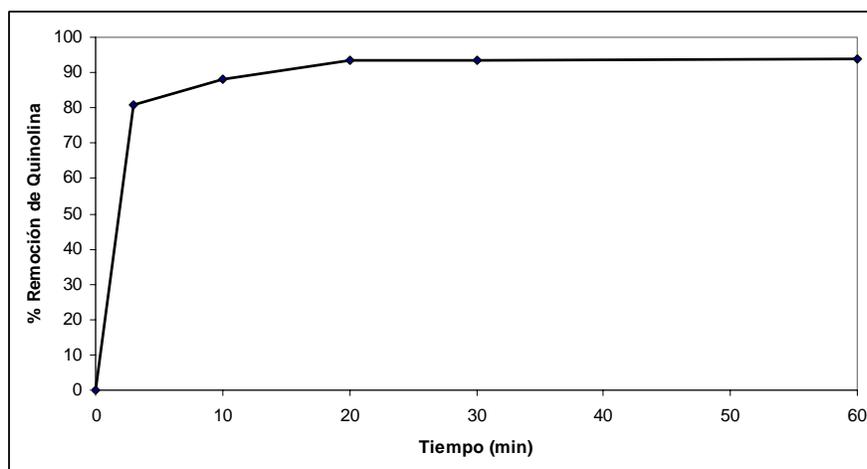


Figura 4.19. Perfil de remoción de quinolina a 60°C con el catalizador V/Al y H_2O_2 como agente oxidante, en la fase diesel.

Al analizar la fase disolvente se pudo notar que no se tuvo ningún producto de la oxidación de la quinolina. Esta prueba se realizó con diferentes concentraciones de quinolina 900 y 200 ppm y los resultados de esta prueba se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Resultados de reactividad de la ODS, en presencia de quinolina en dos diferentes concentraciones, a 60°C con el catalizador V/Al y H₂O₂ como agente oxidante.

Compuesto Azufrado	200 ppm		900 ppm	
	Remoción total de azufre	Rendimiento de Sulfonas	Remoción total de azufre	Rendimiento de sulfonas
BT	87.1	41.3	73.8	16.5
DBT	99.0	93.0	97.0	68.9
4-MDBT	95.0	80.0	77.0	35.0
4,6-DMDBT	91.0	60.0	59.0	15.0

Al analizar los resultados anteriormente mostrados, se puede notar la sensibilidad de la reacción a la presencia de quinolina. La remoción total y el rendimiento de producción de sulfonas con 200 ppm de quinolina, tiene valores muy aceptables, pero al aumentar 4.5 veces la concentración, se puede apreciar que la remoción de los compuestos azufrados del diesel modelo más refractarios tiene una importante disminución. Cuando se analiza el perfil obtenido, se nota que en presencia de quinolina, la remoción disminuye. En cuanto a la producción de sulfonas, se tienen resultados más interesantes, debido a que la producción cae para las cuatro sulfonas. El DBT, que es el que presenta una mayor remoción, tiene una disminución de la producción de sulfonas de casi el 20 %. Para los demás productos, la disminución es mucho mayor, entre 30 y 50 %. Como una primera aproximación se podría decir que este compuesto nitrogenado en particular, si afecta la actividad de la ODS.

4.8.2 Efecto del Carbazol

El carbazol es un compuesto nitrogenado no básico. Su fórmula estructural se muestra en la Figura 4.20.

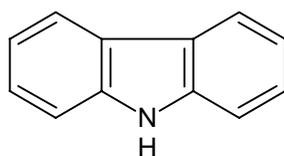


Figura 4.20 Fórmula estructural del carbazol

Se realizaron pruebas con carbazol con concentraciones de 900 ppm y 450 ppm, para poder determinar si el cambio en la concentración podía afectar la actividad de la ODS. De igual forma que con la quinolina, no se detectaron productos de oxidación. Los resultados de la ODS con las diferentes concentraciones de carbazol se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Resultados de reactividad de la ODS, en presencia de carbazol en dos concentraciones, a 60°C con el catalizador de V/Al y H₂O₂ como agente oxidante.

Compuesto Azufrado	450 ppm		900 ppm	
	Remoción total de azufre	Rendimiento de Sulfonas	Remoción total de azufre	Rendimiento de sulfonas
BT	87.4	45.7	87.2	42.9
DBT	99.0	95.5	99.0	92.0
4-MDBT	97.0	86.0	97.0	80.0
4,6-DMDBT	93.0	68.0	90.0	62.0

Estos resultados muestran que a diferentes concentraciones de carbazol, el efecto inhibitor tiene una diferencia mínima. Los valores de remoción total de azufre se mantienen prácticamente sin variación. Para el BT, DBT y 4-MDBT son los mismos valores para las dos concentraciones de carbazol, sólo para el 4,6-DMDBT hay una pequeña diferencia del 3 %. Al analizar la producción de sulfonas, se ve que en todas hay una disminución, no tan considerable como en el caso de la quinolina, pero si se puede apreciar que hay una variación. En este caso, la concentración del compuesto aumenta al doble y la disminución es apenas de un 6 % en promedio para los diferentes compuestos nitrogenados. En pocas palabras, se podría decir que el carbazol tiene un efecto inhibitor mínimo en la reacción de ODS.

4.8.3 Efecto del indol

Al igual que el carbazol, el indol es un compuesto nitrogenado no básico. Su fórmula estructural se puede ver en la Figura 4.21.

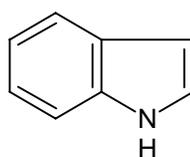


Figura 4.21. Fórmula estructural del indol.

Para la prueba que incluye el indol, sólo se realizó la que tuvo una concentración de 900 ppm. Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 4.6, y en esta se incluye una comparación entre los tres compuestos nitrogenados. La única diferencia con los otros dos compuestos nitrogenados, fue que en este caso, se detectaron productos de la oxidación del indol (posiblemente indol-2,3-dione ó índigo) mediante el análisis GC-MS. (Ishihara y col. 2005)

Los diferentes productos de la oxidación del indol se muestran en la Figura 4.22:

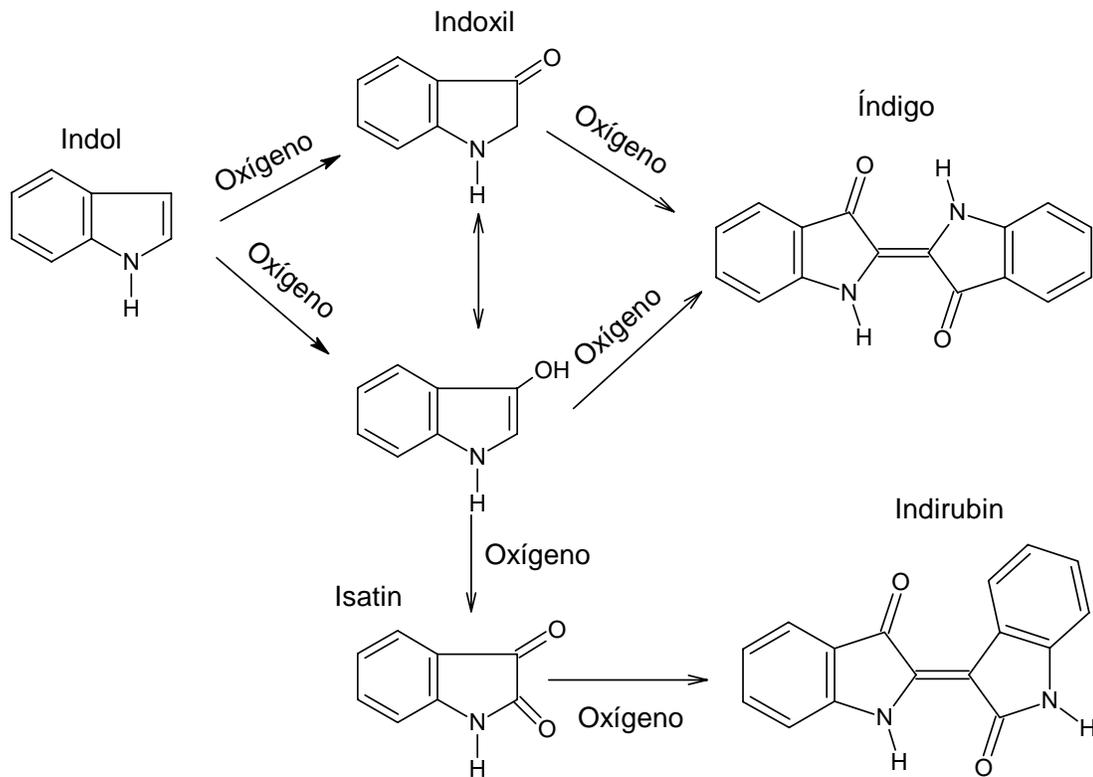


Fig. 4.22 Productos posibles de la reacción de oxidación del indol.

Tabla 4.6. Remoción total de S y Rendimiento de sulfonas (%) de los diferentes compuestos de S. Usando el catalizador V_2O_5/Al_2O_3 y H_2O_2 , en presencia de 900 ppm de compuesto nitrogenado (quinolina, carbazol o indol).

Compuesto	Con quinolina		Con carbazol		Con indol	
	Remoción total de azufre	Rendimiento de Sulfonas	Remoción total de azufre	Rendimiento de sulfonas	Remoción total de azufre	Rendimiento de sulfonas
BT	73.8	16.5	87.2	42.9	87.8	31.3
DBT	97.0	68.9	99.0	92.0	99.0	73.0
4-MDBT	77.0	35.0	97.0	80.0	96.0	60.0
4,6-DMDBT	59.0	15.0	90.0	62.0	89.0	41.3

Los resultados de la remoción total y del rendimiento de sulfonas, obtenidos en presencia de 900 ppm de compuestos de N (quinolina, carbazol o indol), usando el catalizador V/Al y H_2O_2 se muestran en la Tabla 4.6. Al comparar estos resultados con los obtenidos sin compuestos nitrogenados (Tabla 4.2), se puede apreciar que la presencia de estos compuestos afectan la actividad de ODS de compuestos de azufrados: la remoción total disminuye ligeramente y el rendimiento a sulfonas disminuye considerablemente. En presencia de quinolina, este efecto es mucho más notable. Entonces, el efecto de los compuestos nitrogenados es mayor sobre el rendimiento a sulfonas en la actividad de la ODS, y el orden de inhibición es el siguiente: quinolina>indol>carbazol.

En general, para cada uno de los compuestos organoazufrados, estos resultados muestran que la remoción total es similar a excepción de cuando la prueba se hace en presencia de quinolina. Debido a que la remoción total se debe a la suma de dos contribuciones: la extracción y la oxidación, en este caso la segunda es inhibida, entonces la diferencia en remoción total se puede atribuir a la pérdida de actividad.

La tendencia de actividad de la ODS de los compuestos organoazufrados no cambia a pesar de que se introduzcan los compuestos de Nitrógeno: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT, de acuerdo con los resultados obtenidos con catalizadores sólidos, por ejemplo, MoO_3/Al_2O_3 con TBHP [Wang y col. 2003] y V_2O_5/TiO_2 con H_2O_2 [Aida y Yamamoto 1994]. Entonces, se deduce que la presencia de los compuestos de nitrógeno no interfiere con el mecanismo de reacción de la ODS. Además, ya que el indol es oxidado, todos estos compuestos de nitrógeno inhibieron la reacción de ODS, este efecto no se puede atribuir a una reactividad competitiva entre los compuestos de azufre y nitrógeno por las especies de oxígeno reactivo.

4.9 Pruebas de Adsorción e IR

En general, los resultados de ODS en presencia de los compuestos nitrogenados, muestran que el rendimiento a sulfonas y la remoción total se ve muy disminuida en presencia de quinolina. Para explicar este comportamiento, se realizaron dos adsorciones sucesivas de DBT y quinolina, y luego de quinolina y DBT sobre el catalizador V/Al. Los resultados FT-IR para las dos pruebas fueron muy similares, por lo que en la Figura 4.23 sólo se muestra la secuencia de los resultados obtenidos para la adsorción DBT y quinolina.

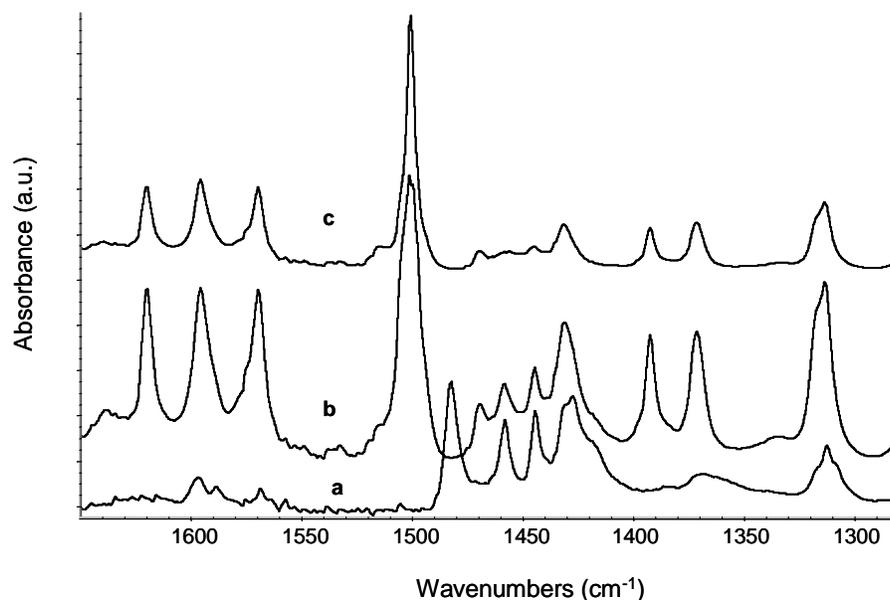


Figure 4.23 Espectro FT-IR de V/Al (a) después de la adsorción de DBT, (b) posteriormente una adsorción de quinolina y (c) finalmente, la evacuación a temperatura ambiente.

En esta Figura, se observa la presencia de las bandas características debidas a los compuestos adsorbidos de DBT y quinolina (ver Tabla 4.7). También es evidente que, después de la adsorción de la quinolina, las bandas de DBT localizadas en 1457, 1444 y 1427 cm^{-1} disminuyen en intensidad y los hombros a 1415 y 1308 cm^{-1} casi desaparecen. Después de evacuación de la muestra a temperatura ambiente, el espectro de IR sólo presenta las bandas pertenecientes a quinolina adsorbida. El hecho de que la quinolina permanezca a pesar de la evacuación, sugiere que el DBT es desplazado por el compuesto nitrogenado, ocupando este los sitios de adsorción del catalizador.

Tabla 4.7. Bandas IR para la quinolina y dibenzotiofeno.

Compuesto	Banda de Adsorción en IR (cm^{-1})
Quinolina	1620(f), 1596 (f), 1570(f), 1501(mf), 1469(d), 1431(d), 1392(d), 1371(d), 1314(d)
Dibenzotiofeno	1596(mf), 1568(mf), 1482*, 1457(f), 1444(f), 1427(f), 1415(h), 1368(d), 1312(d), 1308(h)

*Bifenilo en DBT. Intensidad de Banda (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (d) débil y (md) muy débil.
(h) hombro.

Analizando los resultados obtenidos con el análisis de IR y las diferencias en actividad al rendimiento de sulfonas (Tabla 4.6), el efecto inhibitor sólo se puede no atribuir a la adsorción competitiva que se da entre los compuestos de nitrógeno y los compuestos de azufre, sino también al carácter básico de los compuestos de nitrógeno. Por lo tanto, se podría esperar que la quinolina, que tiene un anillo heteroatómico de seis miembros, presenta un efecto envenenador más fuerte que el carbazol, el cuál tiene un anillo de cinco miembros, como un hidrotratado. [Murty y col. 2003, Kwak y col. 2001]. Entonces, los compuestos nitrogenados envenenan los sitios activos del catalizador y de acuerdo a los resultados de actividad, la quinolina es un veneno más fuerte que el indol y el carbazol.

5.

CONCLUSIONES

5. Conclusiones

En el presente estudio se analizaron diferentes aspectos de la Desulfuración Oxidativa, sobre dos catalizadores de pentóxido de vanadio, soportado en alúmina o titania.

Utilizando el método de dispersión térmica para preparar los catalizadores, se pudo observar que mediante una técnica de preparación muy sencilla, se obtuvo una buena dispersión de la fase activa, y ésta se encuentra en pequeños cristalitas distribuidos sobre la superficie del soporte.

Después se analizó la actividad de los catalizadores obtenidos, y se pudo observar que el catalizador soportado en alúmina tuvo una mejor actividad en la ODS que el de titania, debido al carácter hidrofílico de este último. Esto a pesar de que ambos catalizadores tuvieron estructuras muy semejantes y una muy buena reducción durante el proceso de TPR.

Asimismo se analizó cual de los dos agentes oxidantes tenía un mejor desempeño para la formación de las sulfonas, y se llegó a la conclusión de que el tertbutil hidroperóxido no tenía una buena descomposición bajo las condiciones experimentales utilizadas. Por lo tanto los resultados de este estudio muestran que el catalizador V/Al y H₂O₂ como agente oxidante son la mejor combinación para la reactividad de los compuestos de azufre en la ODS. Este resultado se atribuyó a la capacidad que tiene el catalizador V/Al de descomponer el peróxido de hidrógeno, lo cuál favorece completamente a la reacción de ODS.

Al analizar el efecto de los compuestos nitrogenados se observó que los tres afectan la efectividad de la ODS, teniendo la siguiente tendencia inhibidora: quinolina > indol > carbazol, por lo que los compuestos nitrogenados básicos tienen un mayor efecto inhibidor. La tendencia de reactividad de los compuestos de azufre se mantiene constante a pesar de la presencia de los compuestos nitrogenados: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT. Por lo que se puede deducir que los N-compuestos no afectan el mecanismo de reacción de la reacción de la ODS. Debido a que solamente el indol se oxida, y todos los compuestos nitrogenados inhiben la reacción de ODS. Además se realizaron pruebas de adsorción de DBT y quinolina que se siguieron por FT-IR; dando como resultado que el efecto inhibidor de los compuestos nitrogenados se puede atribuir a la adsorción competitiva entre los compuestos de azufre y de nitrógeno por los sitios de adsorción en el catalizador.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referencias

- Aida T., Yamamoto D., Iwata M. y Sakata K. *Rev. Heteroatom Chem.* 22, 241- 256 (2000).
- Arends I.W.C.E. y Sheldon R.A., *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 175.
- Bacha J., Blondis L, Freel J. , G. Hemighaus, K. Hoekman, N. Hogue, J. Horn, D. Lesnini, C. McDonald, M. Nikanjam, E. Olsen, B. Scott y M. Sztenderowicz. *Technical Review. Diesel Fuels. Chevron Products Company.* (1998)
- Babich I. V. y Moulijn J.A.. *Fuel* 82 (2003) 607-631.
- Bert M. Weckhuysen y Daphne E. Keller *Catal. Today* 78 (2003) 25–46
- Bej S. K. y Dalai A. K. *Adjaye J. Energy & Fuels* (2001) 377-383.
- Braun S., Appel L.G., Camorin V.L. y Schmal M. J. *Phys. Chem. B.* 104 (2000) 6584
- Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L. y Renken A. *Catal. Today* 57 (2000) 231–239
- Cedeño Caero L., Martínez Abarca E. y Pedraza Archiva F. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol.4 (2005) 231-242.
- Cedeño L., Hernández E., Pedraza F. y Murrieta F.. *Catal. Today* 107 (2005) 564.
- Choi K.H., Korai Y., Mochida I., Ryu J.W. y Min W.. *Appl. Catal. B: Env.* 50 (2004) 9-16
- Corma A., Esteve P. and Martinez A., *J. Catal.* 161 (1996) 11.
- Dolbear GE, Skov ER. ACS Division of Petroleum Chemistry. ACS National Meeting, San Francisco; March (2000). 7p.
- Furinsky E., Massoth F.E. *Catal. Today* 52 (1999) 381
- Gomez H. y Cedeño L., *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3 (2005) A28. www.bepress.com/ijcre/vol3/A28
- Gentry JC, Lee FM, NPRA 2000 Annual Meeting, AM-00-35, San-Antonio, Texas; March 26–28, (2000). 16p.
- Greenwood GJ, Kidd D, Reed L. NPRA 2000 Annual Meeting, AM-00-12, San-Antonio, Texas; March 26–28, (2000). 7p.
- Haber J., Machej T., Serwicka E.M. y Wachs I.E.. *Catal. Lett.* 32 (1995) 101-114.
- Han Y.Z. AM-03-23, NPRA (2001) Annual Meeting

Hulea V., Fajula F. y Bousquet J. J. Catal. 198 (2001) 179

Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Weihua Qian E. y Kabe T. Appl. Catal. A: Gen. 279 (2005) 279–287

Jentoft F.C., Shmelz H. y Knözinger H. App. Catal. A: Gen. 161 (1997) 167

Kaufmann T.G., Kaldor A., Stuntz G.F., Kerby M.C. y Ansell L.L. Catal. Today 62 (2000) 77–90

Kim H., Lee J.J., Koh J.H. y Moon S.H. App. Catal. B: Env. 50 (2004) 17-24

Kilbane II, John J. Final Report. Gas Technology Institute. Marzo (2002)

Kong L., Li G. y Wang X.. Catal. Today 93–95 (2004) 341–345

Kwak C., Lee J.J., Bae J.S. and Moon S.H. Appl. Catal. B: Env. 35 (2001) 59.

Laredo G.C.S., De los Reyes H.J.A., Cano, D.J.L. y Castillo M.J.J. Appl. Catal. A: Gen. 207(2001) 103

La Vopa V., Satterfield C.N. J. Catal. 110 375 (1988).

Levy R. E., Rappas A.S., Decaino S.J. y Nero V.P.. NPRA Annual Meeting (2001)

Ma X., Sakanishi K. y Mochida I. Ind. Eng. Chem. 33 (1994) 218.

Ma X., Sakanishi K. y Mochida I. Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 748.

Meille V, Shulz E, Vrinat M, Lemaire M. Chem Commun (1998);305.

Milenkovic A, Shulz E, Meille V, Lofferda D, Forissier M, Vrinat M, Sautet P, Lemaire M. Energy Fuels 13 (1999) 881.

Monticello D.J. Chemtech. 28 (1998) 38.

Murata S., Murata K., Kidena K., y Nomura M. Energy Fuels. 18 (2004) 116

Moreau P., Hulea V., Gomez S., Brunel D. y Di Renzo F. Appl. Catal. A: Gen 155 (1997) 253

Moulijn J.A., van Diepen A.E. y Kapteijn F.. Appl.Catal. A: Gen 212 (2001) 3–16

Murti S.D.S., Yang H., Choi K., Korai Y. and Mochida I.. Appl. Catal. A: Gen. 252 (2003) 331.

Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. (2005).

Orozco F. Análisis químico cuantitativo. 16ª Edición Ed. Porrúa, México D.F. (1985).

Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T. y Kabe T. Energy & Fuels (2000), 14, 1232-1239

Parkinson G. Chem Eng (2000);8:45.

Peckham J. Octane Week 15.01.(2001).

Reddy E. P. y Varma R. S. J. Catal. 221 (2004) 93-101

Song, C. Catal. Today 86 (2003) 211–263

Te M., Fairbridge C. y Ring Z. Appl. Catal. A: Gen 219 (2001) 267–280

Turaga U.T., Ma X. y Song C. Catal. Today 86 (2003) 265-275

Wachs I.E., Chen Y., Jehng J., Briand L.E. y Tanaka T. Catal. Today 78 (2003) 13-24.

Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A. y Kabe T. Appl. Catal. A: Gen. 253 (2003) 91.

Wiltshire J. BP Technol Mag (2000); 32:10.

Zeuthen P., Knudsen K.G., Whitehurst D.D. Catal. Today 65 65 (2001)

APÉNDICE 1

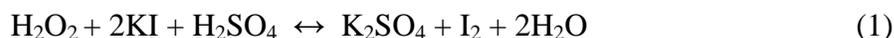
Técnicas de Titulación

En este apartado se da una descripción detallada de los procedimientos de titulación de los diferentes agentes oxidantes, para conocer su descomposición durante la reacción.

Yodometría

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

Este método se llama indirecto debido a que primero se hace reaccionar el agua oxigenada con yoduro de potasio y con ácido sulfúrico:



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



Titulación de Peróxido de Hidrógeno

para que el volumen gastado de titulante no sea mayor de 10 ml, se realiza el siguiente balance. De la reacción 2 tenemos que se necesita dos moles de tiosulfato por cada mol de yodo, y como sabemos la concentración del titulante, podemos calcular el volumen de la alícuota que se va a tomar de la fase acetonitrilo.

$$\text{Moles de tiosulfato} = \text{Concentración} \times \text{Volumen} = (0.1 \text{ mol /l})(0.01 \text{ l}) = 1 \text{ mmol tiosulf.}$$

$$2 \text{ mol de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ----- } 1 \text{ mol de I}_2$$

$$1 \times 10^{-3} \text{ mol de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ---- } X$$

$$X = 0.5 \text{ mmol de I}_2$$

Observando la reacción 1 claramente se observa que por cada mol de H₂O₂ que reacciona, se obtiene 1 mol de I₂, y de aquí nos basaremos para hacer el cálculo.

Ya que conocemos los mmol, calculamos los ml de la muestra. La densidad del agua oxigenada es 1.11 g/ml, y su pureza es del 30 %. En esta parte es donde entra la cantidad inicial de peróxido de hidrógeno que se adiciona. Se toma como base 1 ml, entonces se calculan los milimoles presentes de H₂O₂ en toda la solución.

$$\frac{1.11g}{1ml} \left| \frac{1ml}{1ml} \right| = 1.11g \quad \text{Esto al 30\%} \quad 0.333gr H_2O_2 \left| \frac{1mol}{34g} \right| = 9.7941mmol$$

En toda la solución se tienen 9.7941 mmol de H₂O₂. El peróxido de hidrógeno se incorpora a la fase acetonitrilo, por lo que si tenemos 30 ml de acetonitrilo + 1 ml de H₂O₂, el total son 31 ml. Entonces necesitamos conocer que cantidad de esos 31 ml se necesitan tomar para utilizar como máximo 10 ml de titulante.

$$\frac{31ml \text{ Mezcla}}{9.79mmol H_2O_2} \left| \frac{0.5mmol H_2O_2}{1ml} \right| = 1.58ml$$

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

Lo que se va a necesitar para la titulación es lo siguiente:

1. Ácido sulfúrico diluido (1:20).
2. Yoduro de potasio
3. Molibdato de amonio al 20 %, como catalizador de la reacción.
4. Indicador de almidón.
5. El titulante, tiosulfato de sodio previamente valorado.

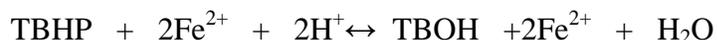
Ya que se tiene la muestra, se agregan 15 ml de H₂SO₄ diluido (1:20). Se agrega 0.1 g de yoduro de potasio (KI) disueltos en 2.5 ml de agua y dos a tres gotas de molibdato de amonio al 20 %. Esto se tiene que hacer casi inmediatamente después de tomar la muestra para evitar descomposición del agua oxigenada. Finalmente, el yodo puesto en libertad es titulado con la solución de tiosulfato, y cuando se obtenga un color amarillo pálido, se agrega el almidón y se continúa hasta que la solución está transparente.

Como sabemos, por cada mol de tiosulfato que reacciona, se tiene 0.5 mol de yodo, y este es equivalente a los moles de peróxido de hidrógeno, podemos hacer fácilmente los cálculos. [Orozco 1985]

Permanganometría

Para cuantificar la cantidad de Tertbutil Hidroperóxido presentes durante la prueba, se utilizó esta técnica de titulación.

El objetivo de esta técnica es hacer reaccionar el TBHP con iones Fe^{2+} , contenidos en una solución ácida de Sulfato ferroso.



Los iones Fe^{2+} se encuentran en exceso, y después los iones restantes reaccionan con el Permanganato de Potasio, y al conocer la cantidad de permanganato necesario para oxidar el Fe^{2+} y sacar la diferencia de lo agregado inicialmente y lo que reacciona, se puede determinar la cantidad de TBHP presente en la prueba.



Entonces las soluciones que se necesitan para llevar a cabo esta titulación son:

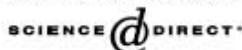
1. Solución de KMnO_4 con una concentración 0.01864M
2. Solución de sulfato ferroso con una concentración 0.1864M

A diferencia de la yodometría, esta técnica es sencilla debido a que no se requiere indicador ya que el KMnO_4 tiene un color muy característico y es su propio titulante.

Para llevar a cabo la técnica que toma una alícuota de la fase acetonitrilo de 0.5 ml, se agrega en un matraz erlenmeyer junto con 3 ml de la solución de sulfato ferroso y posteriormente se titula con la solución de permanganato de potasio. La titulación termina hasta que la solución se torna de un color rosa. [Orozco 1985].

APÉNDICE 2

Trabajos publicados relacionados con la
tesis.

Available online at www.sciencedirect.com

Catalysis Today xxx (2006) xxx–xxx

www.elsevier.com/locate/cattod

Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction–oxidation process

Luis Cedeño Caero^{*}, Jorge F. Navarro A., Aída Gutiérrez-Alejandre*UNICAT, Depto. de Ing. Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
Cd. Universitaria, 04510 México D.F., México*

Abstract

Oxidative desulfurization (ODS) of a synthetic diesel was carried out at mild conditions (atmospheric pressure and 60 °C) in presence of V_2O_5/Al_2O_3 and V_2O_5/TiO_2 catalysts. Two main aspects were studied: the effect of the oxidant reagent and the presence of nitrogen compounds on ODS of benzothiophenic compounds prevailing in diesel, such as benzothiophene, dibenzothiophene and alkyl substituted in positions 4 and 6. Results show that activity is improved when using hydrogen peroxide, as oxidant reagent, and V_2O_5/Al_2O_3 , as catalyst. This result was attributed to the high decomposition of peroxide due to the presence of catalyst. In presence of nitrogen compounds, the ODS activity decreases in the order: quinoline > indole > carbazole. In order to explain this effect, successive chemisorption of DBT and quinoline on V_2O_5/Al_2O_3 catalyst was evaluated by FT-IR, and the results show that DBT is displaced by quinoline, occupying the adsorption sites of catalyst. N-compound effect could be explained by strong adsorption of nitrogen compounds on catalytic sites.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Oxidant effect; Nitrogen compounds; Oxidative desulfurization; Ultra low sulfur diesel

1. Introduction

Sulfur compounds removal from petroleum is necessary for both industrial and environmental reasons. Sulfur in petroleum products poisons catalytic converters, corrodes parts of internal combustion engines and refineries because the formation of oxoacids of sulfur and causes air pollution due to exhaust from diesel engines.

The conventional method for reducing sulfur is catalytic hydrodesulfurization (HDS). In the HDS process, hydrogen and organic sulfur compounds react together at high temperatures and pressures [1]. The effectiveness of HDS process depends on the type of sulfur compounds. The complete sulfur removal depends on reactivity of refractory HDS compounds, as dibenzothiophenes, mainly alkyl substituted in 4 and 6 positions. Other processes have been studied in order to remove these

compounds [2]. Among these options, oxidesulfurization (ODS) is an attractive alternative to the HDS process [3–14].

ODS has a significant advantage over HDS, since the sulfur compounds that are the most difficult to eliminate by HDS are the most reactive on ODS [10]. Compared with traditional HDS, ODS has several advantages such as mild conditions (atmospheric pressure and temperature lower than 80 °C), high selectivity, absence of expensive hydrogen and potential for desulfurization of sterically hindered sulfides as alkyl benzothiophenes.

ODS, in presence of a solid catalyst, generally is defined in two steps: oxidation of S-compounds to sulfones and removal or extraction of oxidized S-compounds from the treated fuels [3,7]. Previous results [15] suggest that the first step is removal of sulfur compounds by extraction from the treated fuel, and the following step is their oxidation to the corresponding sulfones in the solvent phase, since having reactants in the polar phase facilitates their reaction. In these conditions, the solvent is very important in the process, the extraction of sulfur compounds took noticeable place without catalyst. By the contrast, in presence of catalyst and oxidant but without extraction solvent,

^{*} Corresponding author.

E-mail address: caero@servidor.unam.mx (L. Cedeño Caero).

there was no oxidation reaction of these compounds [16]. Then, total removal depends on the contribution of extraction and oxidation steps. Butyrolactone and acetonitrile were the most efficient dipolar aprotic solvents in ODS process, but oxidation to sulfone was higher with the latter. Total removal of DBT was close to 100%, but the oxidation to sulfone was only about 80%, using butyrolactone as solvent [15]. For this reason, it is important to evaluate the contribution of each step, in order to know the real activity of the catalyst.

Several oxidants have been used in ODS, such as hydrogen peroxide, tertbutyl hydroperoxide (TBHP), peracids and ozone [17]. Among these reactants, peroxides are very attractive since generally the reaction proceeds rapidly and selectively under mild conditions. The oxidant selection depends on the hydrophobic character of the catalyst, given that hydrogen peroxide produces water and it inhibits the ODS activity [16]. However, in this case, the vanadium-based catalysts showed good ODS activity for sulfur compounds prevailing in diesel, with hydrogen peroxide. Unlike the group IV–VI metal oxide based catalyst, silicates are active in diluted aqueous solutions of hydrogen peroxide, whereas anhydrous organic hydroperoxides, such as TBHP, are the oxidants of choice for the former catalysts [18]. These catalysts favor the adsorption of the organic substrates over the more polar water molecules present in the aqueous H_2O_2 solutions [19]. In this sense, the aim of the study is to evaluate the oxidative reactivities of S-compounds in presence of vanadium oxide catalysts with hydrogen peroxide and TBHP, as oxidants. Firstly, oxidation of a model diesel was carried out, using V_2O_5 supported on alumina or titania as catalysts, to evaluate their oxidative activities. Secondly, oxidation of model sulfur compounds was studied with H_2O_2 or TBHP, to analyze the oxidant effect on the activities of these sulfur compounds.

Another important factor in ODS process is to evaluate the effect of other compounds present in the oil fractions. Otsuki et al. [20] studied the effect of nitrogen-model compounds, olefins, aliphatic and aromatic hydrocarbons, found in light gas oil, on oxidation of DBT. This study shows that the conversion of DBT was not influenced by the addition of *n*-pentadecane or by addition of xylene, indicating that aliphatic and aromatic compounds did not affect the oxidation of DBT. In contrast, the addition of diisobutylene and indole retarded the oxidation reaction. These results were attributed to a higher reactivity of these compounds compared to that of DBT, in conditions of the oxidation reaction. Ishihara et al. [21] reported that denitrogenation performance of N-containing compounds in oxidation process is possible. Denitrogenation activity order of model compounds was: indole > quinoline > acridine > carbazole. However, while the oxidation products of N-compounds were not fully identified, they suggested the presence of polymeric compounds. Since sulfur compounds are removed quantitatively from fuels by physical extraction without oxidation reaction [15], then the N-compounds could be removed only by extraction. In order to analyze the effect of nitrogen compounds on ODS reactions, in this work we also study the

ODS of synthetic diesel in presence of several N-compounds, such as indole, carbazole or quinoline.

2. Experimental

2.1. Materials

All compounds were purchased from Sigma–Aldrich and used without further treatment. Benzothiophenes, which represent sulfur species in diesel, were selected to evaluate the reactivity in ODS reaction. Hexadecane (99.8%) was used as solvent of model compounds: benzothiophene (BT, 98%), dibenzothiophene (DBT, 98%), 4-methyl dibenzothiophene (4-MDBT, 96%) and 4,6-dimethyl dibenzothiophene (4,6-DMDBT, 97%). This synthetic diesel was prepared with 936 S ppmw: 308 of BT, 224 of DBT, 209 of 4-MDBT and 195 of 4,6-DMDBT. Acetonitrile (99.9%) was used as extraction solvent. Indole (99%), carbazole (96%) and quinoline (98%) were used as the model N-compounds.

2.2. Catalysts and characterization

V_2O_5/Al_2O_3 and V_2O_5/TiO_2 catalysts were obtained by thermal spreading at 500 °C during 5 h in air [22,23]. Catalyst represents a physical mixture of the support (alumina with 175 m²/g or TiO_2 with 120 m²/g) and V_2O_5 (99.6%, Aldrich) obtained through intensive manual milling. Each catalyst was prepared with a V_2O_5 loading equivalent to a monolayer coverage [24,25], 17 wt.% for V_2O_5/Al_2O_3 (V/Al) and 11 wt.% for V_2O_5/TiO_2 (V/Ti).

Catalysts were characterized by: X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D500 powder diffractometer with Cu K α radiation. Textural properties were obtained by N_2 adsorption-desorption isotherms of the samples, with a Tristar Micromeritics apparatus. Nitrogen physisorption isotherms were analyzed using the BJH method. Prior to the textural analysis, the samples were outgassed for 8 h in vacuum at 350 °C. Elemental composition was determined by SEM-EDX in a Jeol JSM-5900 LV microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) elemental analysis system. The FT-Raman spectra of catalysts were performed in a Nicolet FT-Raman 950 spectrometer with a resolution of 4 cm⁻¹ and 500 scans. Before the analysis, the samples were pretreated at 100 °C during 12 h in static air. A conventional temperature programmed reduction (TPR) apparatus was used for the study of the reducibility of the catalysts. TPR of the catalysts was performed using a flow of H_2/Ar mixture (30% H_2 , v/v, 25 cm³/min) at atmospheric pressure, 0.25 g of sample and a heating rate of 10 °C/min from room temperature to 1000 °C. The IR spectra were performed on a Nicolet Magna 760 Fourier Transform Spectrometer with a resolution of 2 cm⁻¹ and 100 scans. For IR experiments, wafers of the pure catalyst were made (~20 mg) and outgassed under vacuum in a special IR cell at 250 °C during 1 h to physically remove adsorbed impurities from the catalyst sample. After that, a pulse of the probe molecules was introduced and a spectrum was taken. Finally, the cell was outgassed at room temperature and a

spectrum was collected. The probe molecules, dibenzothio-
phene and quinoline, were products from Aldrich.

2.3. Catalytic experiments

A batch reactor, fitted with condenser, mechanical stirrer and a thermocouple, was used to carry out the oxidation reaction. The reactor was immersed in a thermostatically controlled water bath to carry out the reactions at 60 °C. In a typical run, the water bath was first heated up and stabilized to the desired reaction temperature, and the mixture of synthetic diesel-solvent (1:1, v/v) was added to the reactor. After that, oxidant reagent and catalyst were added to the reactor and stirred at ~500 rpm. Reaction samples, from diesel and solvent phases, at 3, 10, 20, 30 and 60 min were withdrawn and injected (auto sampler) to the GC-FID after cooling to room temperature. GC-FID analyses were performed with an HP5890 Series II Gas Chromatograph with a PONA capillary column (Methyl silicone Gum, 50 m × 0.2 mm × 0.5 μm film thickness). Reactant and product identifications were achieved by comparing retention times in GC-FID and from results obtained with a GC-PFPD (Varian CP-3800) and GC-MS (HP5890 Series II with MS detector). Tertbutyl hydroperoxide (70 wt.% TBHP) or hydrogen peroxide (30 wt.% H₂O₂) was used as oxidant (O/S = 8 initial ratio, mol/mol). TBHP was measured during reaction by standard permanganometric titration and GC-FID. H₂O₂ content was measured by standard iodometric titration. H₂O₂ was added in small doses to reduce thermal decomposition, according to previous results [16].

3. Results and discussion

The reactive system on study is very complex due to the presence of two liquid phases (diesel and solvent) and a solid catalyst. The goal of this work is to evaluate the effect of the catalyst, oxidant reagent and N-compounds on ODS activity of S-compounds in diesel. In this line, first we will present the characterization results of the catalysts: V₂O₅/Al₂O₃ (V/Al) and V₂O₅/TiO₂ (V/Ti). Second, we will analyze the ODS activity of S-compounds, using hydrogen peroxide or tertbutyl hydroperoxide (TBHP), in order to select the best oxidant. Finally, the effect of N-compounds will be discussed.

3.1. Characterization of catalysts

BET surface areas of the catalysts were found to be 168 and 37 m²/g for V/Al and V/Ti, respectively. These decrements in surface area of the catalysts respect to supports are due to penetration of V₂O₅ into the pores of the support during preparation step, covering the surface of supports. For V/Al this effect is not important because the area decreases only 4%, but for V/Ti catalyst it diminishes significantly. This result is attributed to the obstruction of micropores since the pore average diameter increased from 130 to 232 Å, for V/Ti. According to SEM-EDX results, a good surface distribution of V₂O₅ was obtained on both supports. XRD results clearly show

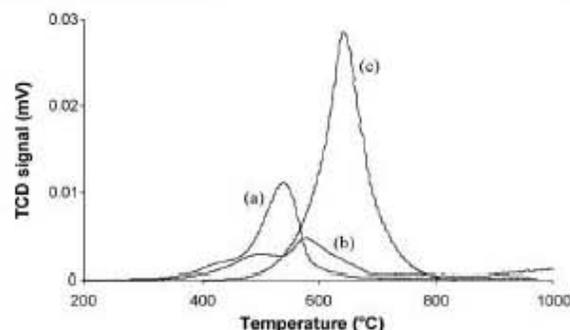


Fig. 1. TPR patterns of: (a) V₂O₅/Al₂O₃, (b) V₂O₅/TiO₂ and (c) V₂O₅.

reflections attributable to crystalline V₂O₅, titania (anatase) and alumina (gamma) phases.

Fig. 1 shows the TPR profiles of the catalysts. Thermal conductivity detector (TCD) signal of TPR experiments is calibrated by reduction of a high purity V₂O₅ sample, which is precisely the active phase of these catalysts and it was taken as reference. Bulk V₂O₅ exhibits a well-defined reduction peak from 450 to 850 °C, with the temperature of reduction rate maximum (*T*_{max}) at 645 °C. This peak is associated to the reduction of V(+5) to V(+3) species [26]. V/Al catalyst exhibits a similar reduction peak, but at lower temperatures, its reduction starts at 350 up to 700 °C and the *T*_{max} is about 540 °C, which agrees with results obtained by Chen et al. [27]. This temperature shift can be attributed to presence of the most easily reducible highly dispersed V species, on alumina surface. V/Ti catalyst exhibits two peaks that can be assigned to low-temperature species present in V/Al catalyst and bulk V₂O₅. The TPR quantitative results show that the reduction degree is very high in both catalysts (about 99%) and V(+5) species present in the catalysts were reduced totally to V(+3). However, for V/Ti catalyst there are different reducible species, which could be attributed to monomeric and polymeric VO₄ units on the surface. The quantity of V₂O₅ needed to cover the support surface with a monolayer can be estimated by different methods [22]. This monolayer surface coverage is defined as the maximum amount of amorphous or two-dimensional vanadia in contact with the oxide support, and it depends not only on the support surface area but also on the concentration of reactive surface hydroxyl groups, among other preparative variables [25]. Therefore, the catalysts prepared in this study could not have a monolayer, resulting in different superficial distribution of V species.

To analyze surface V species on the catalysts, FT-Raman characterization was performed. The spectra of the catalysts and bulk V₂O₅ (not shown) exhibit similar well-defined bands localized at 993, 699, 515, 477, 404, 303, 283, 195 and 143 cm⁻¹. Another additional band at 638 cm⁻¹ is present only in V/Ti catalyst and titania support, it is assigned to stretching vibration of Ti–O bond [23]. The sharp peak at 993 cm⁻¹ is assigned to the terminal V=O vibration of characteristic crystalline V₂O₅. In view of the fact that Raman signal for crystalline V₂O₅ is more intense than that of surface vanadium

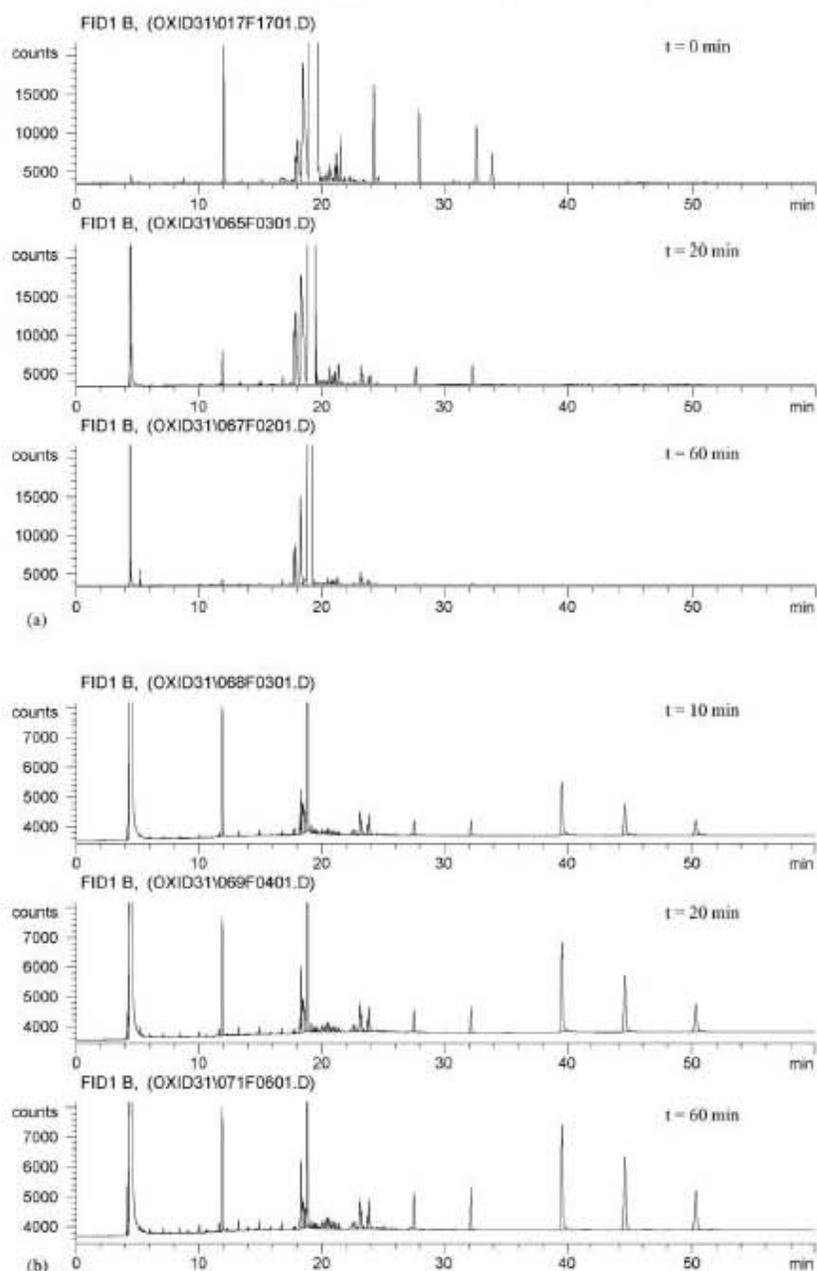


Fig. 2. Time-sequence of the GC-FID chromatograms for the ODS of S-compounds: (a) diesel phase and (b) solvent phase. Retention times (min): acetonitrile, 4.4; BT, 12.1; BT sulfone, 18.4; hexadecane, 19.0; DBT, 24.1; 4-MDBT, 27.5; 4,6-DMDBT, 32.2; DBT sulfone, 39.6; 4-MDBT sulfone, 44.5; 4,6-DMDBT sulfone, 50.3.

oxide species, results difficult to assess the presence of surface vanadium oxide species on the catalysts. According to literature reports, the band at $980\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ is also assigned to the terminal V=O vibration of the surface metal oxide species [24], corresponding to the presence of metal oxide microcrystals in polymeric species [23]. Moreover, SEM-EDX shows that the

catalyst does not present segregation of V_2O_5 , but according to the XRD results we can identify crystalline V_2O_5 . Then, polymeric species are well dispersed on supports, and the interaction of V species-support delineates the V reduction. Therefore, the two TPR peaks of V/Ti can be attributed to successive reduction of V(+5) to V(+4) and V(+3) species,

because titania is able to stabilize V(+4) oxidation state, probably due to the removal of an oxygen bridge from a V–O–V linkage in microcrystals of polymeric surface vanadium species [25].

3.2. Oxidation (ODS) activity and selection of oxidant reagent

As it was stated above, the reactive system consists of two phases and a solid catalyst. For this reason, we will present the results obtained from the analysis of the diesel phase to evaluate total removal of S-compounds, and the solvent phase will be analyzed in order to estimate the physical extraction and the reactivities of benzothiophenes to sulfones. Experiments were carried out at 60 °C in presence of V/Al or V/Ti catalysts, using acetonitrile as extraction solvent, and hydrogen peroxide or tertbutyl hydroperoxide (TBHP), in order to select the best oxidant.

In these conditions, the results show that oxidation of thiophenic compounds, as thiophene, 2 methylthiophene and 2,5 dimethylthiophene, did not take place. These compounds are the most reactive in HDS reaction, but they are the most refractory in ODS reactions [10]. However, after hydrotreating, these compounds are removed totally and mainly benzothiophenic compounds are present in higher proportion. Since ODS is proposed as a post-treatment for conventional HDS, the study of thiophenic compounds removal is not necessary. Therefore, we selected only benzothiophenic compounds as model compounds of synthetic diesel.

For the typical ODS reaction, Fig. 2 reports the time-sequence of the GC-FID chromatograms of the two phases. The model mixture of synthetic diesel presents peaks of S-compounds ($t = 0$ min), but after 20 and 60 min we can observe that these compounds were removed considerably (Fig. 2a). In the solvent phase (Fig. 2b), we can appreciate small amounts of S-compounds, which were only extracted, and the progressive formation of sulfones during the reaction. The peaks of benzothiophenic compounds were identified by GC-MS, comparing their retention times with reference compounds, while the peaks of their corresponding sulfones were identified using a GC-PFPD and GC-MS. During reaction, the peaks of

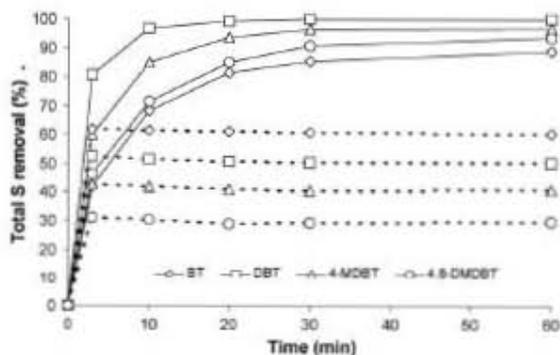


Fig. 3. Total removal of S-compounds with V_2O_5/Al_2O_3 catalyst at 60 °C, using TBHP (dotted lines) or H_2O_2 (full lines) as oxidant.

benzothiophenic compounds in diesel phase disappeared almost completely, while in solvent phase, the sulfone peaks appeared, confirming that the oxidation of benzothiophenes led to the formation of their sulfones. Besides, peaks of benzothiophenes in solvent phase appear due to extraction of these compounds, and they remain there when oxidation is not complete.

Fig. 3 shows total sulfur removal, of benzothiophenic compounds, obtained with V/Al catalyst and different oxidants, for equal O/S ratio. Total S removal is the fraction of benzothiophenic compounds eliminated from diesel phase respect to the initial concentration. These results show that it is possible to obtain the highest removal of benzothiophenes using H_2O_2 as oxidant. BT compounds, which contribute mainly to S-compounds in diesel, are removed around 90–100% with H_2O_2 . Using TBHP as oxidant, the total S removal achieved is only 30, 40 and 50% of 4,6-DMDBT, 4-MDBT and DBT, respectively. Since oxidation to sulfones was insignificant, these results can be attributed only to extraction process. In this case, BT shows the highest total S removal because it is more easily extracted than all the other BT compounds as it is reported in Refs. [15,16].

For V/Ti catalyst, when using H_2O_2 as oxidant, total S removal was slightly lower than on V/Al. In contrast, with TBHP, S removal was higher with V/Ti catalyst. Total removal, in presence of this catalyst and TBHP, was 54, 62 and 77% of 4,6-DMDBT, 4-MDBT and DBT, respectively.

As it was mentioned before, the extraction-oxidation desulfurization process is carried out in two steps; first the sulfur compounds are extracted and subsequently oxidized to their corresponding sulfones in a consecutive reaction scheme [15]. In general, removal of sulfur compounds is attained in a few minutes (<10 min at 60 °C, see Fig. 3) but oxidation reaction takes place afterward. Then, total removal depends on physical extraction of S-compounds without reaction, and sulfone production. Table 1 shows the results of total removal and yield to sulfone obtained with H_2O_2 as oxidant for both catalysts. The results obtained using V/Al as catalyst were better than those with V/Ti. It is important to observe that the difference in total S removal is not so noticeable, but the yield to sulfones is considerably higher with V/Al catalyst.

These differences in activity can be ascribed to the catalyst capacity to decompose the oxidant [15,16]. To corroborate this, we followed the oxidant decomposition in absence of reactants; results are shown in Fig. 4. These results show that TBHP decomposition is lower than that of H_2O_2 for both catalysts, but

Table 1
Total S removal and yield to sulfone (mol%) of the model compounds at 60 min

S-compound	V_2O_5/TiO_2		V_2O_5/Al_2O_3	
	Total S removal	Yield to sulfone	Total S removal	Yield to sulfone
BT	84.0	24.6	88.9	43.9
DBT	99.9	89.9	99.9	99.9
4-MDBT	91.7	63.8	96.8	83.6
4,6-DMDBT	82.2	44.7	93.5	66.1

Using H_2O_2 , with V_2O_5/Al_2O_3 or V_2O_5/TiO_2 catalyst.

6

L. Cedeño Caero et al. / Catalysts Today xxx (2006) xxx-xxx

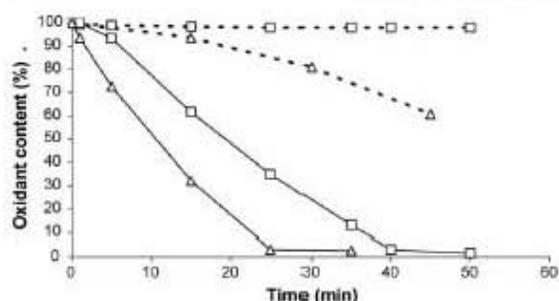


Fig. 4. Oxidant decomposition at 60 °C in absence of reactants, with V_2O_5/Al_2O_3 (□) or V_2O_5/TiO_2 (△) catalyst. Using TBHP (dotted lines) or H_2O_2 (full lines) as oxidant.

it is higher with V/Ti, in disagreement with ODS reactivity results. When H_2O_2 was used as oxidant, a higher decomposition was obtained with V/Ti, but V/Al presents the highest activity. The activity differences obtained with these catalysts are more significant on oxidation than on total S removal. This effect can be attributed to presence of water. In this sense, Arends and Sheldon [28] report that Ti(IV) species are ineffective catalysts for epoxidation with aqueous hydrogen peroxide, due to their marked sensitivity towards deactivation by strongly coordinating ligands, especially water. This effect was observed in similar conditions [15] with vanadium supported on alumina, but it is more significant on V/Ti catalyst due to the hydrophilic character of support.

3.3. Effect of N-compounds on ODS activity

Under experimental conditions above described, the oxidation reaction of benzothiophenic compounds led directly to the corresponding sulfone, and the oxidation of carbazole and quinoline did not take place. In this case, only physical extraction of these N-compounds was observed, and they were mainly extracted to solvent phase. Except for indole, where oxidized products (possibly indole-2,3-dione or indigo) were detected by GC-MS.

Results of total S removal and yield to sulfone, obtained in presence of 900 ppm of N-compounds (quinoline, carbazole or indole), with the best catalyst (V/Al) and oxidant (H_2O_2), are shown in Table 2. By comparing with results in absence of N-compounds (Table 1), it is observed that N-compounds (carbazole and indole) affect ODS activity of S-compounds: total S removal slightly decreases and the yield to sulfones is

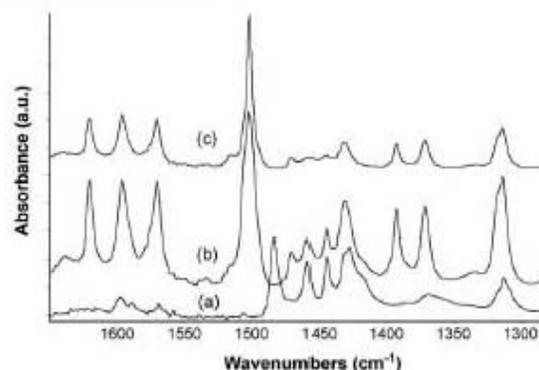


Fig. 5. FT-IR spectra of V_2O_5/Al_2O_3 : (a) after adsorption of DBT, (b) followed by adsorption of quinoline and (c) subsequent evacuation at room temperature.

considerably diminished. In presence of quinoline, this effect is more significant. Then, the effect of N-compounds is higher on the yield to sulfones and ODS activity is inhibited in the next order: quinoline > indole > carbazole. Since total S removal depends on two contributions: extraction and oxidation, in this case the latter is inhibited, thus the difference in total removal can be attributed to the loss of activity.

ODS activity trend of S-compounds prevails in presence or absence of N-compounds: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT, according to results obtained on solid catalysts: i.e. MoO_3/Al_2O_3 with TBHP [13] and V_2O_5/TiO_2 with H_2O_2 [16]. So, the presence of N-compounds does not influence ODS reaction mechanism. Also, since only indole is oxidized, and all these N-compounds inhibited ODS reaction of S-compounds, this effect cannot be ascribed to competitive reactivity between sulfur and nitrogen compounds for reactive oxygen species. Given that these species are obtained on the catalyst surface [19,28] and the fact that oxidant decomposition slightly diminishes in presence of N-compounds, the inhibition effect could be attributed to adsorption of reactants (N and S-compounds) on the catalyst, poisoning the adsorption sites where reactive oxygen species are formed.

In general, the yield to sulfone and total S removal are markedly diminished in presence of a N-compound and this effect is clearer when quinoline is present. In an attempt to explain this behavior, two successive adsorptions of DBT and quinoline, and then quinoline and DBT on V/Al catalyst were performed and analyzed by FT-IR spectroscopy. FT-IR results for the two tests were very similar, so Fig. 5 only shows IR

Table 2

Total S removal and yield to sulfone (mol%) of the model compounds at 60 min

S-compound	With quinoline		With carbazole		With indole	
	Total S removal	Yield to sulfone	Total S removal	Yield to sulfone	Total S removal	Yield to sulfone
BT	73.8	16.5	87.2	42.9	87.8	31.3
DBT	97.0	68.9	99.0	92.0	98.2	73.0
4-MDBT	77.0	35.0	97.0	80.0	96.0	60.0
4,6-DMDBT	59.0	15.0	90.0	62.0	89.0	41.3

Using V_2O_5/Al_2O_3 catalyst and H_2O_2 , in presence of 900 ppm of N-compound (quinoline, carbazole or indole).

Table 3
IR bands for quinoline and dibenzothiophene compounds

Compound	IR absorption band (cm ⁻¹)
Quinoline	1620(s), 1596(s), 1570(s), 1501(vs), 1469(w), 1431(s), 1392(s), 1371(s), 1314(s)
Dibenzothiophene	1596(vw), 1568(vw), 1482 ^a , 1457(s), 1444(s), 1427(s), 1415(sh), 1368(w), 1312(w), 1308(sh)

^a Biphenyl in DBT. (vs) very strong; (s) strong; (w) weak and (vw) very weak absorption; (sh) shoulder.

results obtained for DBT and quinoline sequence. In this figure, we observe the presence of characteristic bands due to adsorbed DBT and quinoline compounds (see Table 3). It is also evident that after quinoline adsorption, the IR bands of DBT localized at 1457, 1444 and 1427 cm⁻¹ decrease in intensity and the shoulders at 1415 and 1308 cm⁻¹ almost disappeared. Sample evacuation at room temperature, gives as result an IR spectrum only with bands of adsorbed quinoline. The fact that quinoline bands remain after evacuation suggests that DBT is being displaced, occupying therefore the adsorption sites of catalyst.

In view of the IR results and from the obtained activity differences in yield to sulfones (Table 2), the poisoning effect could be influenced not only by a competitive adsorption between nitrogen and sulfur compounds on the adsorption sites of catalyst but also by the basic character of N-compounds. It is generally accepted that five-membered N-ring compounds are less basic (less aromatic character) than 6-membered ring compounds, therefore it would be expected that quinoline, with a six-membered heteroatom ring, preferentially exhibited a stronger poisoning effect than carbazole, containing a five-membered ring, as in hydrotreating [29,30]. Thus, N-compounds poison the adsorption sites of the catalysts and according to the activity results; quinoline is a stronger poison than indole and carbazole.

4. Conclusions

The reactivity towards oxidesulfurization (ODS) by extraction–oxidation of sulfur compounds generally present in diesel was investigated, using V₂O₅ supported on alumina or titania as catalysts. Two main effects were analyzed: the oxidant reagent, H₂O₂ or tertbutyl hydroperoxide, and the presence of nitrogen compounds, such as quinoline, carbazole and indole. The results of this study show that V₂O₅/Al₂O₃ catalyst and H₂O₂ is the best combination in order to improve the ODS reactivity of S-compounds. This result is attributed to the catalytic decomposition of the oxidant and lower inhibition of water with V₂O₅/Al₂O₃ compared with V₂O₅/TiO₂.

N-compounds present in oil fractions, which are poisons of typical hydrodesulfurization catalysts, inhibited ODS activity of benzothiophenic compounds. When quinoline was present, a higher effect was obtained, decreasing the yield to sulfone up to 78% for 4,6-DMDBT and in less proportion for other benzothiophenic compounds.

ODS activity trend of S-compounds prevails, in presence or absence of N-compounds: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT. Thus, the presence of N-compounds does not influence the ODS reaction mechanism. Since only indole is oxidized, and all N-compounds inhibited ODS reaction, this poisoning effect is attributed not only to competitive adsorption between sulfur and nitrogen compounds for catalytic sites, but also to their basic character.

Acknowledgements

J. Navarro wishes to acknowledge CONACYT and DGEF-UNAM for his scholarships. Experimental assistance of I. Puente, H. Gomez and S. Becerra is gratefully acknowledged. The authors thank DGAPA-UNAM (IN-100406) for financial support.

References

- [1] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607.
- [2] C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 211.
- [3] T. Aida, D. Yamamoto, M. Iwata, K. Sakata, *Rev. Heteroatom Chem.* 2: (2000) 241.
- [4] S.E. Bonde, W. Gore, G.E. Dolbear, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 4: (1998) 199.
- [5] F.M. Collins, A.R. Lucy, C. Sharp, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 397.
- [6] D. Chapados, W.L. Gore, S.E. Bonde, G. Dolbear, E. Skov, *Annu Meeting, 2000, NPRA Paper No. AM-00-25.*
- [7] I. Fumakoshi, T. Aida, *European Patent 0565324A1*, (1993) and *US Patent 5,753,102*, (1998).
- [8] V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, *J. Catal.* 198 (2001) 179.
- [9] S. Murata, K. Murata, K. Kadena, M. Nomura, *Energy Fuels* 18 (2004) 116.
- [10] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy Fuels* 14 (2000) 1232.
- [11] Y. Shiraiishi, T. Hirai, *Energy Fuels* 18 (2004) 37.
- [12] M. Te, C. Fairbridge, *Z. Ring, Appl. Catal. A: Gral.* 219 (2001) 267.
- [13] D. Wang, E.W. Qian, H. Armano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gral.* 253 (2003) 91.
- [14] F. Zannikos, E. Lois, S. Stouras, *Fuel Proc. Technol.* 42 (1995) 35.
- [15] H. Gomez, L. Cedeño, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 3 (2005) A28 www.bepress.com/ijcre/vol3/A28.
- [16] L. Cedeño, E. Hernandez, F. Pedraza, F. Murrieta, *Catal. Today* 107 (2005) 564.
- [17] T. Aida, D. Yamamoto, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 39 (1994) 663.
- [18] R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* 7 (1980) 107.
- [19] A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, *J. Catal.* 161 (1996) 11.
- [20] S. Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Seikyu Gakkaishi* 4: (2001) 18.
- [21] A. Ishihara, D. Wang, F. Dumégnil, H. Amano, E.W. Qian, T. Kabe, *Appl. Catal.* 279 (2005) 279.
- [22] B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, *Catal. Today* 78 (2003) 25.
- [23] D.A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Catal. Today* 57 (2000) 231.
- [24] J.P. Dunn, H.G. Stenger, I.E. Wachs, *Catal. Today* 51 (1999) 301.
- [25] E.P. Reddy, R.S. Varma, *J. Catal.* 221 (2004) 93.
- [26] I.E. Wachs, Y. Chen, J. Jehng, L.E. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today* 71 (2003) 13.
- [27] K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 209 (2002) 35.
- [28] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Appl. Catal. A: Gral.* 212 (2001) 175.
- [29] S.D.S. Murti, H. Yang, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. A: Gral.* 252 (2003) 331.
- [30] C. Kwak, J.J. Lee, J.S. Bae, S.H. Moon, *Appl. Catal. B: Env.* 35 (2001) 59.

CH-035

EFFECTO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN SOBRE LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS BENZOTIOFENICOS

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

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, proporcionado 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.

ESTUDIO DE LA OXIDESULFURACIÓN DE ORGANOAZUFRADOS PRESENTES EN DIESEL Y TURBOSINA, CON CATALIZADORES DE V_2O_5 SOPORTADOS

J. F. Navarro Amador, H. Gómez Bernal y L. Cedeño Caero*.

UNICAT, Fac. de Química, UNAM. Cd. Universitaria 04510 México D.F. Email: caero@servidor.unam.mx**Resumen**

La producción de combustibles de transporte como la gasolina, el diesel y el combustible de avión (turbosina) a partir del petróleo, involucra el uso de una variedad de procesos catalíticos. Los cuales están siendo restringidos por nuevos límites de azufre entre 30–50 ppm en la Comunidad Europea y Estados Unidos de América. Para alcanzar estas metas con hidrodesulfuración, se necesita una mayor temperatura, mayores presiones, reactores más eficientes y catalizadores más activos, lo que representa un incremento muy importante en el costo del proceso. Una alternativa es la desulfuración oxidativa (ODS), la cuál en condiciones menos severas ($T > 80^\circ\text{C}$, presión atmosférica y sin consumo de H_2), puede eliminar el azufre de los combustibles. En el presente trabajo se estudió el efecto de la ODS en dos tipos de combustibles. Se prepararon mezclas modelo de diesel y turbosina, y se evaluó la reactividad de sus compuestos organoazufrados, usando catalizadores de vanadio soportado. Los catalizadores utilizados, V_2O_5/Al_2O_3 y V_2O_5/TiO_2 , fueron preparados por el método de dispersión térmica. El presente estudio se dividió en dos partes: primero se estudió el efecto del catalizador y del agente oxidante (H_2O_2 y tert butyl hidroperóxido), utilizando la turbosina sintética, para seleccionar la mejor combinación de catalizador y oxidante. Después se realizaron las pruebas de reactividad de los compuestos organoazufrados; BT, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, presentes en ambos combustibles sintéticos. Al evaluar los dos catalizadores y los 2 agentes oxidantes, los resultados de remoción total y de producción de sulfonas indican que la mejor combinación es V_2O_5/Al_2O_3 con H_2O_2 . Estos resultados pueden ser explicados por la descomposición del oxidante en los dos combustibles. Los perfiles de descomposición durante la reacción, fueron ajustados a una cinética de primer orden y se obtuvieron las constantes de velocidad de reacción de; 0.32/min. para diesel y 0.22/min. para la turbosina. Lo que muestra una mayor producción de oxígeno reactivo para diesel, que favorece la reactividad en ODS.

Al enfrentar las nuevas regulaciones del contenido de azufre para los combustibles, una alternativa interesante es la ODS, que nos permite incrementar la reactividad de los compuestos altamente refractarios en HDS (dibenzotiofenos alquil substituidos) a condiciones moderadas, obteniéndose remociones mayores del 90% de los compuestos organoazufrados presentes en el diesel y del orden del 80% del contenido en turbosina. Aunque la remoción total es debida a las contribuciones del proceso de extracción y a la oxidación de los tiofénicos a sus respectivas sulfonas. Por lo que el grado de oxidación alcanzado por estos compuestos es menor a la remoción total. Sólo el DBT removido en ambos combustibles y el 4-MDBT del diesel son oxidados completamente, mientras que el BT seguido por el 4,6-DMDBT son los componentes que presentan la menor actividad catalítica en presencia de V_2O_5/Al_2O_3 , usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.