

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

OXIDESULFURACIÓN DE BENZOTIOFÉNICOS PRESENTES EN  
DIESEL MEDIANTE AGENTES OXIDANTES Y CATALIZADORES  
DE VANADIO.

Tesis para obtener el grado de:

Ingeniero Químico.

Presenta:

Omar González García.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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	Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Prof. Luis Cedeño Caero
Secretario	Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
1er. Suplente	Prof. Alma Miriam Novelo Torres
2do. Suplente	Prof. Maria de los Ángeles Vargas Hernández

Sitio donde se desarrolló el tema:

UNICAT, Dpto. de Ing. Química, FQ, UNAM  
Lab. 225 Conjunto E.

Asesor del Tema:

Dr. Luis Cedeño Caero. \_\_\_\_\_

Sustentante:

Omar González García. \_\_\_\_\_

A la vida por ponerme aquí.

A Ana, Gerardo, Gustavo y Gaby por el apoyo inefable.

A “Inválido” por ser la tendencia al escape y al equilibrio además de darme momentos memorables.

A los buenos y malos maestros a lo largo de mi carrera educativa; los primeros por dar argumentos del ¿por qué? vale la pena hacer esto, y los segundos por dar ejemplo de lo que no se debe ser.

A los amigos por estar ahí.

A las personas emocionalmente importantes en este camino que fueron motivo de seguir adelante.

Al proyecto DGAPA IN100406 por el apoyo brindado.

A la M. en I.Q. Hilda Gómez por las mediciones de propiedades texturales.

Al I.Q. Iván Lee Puente por las mediciones de microscopía electrónica de barrido.

Al Dr. Rogelio Cuevas por las mediciones en cromatógrafo de gases PFPD para diesel SLP.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades prestadas en el uso de difractómetros de rayos X, en especial al Dr. Roberto Escudero Derat por tantas cosas de las que hay que aprender.

A toda la UNICAT por hacer grato la estancia y crear un ambiente afable.

Al Dr. Luis Cedeño Caero por las enseñanzas científicas y humanas emitidas durante mi trabajo bajo su asesoría.

¡GRACIAS!

## Índice

Capítulo I.	Página.
Introducción.	1
Capítulo II.	
Antecedentes.	3
2.1.-Importancia de eliminar compuestos azufrados de combustibles: panorama ambiental.	3
2.2.-Importancia de eliminar compuestos azufrados de combustibles: panorama normativo.	4
2.3.-Alternativas para eliminar emisiones de azufre hacia el medio ambiente.	4
2.4.-Hidrotratamiento.	6
2.4.1.-Fundamentos del proceso de hidrodesulfuración (HDS).	6
2.4.2.-Hidrodesulfuración (HDS): ventajas y desventajas.	11
2.5.-Desulfuración de combustibles por extracción-oxidación (ODS).	12
2.5.1.-Fundamentos del proceso de oxidesulfuración (ODS).	12
2.5.2.-ODS: ventajas y desventajas.	15
2.6.- ODS vs HDS.	15
2.7.- Cronología de trabajos de ODS.	15
2.8.-ODS: visión al futuro.	20
2.9.-Objetivos.	20
2.9.1.-Objetivo General.	20
2.9.2.- Objetivos particulares.	20
2.10.- Hipótesis de trabajo.	21
Capítulo III.	
Desarrollo Experimental.	22
3.1.- Síntesis de catalizadores.	22
3.1.2.- Dispersión térmica; catalizador de $\gamma$ -alúmina en polvo con 10% en peso de pentóxido de vanadio (V10TS).	22

3.1.3.- Impregnación con metavanadato de amonio: pellets de $\gamma$ -alúmina con porcentaje al 1, 9 y 19% en peso de vanadio elemental (V1, V9, V19).	22
3.1.4.- Impregnación con molibdato de amonio: pellets de $\gamma$ -alúmina V19 adicionados con trióxido de molibdeno (Mo/V19).	23
3.2.-Caracterización de los catalizadores.	24
3.2.1.- Microscopia electrónica de barrido (SEM).	24
3.2.3.- Difracción de rayos X (XRD).	24
3.2.3.- Propiedades texturales mediante adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .	25
3.3.- Descripción de pruebas de actividad.	25
3.3.1.- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y TBHP como agentes oxidantes.	26
3.3.2.- Ozono como agente oxidante.	27
3.3.3.- Pruebas de actividad en varios ciclos.	27
3.3.4.-Análisis de resultados por cromatografía de gases.	27
3.4.- Efectos en pruebas de actividad en un solo ciclo.	28
3.4.1.- Sobre la presencia del agente oxidante, catalizador o ambos.	28
3.4.2.- Sobre la relación de oxígeno/azufre (O/S) empleando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	29
3.4.3.- Sobre la capacidad oxidativa de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vs TBHP empleando catalizador V10TS.	29
3.5.- Efectos en pruebas de actividad en varios ciclos.	29
3.5.1.- Sobre la resistencia mecánica y contacto del pellet en toda la solución.	29
3.5.2.- Sobre la capacidad oxidativa de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vs TBHP con pellet V19.	29
3.5.3.- Sobre la actividad catalítica dependiendo el contenido de pentóxido de vanadio.	29
3.5.4.- Sobre la adición de Mo al pellet V19 empleando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agente oxidante.	30
3.5.5.- Sobre la adición de Mo al pellet V19 empleando TBHP como agente oxidante.	30
3.5.6.- Sobre la adición de V al pellet Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> empleando TBHP como agente oxidante.	30
3.5.7.- Sobre la capacidad oxidativa de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vs TBHP empleando pellet Mo/V19.	30
3.6.- Pruebas de ODS empleando un catalizador comercial comparando capacidad oxidativa entre TBHP vs H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	30



Conclusiones.	72
Referencias Bibliográficas.	76
Apéndices.	
A. Propiedades físicas y químicas de los compuestos empleados en este estudio.	78
B. Yodometria.	85
C. Permanganometria.	87
D. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	89
E. Difracción de rayos X (XRD).	91
F. Adsorción-Desorción de Nitrógeno.	93
G. Cromatografía de gases.	94

## Capítulo I.

### INTRODUCCIÓN

A mediados de los 50' s nace el concepto de oxidar compuestos azufrados, sin embargo es hasta la década de los 90' s cuando se le ve aplicación en la industria petroquímica, es entonces como en los últimos 10 años se ha acrecentado la investigación sobre el proceso de desulfuración oxidativa de los compuestos azufrados presentes en combustibles. Este estudio es una pequeña contribución con el fin de entender más sobre este proceso aún complejo por todas las variables que afectan en su desarrollo.

El estudio de la desulfuración oxidativa de benzotiofénicos por extracción-oxidación (ODS), poco a poco va siendo mas amplio encontrando que variables de este proceso contribuyen, beneficiándolo o no haciéndolo en la realización del mismo, para con ello, determinar ¿qué?, de lo que se realiza en el laboratorio puede funcionar o ser viable en la industria, de esta forma, encontrar como se describen y cuales son los efectos en las variables de estudio que contribuyen a darnos idea de un proceso continuo, resulta ser el siguiente paso por discernir mas sobre lo que esta involucrado en la ODS.

En el presente trabajo se realizó el estudio de la oxidesulfuración de compuestos benzotiofénicos (Dibenzotiofeno “DBT”, 4metildibenzotiofeno “4-MDBT” y 4,6-dimetildibenzotiofeno “4,6-DMDBT”) presentes en diesel, los cuales son los compuestos mas refractarios, y hasta las tecnologías de hoy en día desarrolladas, los más difíciles de remover en combustibles. Se estudió el efecto de catalizadores de vanadio soportados en gamma alúmina por diferentes técnicas (dispersión térmica o impregnación con metavanadato de amonio), los efectos de las cantidades de fase activa, la adición de otro metal de transición (Mo) y los efectos de la reactividad de distintos agentes oxidantes (peróxido de hidrógeno;  $H_2O_2$ , terbutil hidroperóxido “TBHP” y ozono), con pruebas de actividad que contribuyan en la búsqueda de un proceso de la ODS, pues los estudios previos se han referido a lograr remociones de los compuestos azufrados en pruebas aisladas y no en pruebas continuas como una visión industrial.

Los catalizadores empleados fueron de pentóxido de vanadio soportado en  $\gamma$ -alúmina, variando los contenidos de pentóxido de vanadio (fase activa) para distintos tipos de

preparación del catalizador soportado. El pentóxido de vanadio presenta buenos resultados para la desulfuración como se ha mostrado en resultados previos (Cedeño y Col., 2005). Después se analizará el efecto que puede producir la adición de otro metal pensando en un efecto sinérgico que mejore la actividad de los catalizadores. En este caso se empleará óxido de molibdeno. Se realizaron las caracterizaciones de los catalizadores sintetizados; tal es el caso de propiedades texturales (tamaño promedio de poro, volumen de poro y área específica BET), microscopía electrónica de barrido “SEM” (para determinar morfología superficial, dispersión y contenido elemental) y difracción de rayos X (para determinar estructuras cristalinas y compuestos presentes en cada catalizador). Las pruebas de actividad fueron realizadas en reactores por lotes de vidrio con puerto de muestreo, termómetro, refrigerante, y chaqueta a temperatura constante; todas las pruebas se realizaron a presión atmosférica. Los monitoreos de la reactividad de los distintos agentes oxidantes se hicieron por medio de yodometría o permanganometría a tiempos determinados durante la reacción, así como se analizó la actividad de cada uno de los catalizadores al analizar la producción de sulfonas y la disminución de compuestos benzotiofénicos por cromatografía de gases.

Las pruebas de actividad se hicieron con una mezcla de diesel modelo empleando n-hexadecano y los tres compuestos benzotiofénico mencionados anteriormente, para culminar con pruebas empleando diesel comercial de la ciudad de San Luís Potosí, para concluir este estudio.

De esta forma en este documento se presentarán en los “Antecedentes” los motivos de realizar estos estudios, lo que hasta ahora se ha desarrollado y lo que queda por desarrollar; en la “Parte experimental” se describirán las técnicas de preparación de los catalizadores, su caracterización así como el desarrollo de las pruebas experimentales realizadas en este estudio; los resultados y explicaciones sobre las pruebas de caracterización y actividad serán mostrados en la parte de “Resultados y discusión” llevándonos al cierre de este estudio en la parte de “Conclusiones”. Se añadieron los apéndices pertinentes para el entendimiento de este trabajo; estos son sobre las propiedades fisicoquímicas de los compuestos utilizados, sobre las técnicas analíticas de yodometría y permanganometría, y sobre los estudios de caracterización de catalizadores.

## Capítulo II.

### ANTECEDENTES

En este capítulo se mostrara un enfoque del ¿por qué? desulfurar combustibles, las tecnologías actuales, las alternativas para mejorar, lo que se ha hecho y lo que queda por realizar.

#### *2.1.- Importancia de eliminar compuestos azufrados de combustibles: panorama ambiental.*

Los desarrollos tecnológicos y la búsqueda de un mejor nivel de vida siempre van de la mano con la irremediable modificación de nuestro entorno. Los combustibles, tan necesarios hoy en día y que no se concibe la idea de un nivel de vida sin ellos, no son la excepción, existe un precio que se debe pagar por el uso de los mismos, modificando nuestro ambiente y contaminándolo, es por eso que afortunadamente existe mayor conciencia por el desarrollo de tecnologías limpias y de baja afectación a nuestro entorno.

La fuente primaria de óxidos de azufre es la quema de combustibles fósiles, debido a que el azufre reacciona con el oxígeno en el proceso de combustión para formar dióxido de azufre. La cantidad del azufre que es emitido al aire, como dióxido de azufre, es casi la misma cantidad de azufre presente en el combustible. Los óxidos de azufre perjudican el sistema respiratorio, especialmente de las personas que sufren de asma y bronquitis crónica. Los efectos de los óxidos de azufre empeoran cuando el dióxido de azufre se combina con partículas o humedad del aire. Los compuestos de azufre también son responsables de algunos efectos sobre el bienestar, el de mayor preocupación es la contribución de óxidos de azufre a la formación de lluvia ácida que puede perjudicar la vida acuática, la vida silvestre e incluso a los materiales de construcción.

En el “V Urban Air Quality Congress” celebrado en los días 29 y 30 de marzo del 2005 en Valencia, la comunidad europea presentó una investigación muy importante sobre la contaminación de los motores diesel y el contenido de azufre realizado por diversas entidades de investigación importantes como lo son: El Ministerio del Medio Ambiente, El Instituto de Ciencias de la Tierra, El Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo, El Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y

Tecnológicas; del Instituto de Salud Carlos III; así como las universidades de Huelva, Extremadura y Cartagena, entre otros distintos organismos de investigación europeos, de entre lo expuesto en el estudio amplio sobre contaminación por combustibles, se destaca que dicha contaminación en los motores diesel es de hasta cuatro veces más que los motores de gasolina, esto en parte, por las cantidades de azufre presentes en el mismo que provocan un deterioro en la eficiencia del mismo motor. Así, un motor diesel de un vehículo mediano emite entre 20 y 30 microgramos de partículas por kilómetro recorrido, frente a los menos de 5 microgramos de un motor de gasolina.

### *2.2.- Importancia de eliminar compuestos azufrados de combustibles: panorama normativo.*

Las nuevas reglamentaciones para el contenido de azufre en combustibles es un paso para bajar el daño que se pueda generar al ambiente. La Comunidad Europea y Estados Unidos han impuesto regulaciones para bajar el contenido de azufre en gasolina y diesel a menos de 50 ppm para el 2006, así como un máximo de 30 ppm (en gasolinas) y 15 ppm (en diesel) para el año 2010 (Song C., 2003; Babich y Col., 2003).

México, por ser un país importante en la extracción del petróleo y siguiendo las tendencias de los países primer-mundistas propone bajar el contenido de azufre a 30 ppm para la gasolina Premium y 15 ppm para el diesel, esto es expuesto en la norma NOM-086-SEMARNAT-2003, (para el 2007).

Grandes esfuerzos se han desarrollado en la búsqueda de mejoras a procesos ya establecidos, aún no logran ser atractivos por eficiencia o economía por lo que la obtención de alternativas que superen a las ya establecidas son bienvenidas.

### *2.3.- Alternativas para eliminar emisiones de azufre hacia el medio ambiente.*

*La Hidrodesulfuración (HDS):* es el proceso usado para la eliminación del azufre presente en los combustibles, en el cual se trata el combustible con altos contenidos de hidrógeno y además se usan catalizadores como lecho, esto se hace a altas condiciones de temperaturas y presión (250-375°C y 0.5-20 MPa). Esto es para reducir los compuestos orgánicos sulfurados presentes en dicho combustible a sulfuro de hidrógeno.

*Oxidesulfuración (ODS)*; en este proceso se llevan a cabo dos etapas, la primera es la de una extracción de los compuestos azufrados a una fase disolvente (polar) para después ser oxidados por un agente agregado en dicha fase disolvente, siendo los compuestos azufrados oxidados a la sulfona correspondiente (especie mas oxidada posible), así la fase no polar o del combustible queda con menor contenido de azufre, esto se hace en presencia de catalizadores.

*Spray dryer*; los gases de combustión pasan a contra flujo en condiciones turbulentas, en un cono donde se atomiza una solución acuosa alcalina, formando una sal del absorbente correspondiente, generalmente basado en calcio. (Rodas y Col., 2003)

*Reducción Catalítica*; los gases de combustión o de gasificación se pasan a través de un lecho catalítico fijo o móvil, donde el sulfuro de hidrógeno o el dióxido de azufre presentes en dichos gases, se oxidan respectivamente a sulfuros metálicos o sulfatos, donde posteriormente se pueden reducir a azufre elemental por el proceso Claus. (Rodas y Col., 2003)

*Biodesulfuración*; el fluido a tratar se pone en contacto con una solución acuosa básica en la que se cultivan bacterias que, alteradas mediante ingeniería genética pueden reducir a los compuestos sulfurados presentes en el fluido a azufre elemental. (Rodas y Col., 2003)

Cabe aclarar que de estas técnicas las atractivas por desarrollar o implementar mejoras en la industria petroquímica son la HDS y ODS, pues el “spray dryer” y la “reducción catalítica” son alternativas una vez realizada la combustión y no aplicadas a los combustibles desde su procesamiento en la industria. La “biodesulfuración” puede ser aplicada desde la obtención de combustibles, sin embargo hasta ahora no se puede pensar en un proceso a escala pues las grandes cantidades de producción de combustibles aun no podrían tratarse con la poca implementación de bioreactores con las bacterias necesarias, además de hacer un proceso de biodesulfuración muy lento. La HDS es hoy en día la tecnología mas usada, con ella se logra bajar en gran medida la cantidad de azufre presente en un combustible pero aun no es suficiente teniendo combustibles con más de 300 ppm de compuestos azufrados.

## 2.4.- Hidrotratamiento.

### 2.4.1.- Fundamentos del proceso de Hidrodesulfuración (HDS).

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) es un proceso de refinación cuyo objetivo principal es la remoción de contaminantes tales como azufre, nitrógeno, entre otros. Se aplica a diversas fracciones del petróleo, tales como: nafta, turbosina, kerosina, diesel y últimamente carga a unidades FCC. Las reacciones de HDS ocurren en una atmósfera rica en hidrógeno, a temperaturas de 270 a 375 °C, presión de 20 a 56 Kg/cm<sup>2</sup> y espacios velocidad de 2 a 6 h<sup>-1</sup>

El proceso se lleva a cabo básicamente en tres etapas: la preparación de la carga, la sección de reacción y la sección del fraccionamiento (Fig. 2.1).

- Preparación de carga: La carga combinada alcanza las condiciones de temperatura y presión adecuadas para que ocurran las reacciones del proceso. Incluye precalentadores, calentador, bombas y tanque de balance.
- Sección de reacción: Es el corazón de la planta, en el reactor de HDS se llevan a cabo las reacciones del proceso.
- Sección de fraccionamiento: El producto principal es separado de los productos secundarios. Consta de torres de estabilización, agotamiento, cambiadores y bombas.

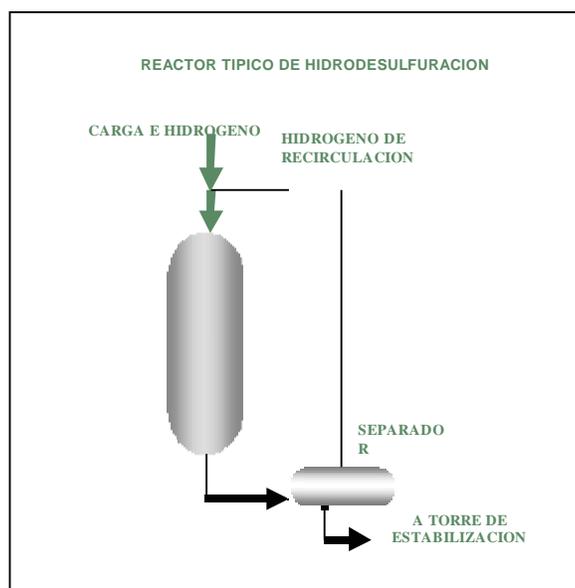


Fig. 2.1 “Representación de reactor de HDS”

Para lograr una desulfuración profunda es necesario alimentar grandes flujos de hidrógeno a muy alta pureza, las Fig. 2.2 y 2.3 muestran como sería la representación de una planta de hidrodesulfuración profunda (HDD) y una HDD a baja presión.

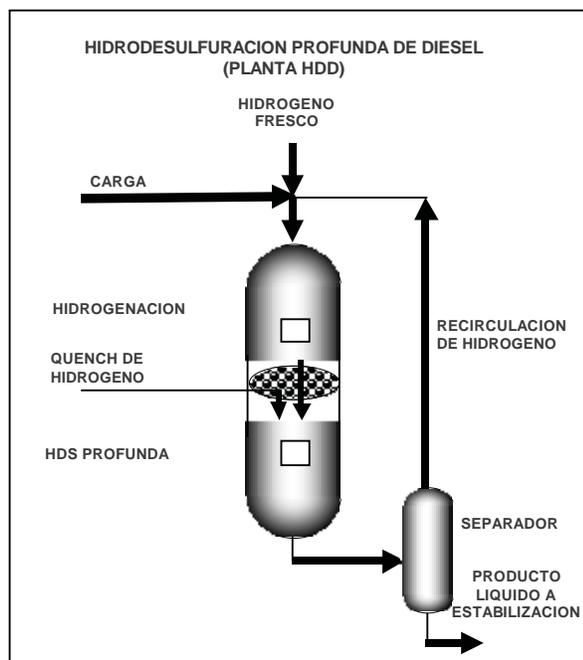


Fig. 2.2 “Representación de una planta HDD”

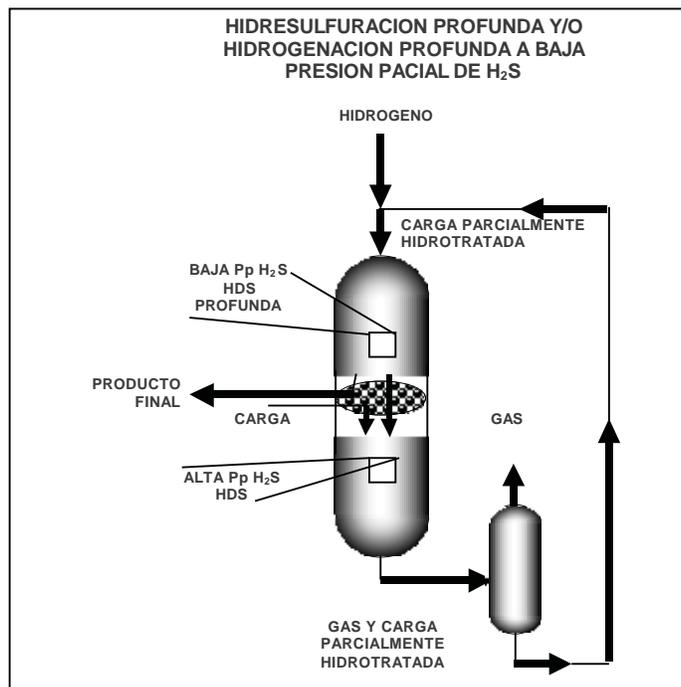


Fig. 2.3 “Representación de HDD a baja presión”

De esta manera para el caso del diesel que es mas pesado que la nafta y turbosina es necesario hacer el proceso HDS en una serie de etapas en el reactor como se muestra en la Fig. 2.4.1.D usando catalizadores de Mo, Co, W entre los más utilizados.

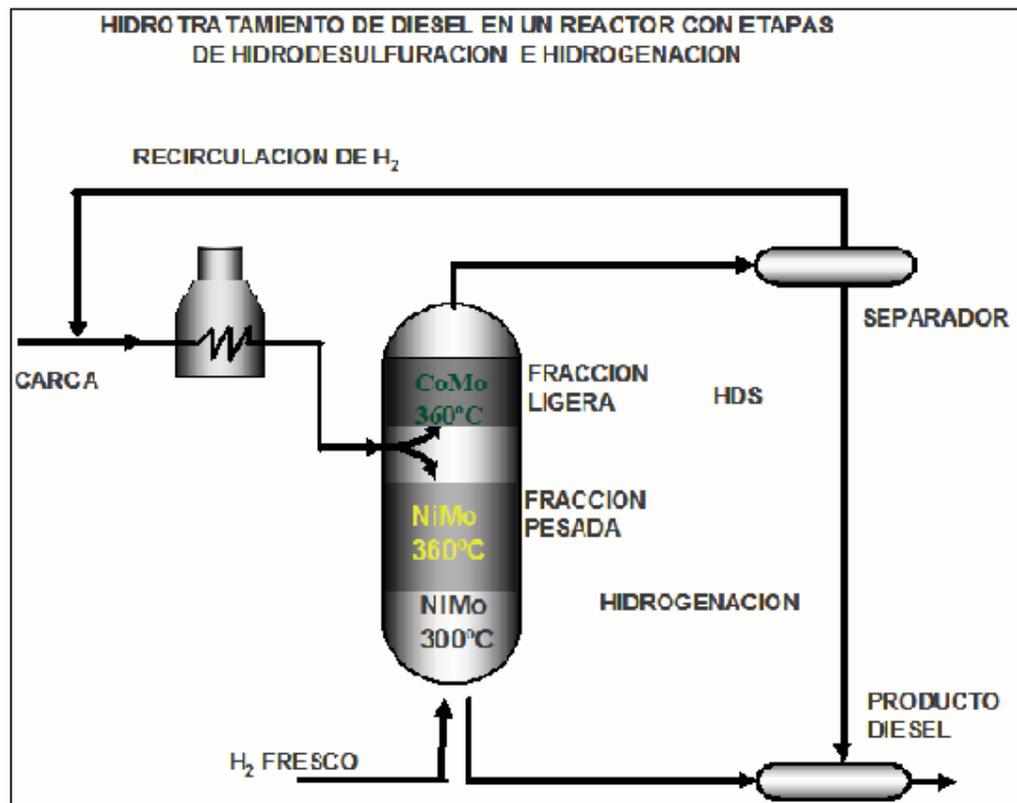


Fig. 2.4 “Representación de una planta de HDS para diesel en reactor por etapas”

En la HDS entonces se llevan a cabo reacciones de desulfuración (Fig. 2.5), de eliminación de nitrógeno (Fig. 2.6), saturaciones de aromáticos (Fig. 2.7), hidrodesintegraciones (Fig. 2.8), saturación de olefinas (Fig. 2.9), desoxigenación (Fig. 2.10); hidrodesmineralización (Fig. 2.11) y reacciones de carbonización (Fig. 2.12). De todas estas reacciones lo que se buscaría mejorar son aquellas en las que se involucran los compuestos azufrados principalmente.

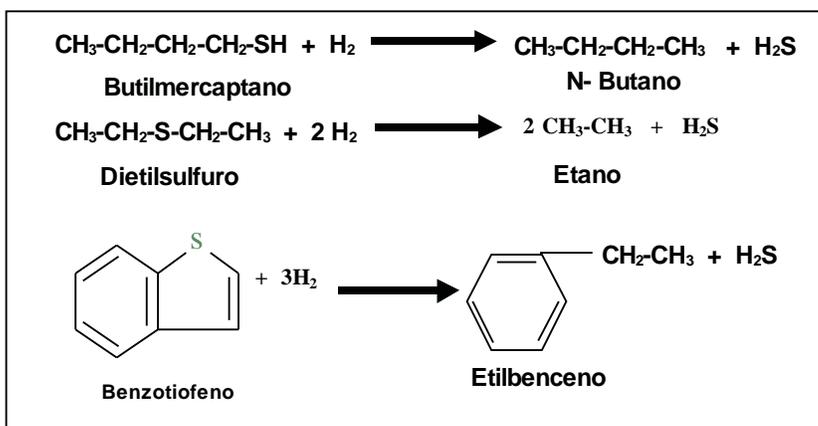


Fig. 2.5 “Reacciones de desulfuración”

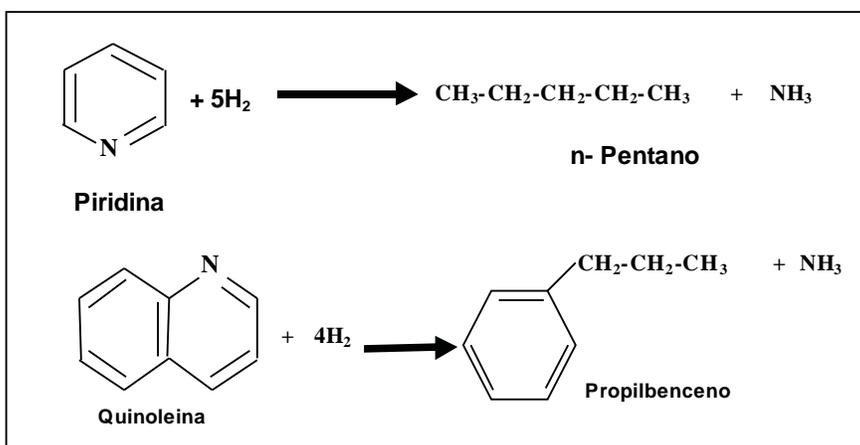


Fig. 2.6 “Reacciones de desnitrificación”

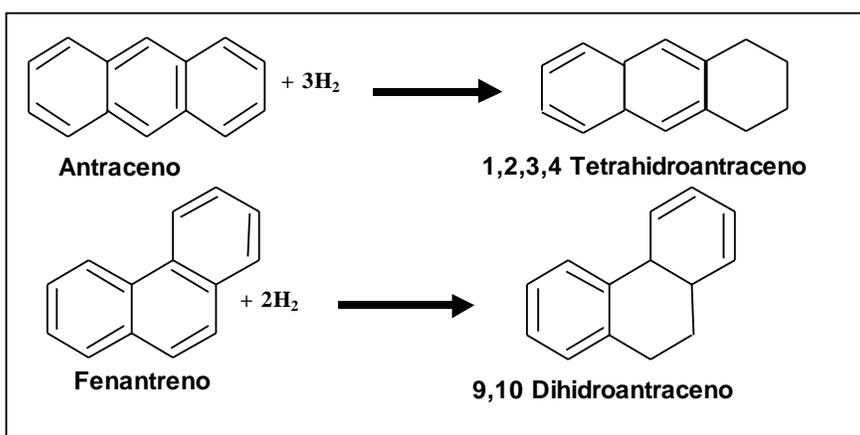


Fig. 2.7 “Reacciones de saturación de aromáticos”

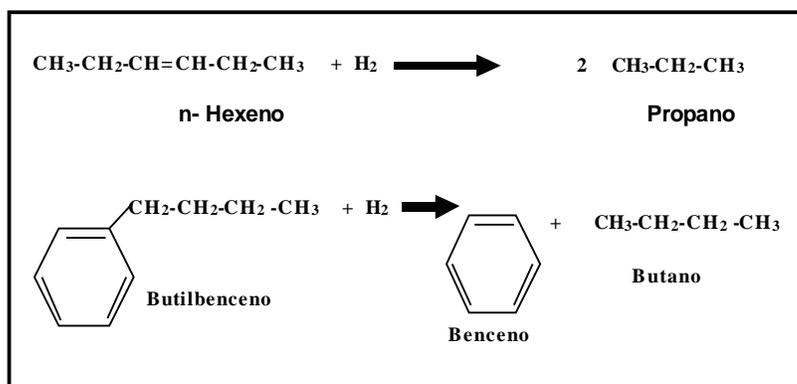


Fig. 2.8 “Reacciones de hidrogenación”

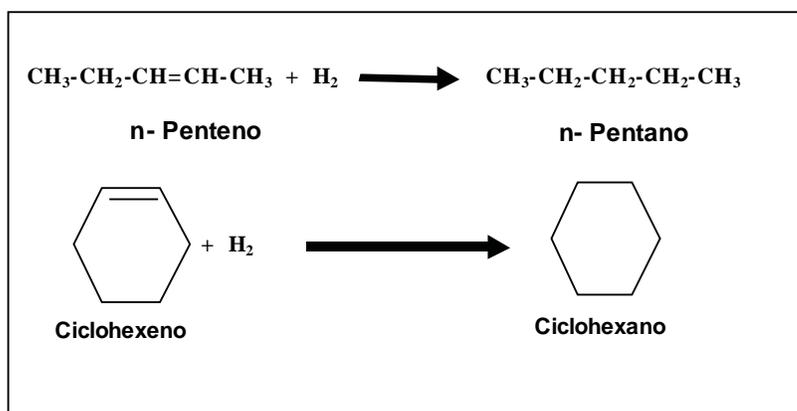


Fig. 2.9 “Reacciones de saturación de olefinas”

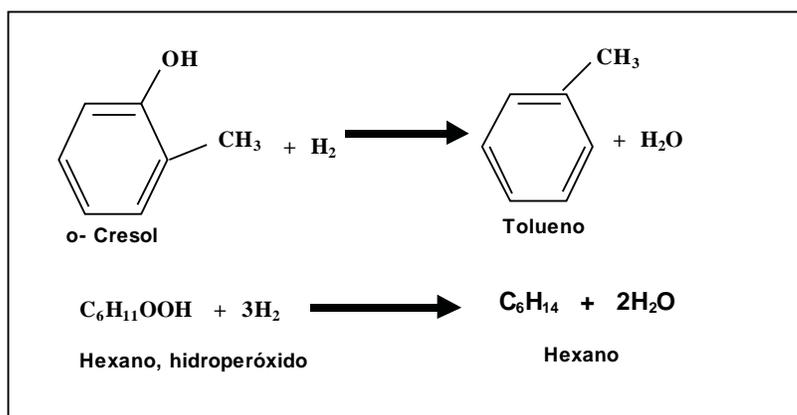


Fig. 2.10 “Reacciones de desoxigenación”

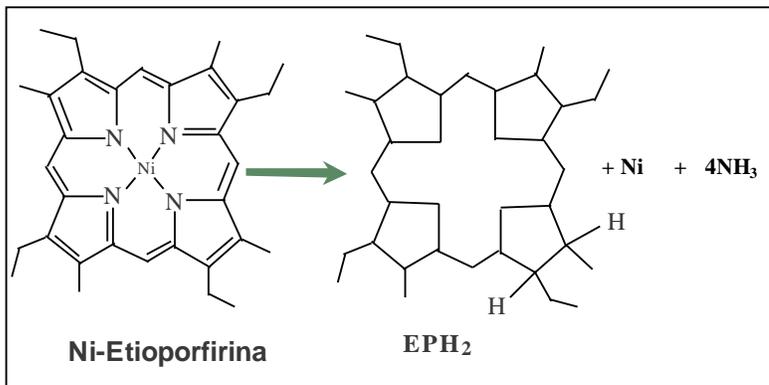


Fig. 2.11 “Reacciones de desmineralización”

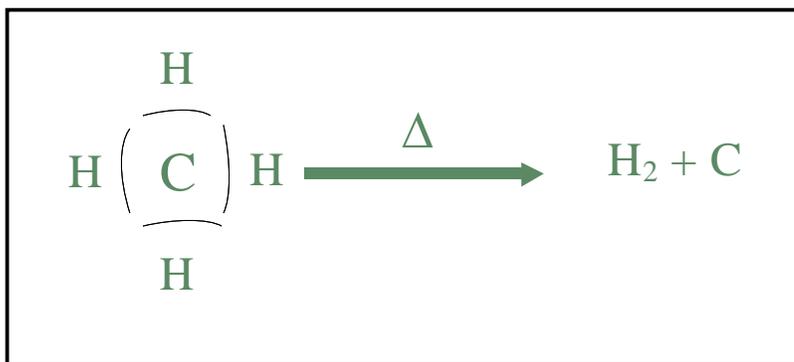


Fig. 2.12 “Reacciones de carbonización”

#### 2.4.2- Hidrodesulfuración (HDS): ventajas y desventajas.

Como se ha mencionado la HDS es el medio mayormente usado para desulfurar los combustibles, entre sus ventajas esta el que se obtienen buenos resultados bajando los contenidos de azufre hasta por debajo de 30 ppm (Song C., 2003) así como llevar a cabo otros tratamientos benéficos como la desnitrificación y otras reacciones anteriormente. Pero el precio para lograr esto se puede hacer cada vez mayor debido a las condiciones a las que se debe desempeñar este proceso, tales condiciones son altas temperatura, altas presiones, corrientes de hidrógeno de muy alta pureza, recirculaciones de hidrógeno y catalizadores de gran actividad principalmente (Babich y Col., 2003.) como se ha expuesto en el punto 2.4.1. Obviamente mantener estas condiciones de trabajo representan costos que puede llegar a resultar absurdos y encarecer combustibles o incluso hacerlos incosteables.

## 2.5.- *Desulfuración de combustibles por extracción-oxidación ( ODS).*

### 2.5.1.- *Fundamentos del proceso de Oxidesulfuración (ODS).*

El proceso de ODS de combustibles por extracción oxidativa es una tecnología en la que se pueden remover los compuestos benzotiofénicos mas refractarios del proceso de hidrotratamiento, tales compuestos son el dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Los compuestos benzotiofénicos son polares, por lo que si se agrega un disolvente no miscible en el combustible y se ponen en contacto adecuado las dos fases, por diferencia de interacciones moleculares, estos pasaran de la fase combustible a la polar. Ahora bien, si se agrega un agente oxidante en presencia de catalizadores adecuados al sistema, estos oxidaran los compuestos benzotiofénicos convirtiéndolos a su sulfona correspondiente. Cabe señalar que la reacción de oxidación sólo ocurre en la fase disolvente, pues el agente oxidante solo es miscible en la misma.

De esta manera las etapas en el proceso de una ODS son las siguientes:

1.-Se tiene un combustible que contiene compuestos azufrados tales como DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en un reactor al que se le agrega un disolvente polar aprótico, un agente oxidante y el catalizador adecuado, obteniéndose un sistema heterogéneo de tres fases: sólido-líquido-líquido. La Fig. 2.13 ilustra esta etapa.

2.-Mediante un contacto adecuado entre las fases líquidas, el disolvente polar aprótico inicia la extracción de los compuestos benzotiofénicos por tener interacciones intermoleculares más adecuadas que la fase combustible en cuanto a polaridad se refiere, ya que los compuestos benzotiofénicos presentan momentos dipolares que los hacen mas solubles en la fase disolvente que en la fase combustible. La Fig. 2.14 ilustra esta etapa.

3.-El agente oxidante agregado en presencia de un catalizador oxida los compuestos benzotiofénicos presentes en la fase disolvente convirtiéndolos a su sulfona correspondiente. La Fig. 2.15 ilustra esta etapa.

4.- El proceso de extracción-oxidación se realiza simultáneamente hasta llegar a un punto de estabilidad o equilibrio en el que ya es muy difícil extraer mas compuestos

benzotiofénicos de la fase combustible a la fase disolvente así como de oxidar los compuestos benzotiofénicos presentes en la fase disolvente que no han sido oxidados también resulta más difícil. La Fig. 2.16 ilustra esta etapa.

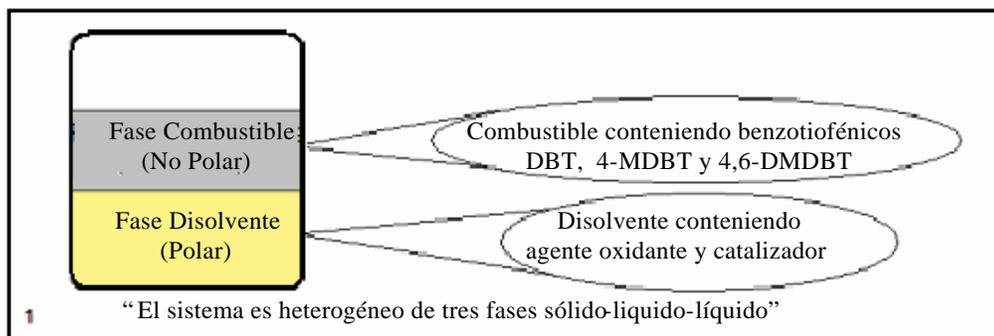


Fig.2.13 “Se tiene el sistema heterogéneo de tres fases sólido-líquido-líquido”

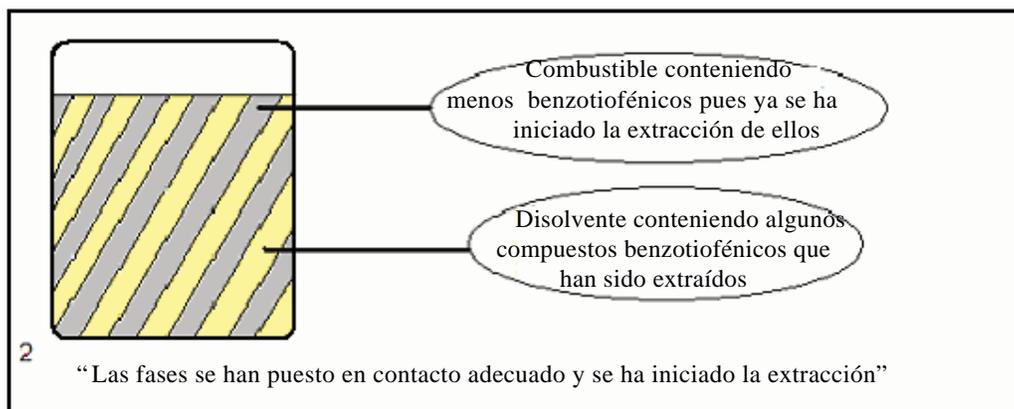


Fig. 2.14 “Se inicia la extracción de compuestos benzotiofénicos presentes en el combustible”

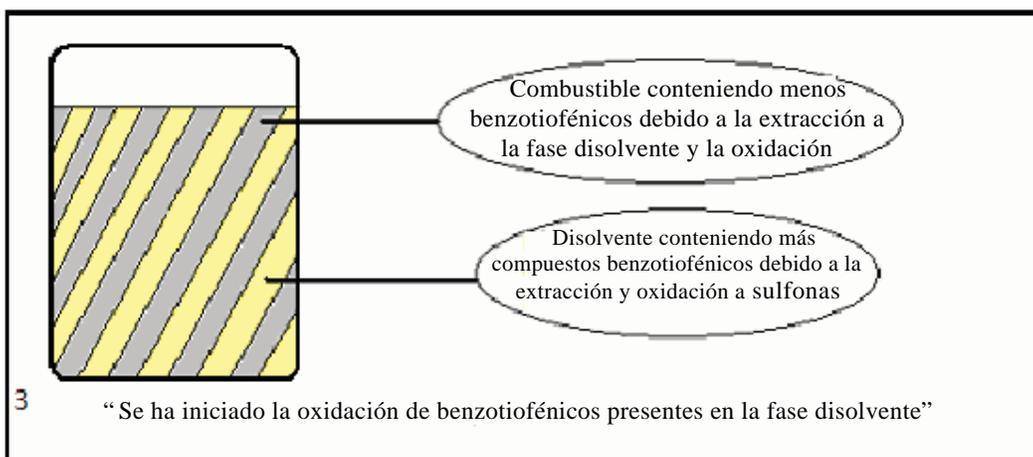


Fig. 2.15 “Inicio de oxidación de compuestos benzotiofénicos presentes en el disolvente”

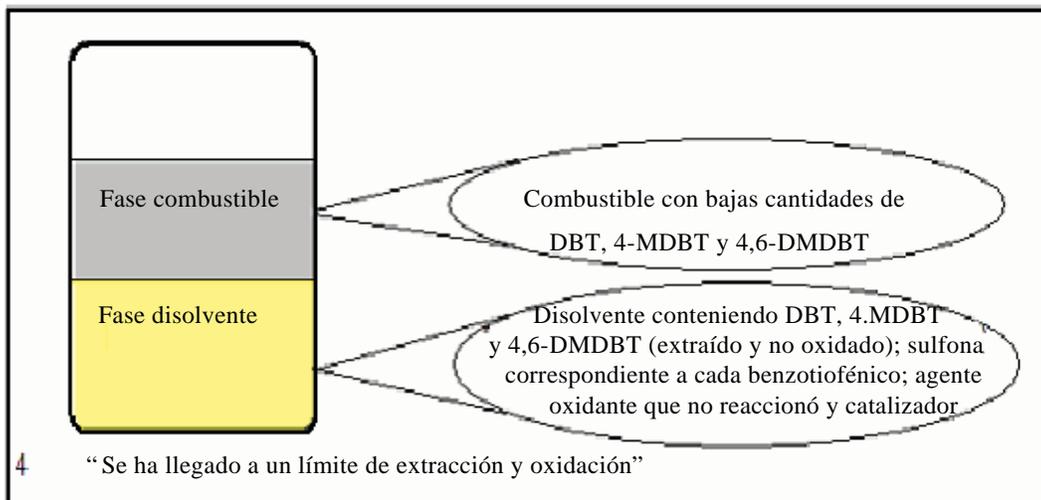


Fig. 2.16 “Equilibrio extractivo y oxidativo”

De esta manera después de estas cuatro etapas se obtiene un sistema de fácil separación presentando un combustible con menos cantidad de compuestos benzotiofénicos y una fase disolvente rica en compuestos benzotiofénicos que no fueron oxidados, sulfonas correspondientes de los que si fueron oxidados, catalizador y parte del agente oxidante que no reaccionó.

La parte medular de la ODS corresponde a la etapa 2 y 3, ya que en ellas se lleva a cabo la extracción y oxidación simultáneamente hasta llegar a un equilibrio (Fig.2.17).

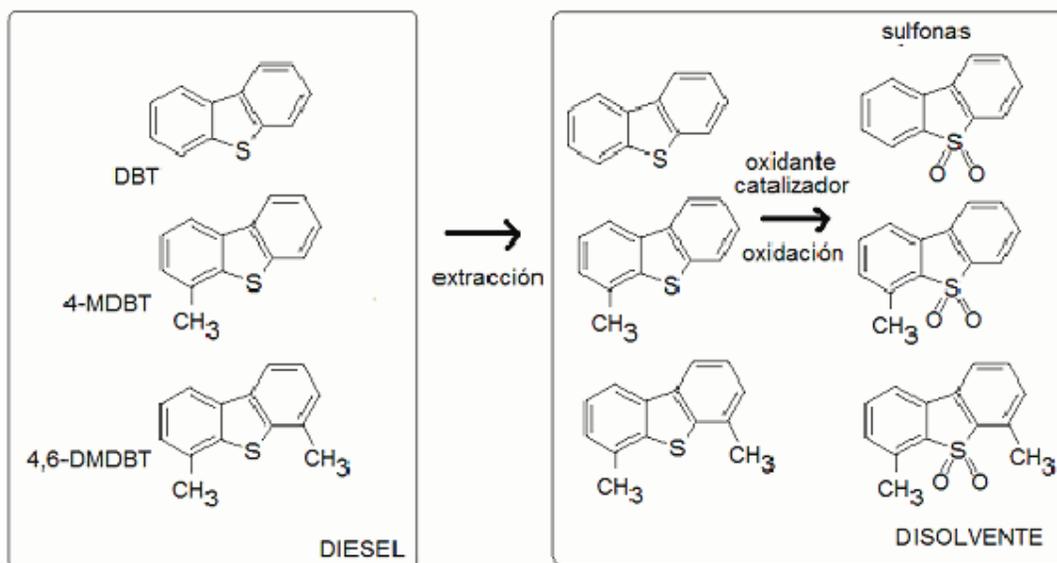


Fig. 2.17 “Esquema de extracción oxidación de benzotiofénicos”

### 2.5.2.- ODS: ventajas y desventajas.

La ODS no es un proceso tan completo como la HDS, sin embargo se obtienen mejores resultados que una HDS para los compuestos mas refractarios reduciendo hasta por debajo de 30 ppm los contenidos de azufrados (Levy y Col., 2001). Se presenta a condiciones mas suaves de temperatura y presión lo que representa una mejora económica (Hulea y Col., 2001). En lugar de grandes cantidades de hidrógeno para lograr desulfurar se utiliza análogamente pocas cantidades de agente oxidante y los catalizadores pueden ser de fácil manufactura (Weckhuysen y Col., 2003).

Los compuestos oxidados producto de la ODS son compuestos con valor agregado que tienen uso en la misma industria petroquímica (las sulfonas son usadas como surfactantes), la corriente disolvente portadora de catalizador, sulfonas y agente oxidante es de separación sencilla, posibilitando el reuso de algunos de ellos en nuevos procesos de ODS.

### 2.6.- ODS vs HDS

Comparar cara a cara los dos procesos de desulfuración HDS y ODS resulta difícil ya que no son del todo análogos, pues HDS es mas completo y logra resultados para los que la ODS ni siquiera pretende, por otro lado la ODS solo es comparativa en la parte de los compuestos mas refractarios de la desulfuración por HDS, esto nos indica que ambos procesos no se pueden ver como procesos excluyentes, pero si se podrían ver como procesos incluyentes o complementarios teniendo a la ODS como complemento de desulfuración logrado por el hidrotreamiento. Con ello la ODS solo cumpliría con aquellos compuestos azufrados no removidos por HDS, y así se obtendrían combustibles con ultra bajo contenido de azufre.

### 2.7.- Cronología de trabajos respecto a ODS

La ODS es una tecnología relativamente nueva teniendo sus inicios a finales de los 90' s, mostrándose los avances respecto a ella, o respecto a este trabajo, de la siguiente forma:

En 1996 se presenta la posibilidad de la oxidación de olefinas y alcoholes usando peróxido de hidrógeno y catalizadores de beta titania (Corma y Col., 1996). Se muestra la importancia así como la influencia que puede tener la naturaleza del solvente en la

reactividad y la selectividad del proceso oxidativo, mostrándose que la actividad de los catalizadores era alta usando acetonitrilo por ser un disolvente polar aprótico.

En 1996 se amplía el estudio de las capacidades oxidativas del peróxido de hidrógeno sobre etilsulfida empleando varios disolventes, sin el uso de catalizadores y solo soportes de zeolitas de titanio (Hulea y Col., 1996). Se demuestra que la velocidad de reacción de los procesos oxidativos de esta índole dependen si los solventes empleados son próticos o apróticos.

En 1997 se presentó un trabajo sobre la oxidación de sulfóxidos a sulfonas por medio de peróxido de hidrógeno sobre zeolitas de titanio empleando terbutanol como solvente (Moreau y Col., 1997). Estableciéndose bajas velocidades de reacción por el disolvente empleado así como reportándose la influencia de la temperatura.

En 1998 se corrobora los efectos que producen los disolventes próticos y apróticos en el sistema oxidativo del ciclopenteno empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y zeolitas de titanio (Hulea y Col., 1998). los disolventes próticos llevan a cabo mas rápido la oxidación, mientras que los apróticos lo hacen mas lentamente en este caso.

En 1999 se toma en cuenta el pentóxido de vanadio como candidato para ser un buen catalizador en sistemas oxidativos (Witko y Col., 1999), pues mediante el estudio de química cuántica y la descripción de propiedades electrónicas del mismo lo hacían prospecto adecuado para desempeñar catálisis, se comprueba su actividad mediante la oxidación de propano y tolueno.

En 2001 se establece un eficiente método para eliminar sulfuros aromáticos de combustibles por medio de condiciones poco severas en la oxidación de los mismos utilizando peróxido de hidrógeno y zeolitas de titania como catalizadores (Hulea y Col., 2001). Se demuestra que por medio de sistemas de dos fases sólido-líquido, y de tres fases sólido-líquido-liquido se logra remoción de compuestos sulfurados tales como los benzo- y dibenzotiofen-derivados oxidándolos a su sulfóxido correspondiente y después a su sulfona, los cuales mediante un proceso simple de separación líquido-líquido pueden ser obtenidas.

En 2001 se presenta en el “NPR Annual Meeting” el proceso de desulfuración para obtener combustibles con ultra bajo contenido de azufre por la empresa UniPure sin la pérdida de octanaje o la producción de productos indeseables (Levy y Col., 2001). Sin embargo no es aplicable para muchas refinerías por las diferencias en las necesidades de cada una de ellas o por el hecho de que el proceso no puede atender una demanda continua de miles de barriles al día. Hasta este momento solo se trata de una planta piloto de 35 barriles por día y no se publican con detalles como se lleva a cabo este proceso por ser patentado.

En junio de 2001 se observa que usando ácido fosfotungsténico o polyoximetallato así como empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante se obtienen buenos resultados en el sistema oxidativo de los dibenzotiofenos y sus alquil sustituidos (Te y Col., 2001). Se explica el efecto de los grupos alquilo al influir en la reactividad del agente oxidante y la actividad del catalizador.

En 2001 se observa que el pentóxido de vanadio es buen catalizador combinado con ácido carboxílico 2-pirazina para la oxidación de hidrocarburos saturados (Goergi y Col., 2001).

En 2002 se realiza un estudio de la oxidación de dibenzotiofenos por medio de fotocatalisis con el empleo de dióxido de titanio, peróxido de hidrógeno como agente oxidante y utilizando ultrasonido como irradiación (Matsuzawa y Col., 2002).

En 2002 se informa que la oxidación de benzotiofenos es llevada a cabo satisfactoriamente con peróxido de hidrogeno y catalizadores de óxidos de magnesio y lantano (Palomeque y Col, 2002). Se ve de nuevo que usando diferentes solventes el acetonitrilo es la alternativa para un mejor proceso oxidativo.

En 2003 en la “NPR Annual Meeting” se presenta el estudio de la producción de combustibles en ultra bajo contenido de azufre por medio de la oxidación selectiva de un hidroperóxido (Liotta y Col., 2003), ya que los estudios previos apuntan a que con el uso de peróxido de hidrógeno se logran buenos resultados sin embargo se requiere reciclar un ácido orgánico co-oxidante. El uso de un oxidante hidroperóxido eliminaría la necesidad de reciclar el ácido co-oxidante.

En 2003 se presenta una revisión en lo que respecta a la obtención de combustibles con ultra bajo contenido de azufre (Song C., 2003) así como las tecnologías nuevas (Babich y Col., 2003), en ellos se presenta ventajas y desventajas de la HDS, razón de nuevas mejoras, alternativas a futuro, lo que se ha trabajado así como el camino por el cual se debería seguir avanzando para lograr las metas normativas.

En 2003 se presenta un estudio de cómo llevar a cabo adecuadamente los procesos de impregnación del pentóxido de vanadio en catálisis heterogénea (Weckhuysen y Col., 2003). Se discute la estructura del vanadio soportado durante las etapas de una catálisis heterogénea, los efectos de fases activas en ciertos solventes y la movilidad de las especies.

En 2003 se plantea la posibilidad de usar terbutil hidroperóxido en sustitución de peróxido de hidrógeno para lograr desulfuración de benzotiofénicos en combustibles (Wang y Col., 2003). Los resultados fueron satisfactorios y se presenta el mecanismo de oxidación llevado a cabo con el terbutil hidroperóxido.

En 2003 se prueba que empleando atmósferas de oxígeno y catalizadores de cobalto se puede lograr la oxidesulfuración de compuestos benzotiofénicos logrando remociones de hasta 97% (Murata y Col., 2004). Lo trascendente de este trabajo es el uso directo de oxígeno molecular y no mediante la descomposición de agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno.

En 2004 la oxidación de dibenzotiofeno no solo se prueba con peróxido de hidrógeno, también se utiliza terbutil hidroperóxido como agente oxidante en presencia de catalizadores de óxidos de tungsteno y como disolventes 2-butanol y n-decano (Figueras y Col., 2004).

En 2004 se hace la oxidación de tiofeno a condiciones ligeras de temperatura y presión con catalizadores de óxido de titanio y silicio, y empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante (Kong y Col., 2004).

En 2004 se presenta la posibilidad de usar tungsteno como catalizador en el proceso de desulfuración por extracción-oxidación (García y Col., 2004). Se observa que la actividad de los catalizadores depende en gran parte del soporte y el precursor de tungsteno.

En octubre de 2004 se observa que usando *terbutil hidroperóxido* en los procesos de oxidación y desnitrogenación la relación molar empleada de oxígeno/azufre (O/S) tiene gran peso en la actividad de los catalizadores aumentando cuando esta relación es mayor a 15 (Ishihara y Col., 2004).

En 2005 se observan los efectos que produce usar distintos disolventes polares en el proceso de ODS (Gómez y Col., 2005). Con ello se explica por que el *acetoniitrilo* es el disolvente mas adecuado para este proceso cuando se usan catalizadores de *pentóxido de vanadio* soportados en *gamma alúmina*.

En 2005 se establecen las condiciones adecuadas de operación de un proceso oxidativo ODS empleando catalizadores de *pentóxido de vanadio* soportado en *alúmina* (Cedeño y Col., 2005), el agente oxidante adecuado, la temperatura de trabajo adecuada, los tiempos en los que se realiza la conversión de compuestos etc.

En 2006 se muestran los efectos que pueden producir los compuestos nitrogenados al proceso de ODS ya establecido con catalizadores de *pentóxido de vanadio* soportados en *gamma alúmina* y *peróxido de hidrógeno* como agente oxidante (Cedeño y Col., 2006), los compuestos nitrogenados bajan la eficiencia del proceso debido a una fuerte absorción de los compuestos nitrogenados en los sitios catalíticos.

En 2006 se observa el efecto de añadir *polimolibdatos* a los soportes de *alúmina* a los catalizadores para la ODS (García y Col., 2006).

En 2006 se muestran los efectos que implica cambiar la temperatura de operación en el proceso de ODS con catalizadores de *vanadio* soportados en *gamma alúmina* y *peróxido de hidrógeno* como agente oxidante (Gómez y Col., 2006), se obtiene como resultado que a 60°C se desempeña mas eficientemente este proceso.

En 2006 se explica el efecto de la extracción en el proceso de ODS (Becerra y Col., 2006). Mediante varias pruebas se puede ver que tan importante es la extracción para lograr una oxidación a si como se aprecian efectos sinérgicos entre ambas etapas durante el proceso de ODS.

En 2006 se observan los efectos de utilizar soportes distintos para el *pentóxido de vanadio* en la ODS de diesel y turbosina (Navarro y Col, 2006). Se aprecia que en diesel es mas favorable la oxidación de compuestos *benzotiofénicos*.

## 2.8.-ODS en el futuro

La investigación respecto a ODS cubre cada vez más las variables que involucran un buen desempeño en este proceso, con lo que ahora se sabe y se ha establecido se podría pensar en trasladarlo a un proceso que fuera viable en la industria.

La Fig. 2.18 muestra como formaría la ODS el complemento al proceso de HDS que se emplea en la actualidad.

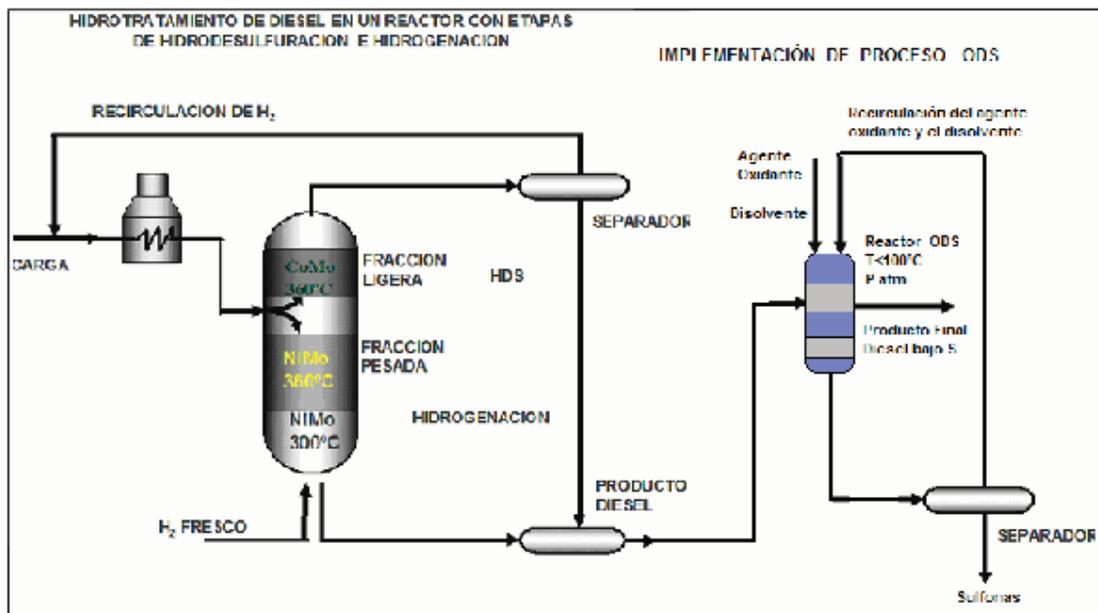


Fig. 2.8.A “Implementación de un proceso ODS a un HDS”

## 2.9.- Objetivos.

### 2.9.1.- Objetivo General.

Estudiar la ODS como un método para disminuir el contenido de compuestos azufrados presentes en diesel con visión de un sistema continuo.

### 2.9.2.- Objetivos particulares.

- Sintetizar catalizadores de pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) soportados en gamma alúmina ( $\gamma-Al_2O_3$ ) por las técnicas de “dispersión térmica” e “impregnación con metavanadato de amonio”. Adicionar a éstos otro metal de transición (Mo) para formar fases activas bimetálicas V-Mo. Estudiar el efecto de la cantidad de fase activa presente en los mismos.

- Caracterizar los catalizadores sintetizados por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, propiedades texturales (área específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros). Estudiar el efecto de éstas características en el desempeño del proceso catalítico.
- Evaluar la actividad de los catalizadores sintetizados.
- Analizar y comparar diferentes agentes oxidantes (peróxido de hidrógeno y *terbutil hidroperóxido*), para definir cuál de estos es el más adecuado para una mayor oxidación de compuestos benzotiofénicos, así como para un sistema continuo.
- Analizar la posibilidad del uso del ozono como agente oxidante en la ODS.
- Encontrar del conjunto de factores analizados (agente oxidante y catalizador), cual de ellos nos da la mayor remoción total de compuestos benzotiofénicos, encontrando un desempeño adecuado para un sistema continuo de ODS.

#### 2.10.- *Hipótesis de trabajo*

- El peróxido de hidrógeno es el agente oxidante mas reactivo en la producción de sulfonas comparado con el *terbutil hidroperóxido*, de esta forma y en base a esta misma capacidad oxidativa, el peróxido de hidrógeno es mejor alternativa que el *terbutil hidroperóxido* en un sistema continuo de ODS. Sin embargo el peróxido de hidrógeno produce agua, lo cual inhibe la ODS, por lo cual es necesario estudiar otros oxidantes.
- La incorporación de otra fase metálica a los catalizadores ya sintetizados de pentóxido de vanadio, mejorará la actividad catalítica del sistema de ODS, incrementando la estabilidad de los catalizadores, lo cual es necesario para una larga vida de los catalizadores que permitan ser usados en procesos continuos.
- El ozono es un compuesto que con facilidad se descompone en oxígeno reactivo. Si se logra un área de contacto muy grande entre las fases líquidas y gaseosa se podrá favorecer la oxidación de benzotiofénicos a sulfonas.

## Capítulo III.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se mostraran los procesos de síntesis de catalizadores, las pruebas de caracterización de los mismos y la metodología de las pruebas de actividad para los tres agentes oxidante en uno o varios ciclos reactivos.

#### 3.1.- Síntesis de catalizadores.

##### 3.1.2.- *Dispersión térmica; catalizador de $\gamma$ -alúmina en polvo con 10% de pentóxido de vanadio (V10TS).*

La dispersión térmica o también conocida como “thermal spreading” (TS), consiste en mezclar tanto el soporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como la fase activa (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en cantidades conocidas y según la relación que se quiera obtener, se muelen y mezclan los compuestos para después de formar una mezcla homogénea calcinar a una temperatura en la que se favorezca la dispersión de los materiales produciéndose penetración micromolecular entre fases. Estudios previos han trabajado con temperatura de calcinación de 500°C (Weckhusen y Col., 2003) obteniendo buena dispersión entre fases.

Mediante esta técnica se sintetizó el catalizador de 10% pentóxido de vanadio (V10TS), preparando 2g del mismo, tomando 1.8g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0.2g de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, después de mezclarlos la calcinación se hizo por 12 horas a 500°C.

##### 3.1.3.- *Impregnación con metavanadato de amonio: pellets de $\gamma$ -alúmina con porcentaje al 1, 9 y 19% en peso de vanadio elemental (V1, V9, V19).*

Esta técnica se lleva a cabo en materiales en los que no se quiere alterar la geometría del mismo, los pellets poseen una geometría peculiar que no se quería alterar, bajo estas circunstancias hacer impregnación de la solución al sólido es lo adecuado.

Esta impregnación puede hacerse en medio ácido o básico, la realizada en este estudio fue en medio ácido, en ella se ocupa metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) y ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 2M. Cuando el metavanadato está en ácido oxálico se cambio de estado de valencia de V<sup>6+</sup> a V<sup>4+</sup> resultando una solución azul con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[VO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>],

después de calcinar se pueden obtener especies oxidadas de vanadio, entre ellas  $V_2O_5$ , anclándose a la superficie del sustrato (Weckhusen y Col., 2003). Son dos etapas en las que se lleva a cabo esta impregnación, la primera consta de la disolución del ión metavanadato que se impregnará en el soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) por dos horas, hasta que se llega a un equilibrio de impregnación de la solución y el sólido. Después se hace un secado por dos horas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar el excedente de la solución y una vez terminado el secado se lleva la calcinación a  $500^\circ\text{C}$  por 12 hrs.

Se prepararon tres niveles de concentración en pellets, los primeros con una baja cantidad de pentóxido de vanadio, la segunda con una cantidad intermedia y la tercera con una solución saturada que nos condujera a un porcentaje alto de vanadio, de esta forma los pellets se obtuvieron en 1, 9 y 19% en peso de vanadio elemental.

El procedimiento es disolver en ácido oxálico 2M una cantidad de metavanadato de amonio, calentar un poco y agitar hasta que cambie la coloración de amarillo a azul. Es así como a 50 ml de ácido oxálico se agregaron 0.312, 2.25 y 4.5g de metavanadato de amonio para obtener los pellets con 1, 9 y 19% en peso de vanadio respectivamente (V1, V9 y V19).

Cabe señalar que la mezcla se hizo aproximadamente a  $50^\circ\text{C}$  y la cantidad de saturación fue 4.5g de metavanadato de amonio en el ácido oxálico, partiendo de ese punto se optó por hacer el de porcentaje en peso intermedio de vanadio (V9) solo agregando la mitad y para hacer el pellet con 1% de vanadio solo se agregó una cantidad arbitraria baja. La razón es que determinar por medio de cálculos con seguridad la cantidad impregnada es difícil por diversos aspectos que se deben evaluar y considerar para este equilibrio.

#### *3.1.4.- Impregnación con molibdato de amonio: pellets de $\gamma$ -alúmina V19 adicionados con trióxido de molibdeno (Mo/V19).*

Analizando que pruebas de actividad presentaban mejores resultados se estudió que sucedería si se adicionaba un metal de transición a los catalizadores, V19 fue el que mejores resultados arrojaba por tal motivo fue el candidato a la impregnación con molibdato de amonio.

La impregnación de molibdeno se hace preparando una solución saturada de molibdato de amonio heptahidratado con agua desionizada (2.6g en 20 mL a T ambiente), a la cual

se agrega los soportes a impregnar (pellets V19) durante dos horas. Se lleva a cabo el secado a 100°C durante dos horas para eliminar el disolvente excedente y después se calcina durante 12 h a 500°C.

Se sintetizará pellets con orden de impregnación inverso a Mo/V19, es decir realizando primero la impregnación de molibdato de amonio y después metavanadato de amonio con el fin de estudiar el efecto de tener mas superficialmente una fase (pentóxido de vanadio) o la otra (trióxido de molibdeno). A estos pellets se les nombró V/Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### *3.2.-Caracterización de los catalizadores.*

Los catalizadores son materiales que están fuertemente ligados con pequeñas variaciones de sus características físicas para con ello afectar a las que nos importan, las químicas, en especial las de actividad catalítica.

En este estudio se realizaron caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X, (XRD) y Pruebas texturales (volumen de poro, tamaño de poro, área superficial).

#### *3.2.1.- Microscopia electrónica de barrido (SEM).*

Se realizó el estudio de microscopia electrónica de barrido a todos los catalizadores sintetizados así como a los pellets sin fase activa. Se analizó la morfología superficial, los contenidos elementales y la distribución de especies. Ver Anexo.

#### *3.2.2.- Difracción de rayos X (XRD).*

La difracción de rayos X nos ayuda a identificar si los elementos que nos interesan están presentes, nos resuelve si se encuentran formando algún compuesto, si hay impurezas presentes y si se encuentran en fase cristalina o amorfa. Ver Anexo.

#### *3.2.3.- Propiedades texturales mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.*

Mediante adsorción-desorción de nitrógeno y utilizando el método de BET se puede obtener las propiedades texturales de los materiales. En este estudio se obtuvieron las características físicas tales como: volumen de poro, tamaño promedio de poro y área específica de catalizador. Ver Anexo.

### 3.3.- Descripción de pruebas de actividad.

Las pruebas de actividad se realizaron con un diesel modelo usando n-hexadecano y 3 de los compuestos benzotiofénicos más comunes y refractarios en el diesel: dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6.DMDBT).

El n-hexadecano es proporcionado por Sigma-Aldrich con una pureza de 99%

El DBT es proporcionado por Fluka Chemika con una pureza de 98%

El 4-MDBT es proporcionado por Aldrich con una pureza de 96%

El 4,6-DMDBT es proporcionado por Aldrich con una pureza de 97%

Para la preparación del diesel modelo usado como “mezcla reactiva” se colocan 500 ml de n-hexadecano y se agregan 0.5g de cada uno de los compuestos benzotiofénicos obteniéndose un combustible modelo con 606 ppm de azufre . La razón de usar un diesel modelo es debido a que necesitamos tener referencia de nuestra muestra reactiva, para que siempre sea la misma y con la misma cantidad de compuestos azufrados, así, podemos confiar en la repetibilidad del experimento, en cambio, el diesel comercial va cambiando según el lote, la zona de donde provenga además de contener otros compuestos que alteran las pruebas y con ello nos puedan llevar a un resultado erróneo.

Las pruebas experimentales realizadas se dividen en dos grupos: en las que el agente oxidante es el ozono y en las que el agente oxidante es terbutil hidroperóxido (TBHP) o peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). A su vez las de  $H_2O_2$  y TBHP como agente oxidante se dividieron en las que se realizaron en un solo ciclo y las que se hicieron en varios ciclos reutilizando el catalizador (pellets). Todo el estudio de pruebas de actividad se hicieron con diesel modelo para una vez encontrado el catalizador y agente adecuado realizar un pruebas de ODS a catalizadores de deshecho y diesel comerciales.

Una prueba de actividad es el sistema heterogéneo sólido-líquido-líquido (o gas-líquido-líquido para el ozono) conformado por el diesel modelo, el disolvente (acetonitrilo), el agente oxidante y en su caso el catalizador, ya que en las pruebas de ozono no se uso el catalizador.

A excepción de las pruebas de ozono las demás se llevarán a cabo en un reactor de vidrio de 300 ml por lotes con agitación y chaqueta para una temperatura constante de

60° C, a esta temperatura de reacción (Gómez y Col., 2005). La temperatura a la que se realiza la reacción esta limitada a las propiedades físicas de cada una de las fases líquidas (diesel y disolvente), el rango de temperaturas en el cual el hexadecano y el acetonitrilo se comportan como líquidos (18-81°), punto de congelación del hexadecano y de ebullición del acetonitrilo, respectivamente.

### *3.3.1.- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o TBHP como agentes oxidantes.*

En estas pruebas se colocaron cantidades volumétricas iguales del diesel modelo y acetonitrilo (30 ml de cada uno), 0.1 g de catalizador en polvo o una cantidad muy semejante cuando se trató de pellets y una cantidad de TBHP o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agentes oxidantes.

Para ambos agentes oxidantes se coloca una cantidad inicial y se agrega la mitad de la cantidad inicial a los 10 y 20 y 30 minutos de reacción, estudios previos (Cedeño y Col., 2005; Gómez y Col., 2005) han observado que es mas conveniente agregar paulatinamente el agente oxidante para evitar la descomposición térmica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y entonces que dicha descomposición solo sea producida por el catalizador. Aunque se colocaron volúmenes distintos de agente oxidante se mantuvo constante la relación oxígeno/azufre en la comparación de pruebas.

El monitoreo de la concentración del agente oxidante (TBHP o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dentro del reactor, se lleva a cabo a los 10, 20, 30 y 60 minutos por las técnicas de permanganometría y yodometría, respectivamente. Ver anexo.

Cuando se trata de pruebas con catalizador en polvo, es decir, en las que solo habrá un ciclo, se toman dos viales (uno de cada fase) a cada tiempo con el fin de analizar por cromatografía de gases la cinética de la reacción. En el caso de pruebas con más ciclos (pruebas en el que el pellet se reutilizaba con diesel modelo nuevo y acetonitrilo nuevo), se tomaron dos viales al término de la prueba reactiva para ser analizados de la misma forma por cromatografía de gases, es decir, a los 60 min.

Las muestras para el análisis de la actividad del TBHP o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la permanganometría y yodometría son de 0.5 ml solo de la fase acetonitrilo mientras que los viales para análisis cromatográfico son de aproximadamente 0.4 ml (un incerto lleno) de cada fase.

### *3.3.2.- Ozono como agente oxidante.*

En las pruebas de ozono se colocaron en cantidades volumétricas iguales el diesel modelo y el acetonitrilo (30 ml de cada uno). Se usó un equipo purificador (Biozon), con capacidad de 3 litros de agua produciendo ozono durante 3:12min, se hicieron 4 pruebas en las cuales se varió en las geometrías usando diferentes reactores así como las temperaturas a las que se realizó la reacción con el motivo de aumentar el área de contacto entre el ozono y las fases, y de lograr una mayor descomposición de ozono a, oxígeno reactivo y con ello la producción de sulfonas. En estas pruebas no se usó ningún catalizador, simplemente se hacía burbujear el ozono en las fases diesel y disolvente.

Las pruebas de ozono consistían de ciclos de 3:12 minutos durante el cual el “Biozón” generaba ozono, hubo pruebas en las que se hicieron hasta 4 ciclos reactivos con el fin de analizar si se producían o no las sulfonas correspondientes de cada compuesto benzotiofénico. Al final de todas las pruebas se evaluó la capacidad oxidativa del ozono comparándolo con el peróxido de hidrógeno haciendo yodometría.

Al término de cada prueba se tomaron dos viales, correspondientes a cada fase para ser analizados por cromatografía de gases.

Con el fin de encontrar bajo que circunstancias es posible la producción de sulfonas se varió en las pruebas de ozono el reactor utilizado y la temperatura a la que se realizó la reacción.

### *3.3.3.- Pruebas de actividad en varios ciclos.*

Las pruebas de actividad en varios ciclos fueron realizadas reutilizando el pellet y añadiendo el diesel modelo, el disolvente y el agente oxidante nuevos, es decir, escenificando lo que en la industria se llamarían corrientes de entrada a nuestro proceso, con estas pruebas se estudiará los efectos de la actividad de los catalizadores al paso de los procesos de ODS continuos, su desgaste, su resistencia etc.

### *3.3.4.-. Análisis de resultados por cromatografía de gases.*

Cada una de las fases en una prueba de actividad debe analizarse por cromatografía de gases, el diesel modelo también debe ser analizado para tenerse como referencia, es así

como la producción de sulfonas, y la remoción total de compuestos benzotiofénicos se determina por la relación de áreas de los cromatogramas antes y después de haberse realizado la reacción.

La remoción total de compuestos benzotiofénicos se define como aquellos compuestos que han sido eliminados del diesel modelo, es decir aquellos que hayan sido extraídos a la fase disolvente.

$$\text{Remoción Total} = ([\text{BT}' s]_n - [\text{BT}' s]_{\text{fin}}) / [\text{BT}' s]_n$$

Donde:

$[\text{BT}' s]_n$  : es la concentración de benzotiofénicos presentes en diesel modelo antes de la reacción, al tiempo  $t = 0$ .

$[\text{BT}' s]_{\text{fin}}$  : es la concentración de benzotiofénicos presentes en diesel modelo después de un tiempo transcurrido de la reacción.

La producción de sulfonas se define como la relación de la concentración de la sulfona correspondiente a cada compuesto benzotiofénico dividido entre la concentración de cada benzotiofénico presente en el diesel modelo antes de la reacción.

$$\text{Producción de Sulfona} = [\text{Sulf-BT}' s]_{\text{fin}} / [\text{BT}' s]_n$$

Donde:

$[\text{Sulf-BT}' s]_{\text{fin}}$  : es la concentración de la sulfona de cada benzotiofénico que se produjo después de un tiempo transcurrido de reacción.

$[\text{BT}' s]_n$  : es la concentración de benzotiofénicos presentes en diesel modelo antes de la reacción, al tiempo  $t = 0$ .

### 3.4.- Efectos en pruebas de actividad en un solo ciclo.

#### 3.4.1.- Sobre la presencia de agente oxidante, catalizador o ambos.

Se compararán 3 pruebas que corresponden al estudio de la aportación que se hace a la remoción total si solo se lleva a cabo la extracción física, si se lleva a cabo la extracción empleando el agente oxidante y si la extracción se lleva a cabo empleando agente oxidante y el catalizador; de esta forma, se podrá distinguir qué tarea desempeña cada componente en el proceso de ODS. Se usó 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante con las adiciones ya mencionadas de 0.5 ml y como catalizador 100 mg de V10TS.

### 3.4.2.- *Sobre la relación de oxígeno/azufre (O/S) empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.*

Se hicieron dos pruebas comparando la relación molar entre oxígeno y azufre, en la primera prueba la relación fue de 14 y en una segunda se disminuyó a 5, con esto se observó cómo varía la producción de sulfonas dependiendo de el exceso de oxígeno reactivo presente, también se verá que efecto puede tener el agua formada por la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3.4.3.- *Sobre la capacidad oxidativa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vs TBHP empleando catalizador V10TS.*

Teniendo la misma relación O/S de 5 se comparan las capacidades oxidativas de cada agente oxidante utilizando V10TS como catalizador. El peróxido de hidrógeno es muy conocido en ODS como un buen agente oxidante y el TBHP ha sido menos utilizado, por lo que necesita establecerse o confirmarse las capacidades de ambos.

### 3.5.- *Efectos en pruebas de actividad en varios ciclos.*

#### 3.5.1.- *Sobre la resistencia mecánica y contacto del pellet en toda la solución.*

Esta primera prueba establecerá como se debe manipular el pellet para que resista pruebas de reuso subsecuentes, además de que se observó que tanto afecta el que el pellet este inmerso en toda la solución o si esta colocado en un solo punto del reactor.

#### 3.5.2.- *Sobre la capacidad oxidativa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vs TBHP con pellet V19.*

Análogamente a la prueba realizada en un solo ciclo, en estas pruebas ahora se buscó que sucede al paso de nuevos ciclos reactivos reutilizando el pellet, se observó si la actividad en los catalizadores se mantuvo o varió conforme se realizaron los ciclos.

#### 3.5.3.- *Sobre la actividad catalítica dependiendo el contenido de pentóxido de vanadio.*

Se realizaron 4 pruebas de 4 ciclos reactivos cada una utilizando un pellet sin fase activa (PsinV), pellet V1, pellet V9 y pellet V19. Con esto se puede establecer como afecta la cantidad de fase activa en la producción de sulfonas y en general a la remoción total de compuestos benzotiofénicos.

*3.5.4.- Sobre la adición de Mo al pellet V19 empleando  $H_2O_2$  como agente oxidante.*

El molibdeno impregnado como trióxido de molibdeno adicionado a la fase activa de los pellets V19 se probó haciendo una prueba de 4 ciclos que se comparó con aquellos pellet V19 sin trióxido de molibdeno. Con esto se encontró cual es la actividad del pellet Mo/V19 conforme se reutiliza el catalizador y que efecto tiene la adición de otro metal de transición.

*3.5.5.- Sobre la adición de Mo al pellet V19 empleando TBHP como agente oxidante.*

Igual que 3.5.4 pero empleando TBHP como agente oxidante .

*3.5.6.- Sobre la adición de V al pellet Mo- $Al_2O_3$  empleando TBHP como agente oxidante.*

Esta prueba servirá para comparar los efectos que lleva hacer las impregnaciones en determinado orden, ya que en el catalizador Mo/V19 se llevo a cabo la impregnación con metavanadato de amonio primero y después la de molibdato de amonio, mientras que en el pellet V/ Mo- $Al_2O_3$ , primero se llevo a cabo la de molibdato de amonio (pellet Mo- $Al_2O_3$ ) y después la de metavanadato de amonio.

*3.5.7.- Sobre la capacidad oxidativa de  $H_2O_2$  vs TBHP empleando pellet Mo/V19.*

Como últimas pruebas comparativas empleando diesel modelo se ven las ventajas y desventajas que tienen los agentes oxidantes utilizando pellets Mo/V19 para ser utilizados ahora con diesel comercial.

*3.6.- Pruebas de ODS empleando un catalizador comercial comparando capacidad oxidativa entre TBHP vs  $H_2O_2$ .*

Con esta prueba se observó si los resultados son semejantes a los encontrados cambiando los catalizadores sintetizados en este estudio por catalizadores comerciales de deshecho industrial. El catalizador comercial empleado es llamado C-L-600-EST, el cual es un catalizador de deshecho que tiene gran cantidad de metales, además de altos contenidos de vanadio, para recuperar estos catalizadores una vez de su desecho de las unidades H-Oil se lavan y se calcinan por 12 horas para que se reactiven. Para la

industria estos catalizadores ya no presentan algún beneficio, por el contrario son una molestia deshacerse de ellos por lo que con estas pruebas se buscó darles utilidad.

*3.7.- Pruebas de ODS a diesel comercial de la ciudad de San Luis Potosí comparando capacidad oxidativa entre TBHP vs  $H_2O_2$  empleando Mo/V19 como catalizador.*

Estas pruebas concluyen este estudio comparando los agentes oxidantes a un diesel comercial (SLP) para poder dar una alternativa que pueda ser escalada a la industria.

## Capítulo IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentarán los resultados de las caracterizaciones realizadas a los catalizadores y las pruebas de actividad en uno y varios ciclos, con los diferentes agentes oxidantes. Se discutirán y analizarán los resultados para concluir de ellos.

#### 4.1.- Caracterización de catalizadores

La tabla 4.1 muestra la nomenclatura de los catalizadores de este estudio.

Tabla 4.1 “Nomenclatura de catalizadores”

Catalizador	Técnica de síntesis	%en peso
<b>V10TS</b>	Dispersión térmica	10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Psin V</b>	Pellet de alúmina sin impregnar	100% Alúmina
<b>V1</b>	Pellet de alúmina por impregnación con NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	1% Vanadio
<b>V9</b>	Pellet de alúmina por impregnación con NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	9% Vanadio
<b>V19</b>	Pellet de alúmina por impregnación con NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	19% Vanadio
<b>Mo/V19</b>	Pellet V19 impregnado con (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	% Mo no determinado
<b>V/Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Pellet impregnando Mo primero y después V	% Mo no determinado
<b>C-L-600-EST</b>	Pellet comercial de deshecho H-oil	13% Vanadio

No se tiene la certeza de los porcentajes de Mo presente en los catalizadores Mo/V19 y V/Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero se impregnaron con soluciones de concentraciones iguales.

#### 4.1.1.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Todos los catalizadores de pentóxido de vanadio mostraron el siguiente patrón de energía de dispersión de la Fig. 4.1, con esto se ve que solo existe oxígeno, aluminio y vanadio. Los catalizadores impregnado con molibdeno presentaron los patrones de energía de dispersión mostrados en la Fig. 4.2 A y B. La figura “A” corresponde al pellet Mo/V19 y la “B” al pellet V/MoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es claro que en dichos patrones la señal más intensa proviene del elemento que conforma la fase última impregnada en cada caso.

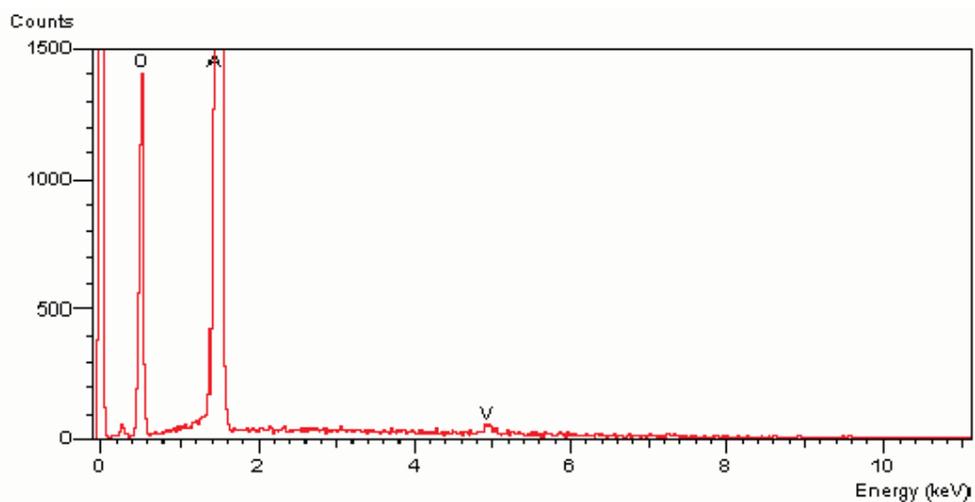


Fig. 4.1 “Patrón de energía de dispersión (EDX) de catalizadores de vanadio”

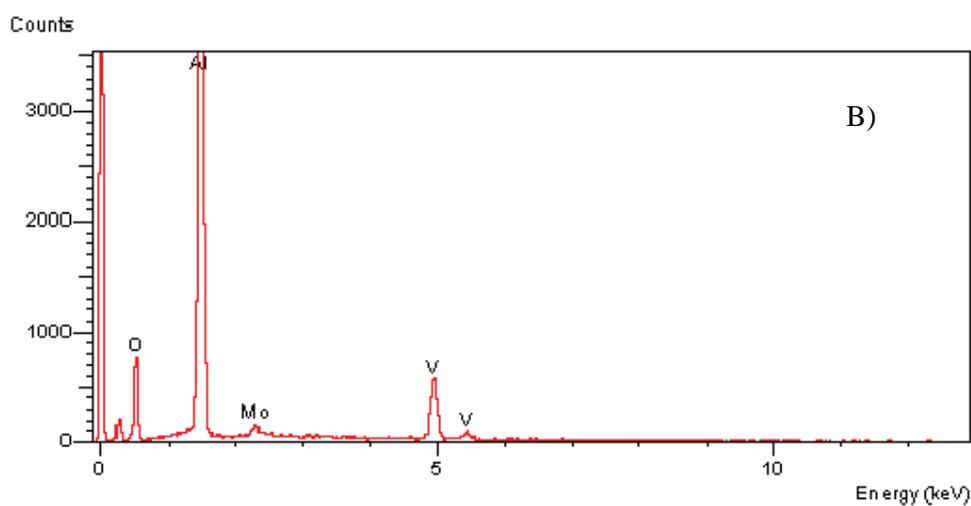
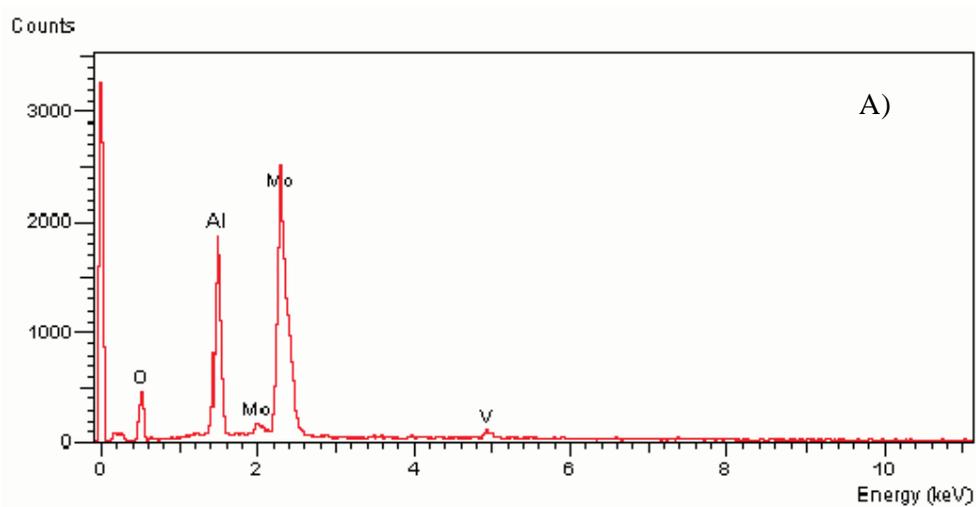


Fig. 4.2 A y B “Patrón de dispersión de catalizadores de vanadio y molibdeno:  
A) Mo/V19. B) V/Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ”

Es así como en la tabla 4.2 se tienen los análisis elementales de los catalizadores V10TS, V1, V9, V19, Mo/V19 y PsinV promedio después de la evaluación o muestreo en 10 puntos cada muestra.

Tabla 4.2 “Análisis elemental por SEM”

Catalizador	Promedio de 10 puntos de muestreo
<b>V10TS</b>	<b>7.25%</b> en peso de vanadio elemental
<b>V1</b>	<b>1.02 %</b> en peso de vanadio elemental
<b>V9</b>	<b>9.43 %</b> en peso de vanadio elemental
<b>V19</b>	<b>18.97%</b> en peso de vanadio elemental
<b>Mo/V19</b>	% Mo no determinado
<b>V/(Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	% Mo no determinado
<b>PsinV</b>	No existen impurezas, solo Al y O

En el caso de el catalizador C-L-600-EST (catalizador de deshecho de PEMEX provenientes de unidades H-oil), el análisis elemental mostró presencia de elementos tales como V , Fe , Na, C, S siendo catalizadores de Mo-Ni soportados en gamma alúmina. Estos catalizadores fueron lavados con acetona y calcinados a 600 °C para reactivarse, como la presencia de vanadio es considerable (13% en peso) entonces se pueden reutilizar en procesos ODS, la presencia de Fe, Na, C y S son apenas detectables, existe 5 % en peso de molibdeno y 2.9% de Ni.

Las micrografías de los pellet son presentadas en la Fig. 4.3.

Un pellet es un cilindro de aproximadamente 6 mm de altura y 5 mm de diámetro, presentando paredes internas de aproximadamente 200-250 micras de espesor, su estructura permite que puedan retirarse al termino de un ciclo y ser reutilizados en subsecuentes.

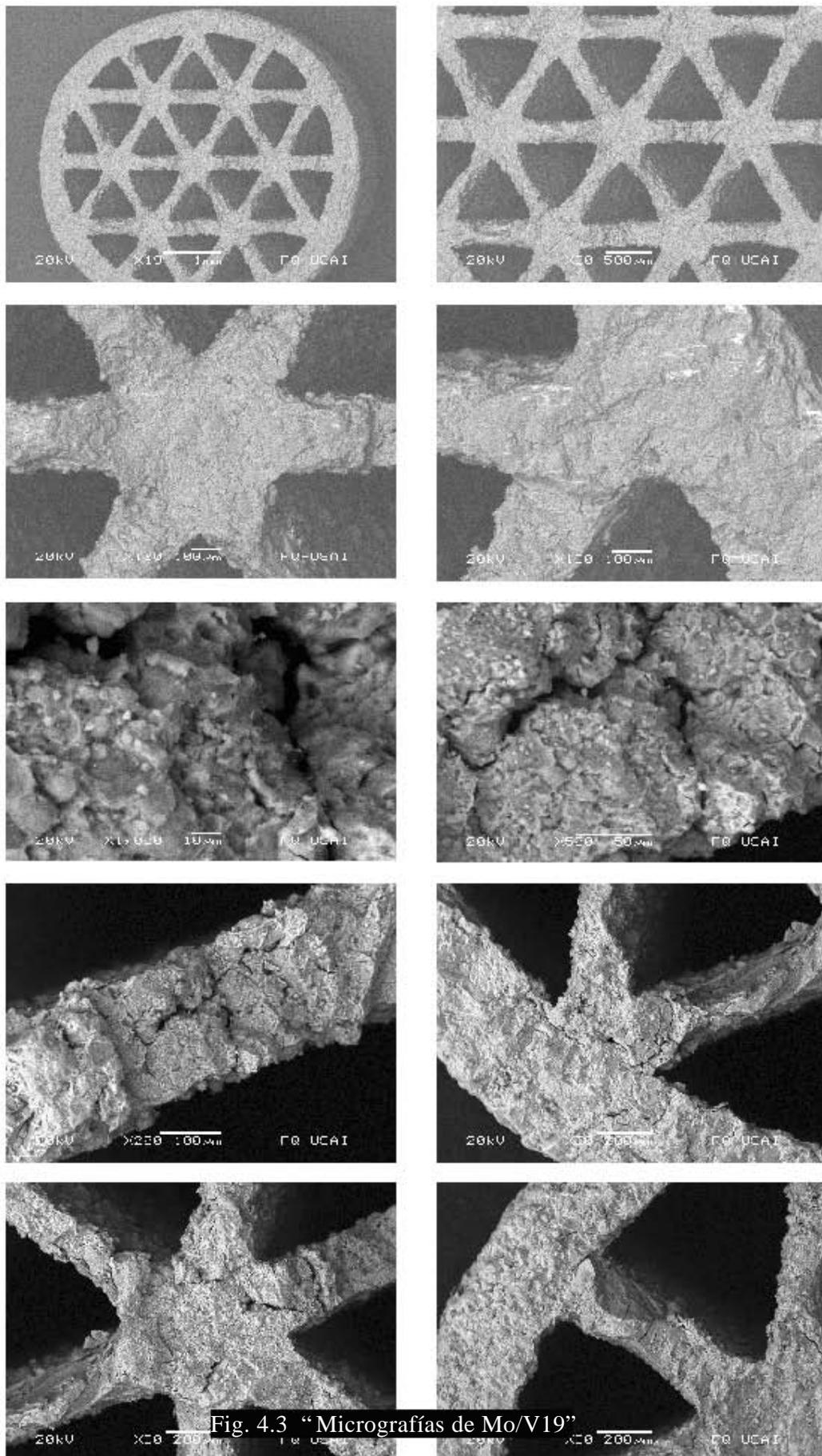


Fig. 4.3 “Micrografías de Mo/V19”

Respecto al catalizador Mo/V19 las micrografías se muestran en la Fig. 4.4.

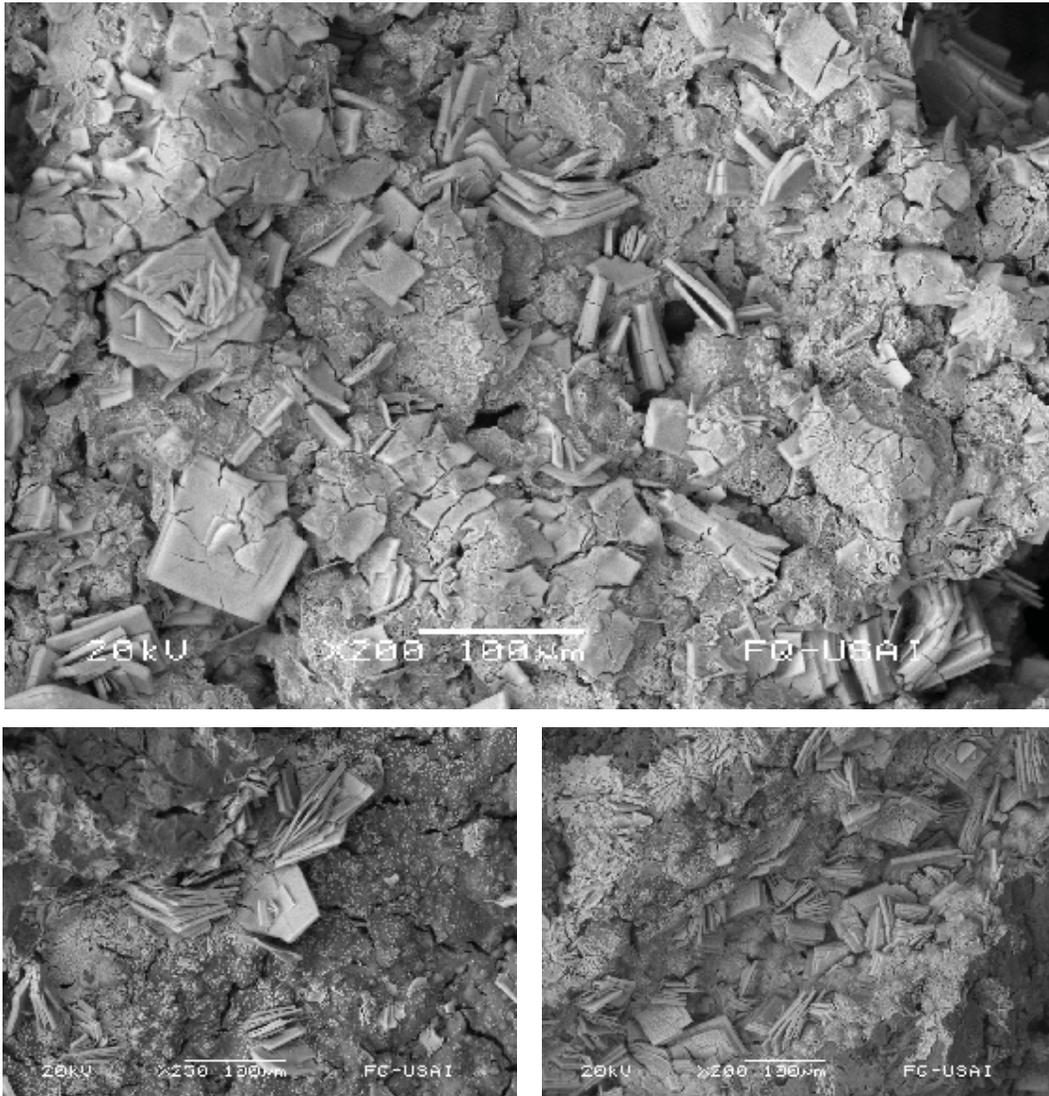


Fig. 4.4 “Micrografías de Mo/V19”

Se analizó la dispersión de los componentes de pellets Mo/V19, como éste fue el que mas procesos de impregnación tuvo es el que se tenía que analizar, en base a esta idea, si éste catalizador se encuentra bien disperso los demás también lo estarán.

La Fig. 4.5 muestra en cada panel un elemento analizado, el panel superior izquierdo muestra la base de la muestra en la cual se analizará la dispersión de los elementos; el siguiente panel a la derecha muestra al oxígeno en puntos blancos, abajo a la izquierda se presenta al aluminio, después al molibdeno y por último al vanadio.

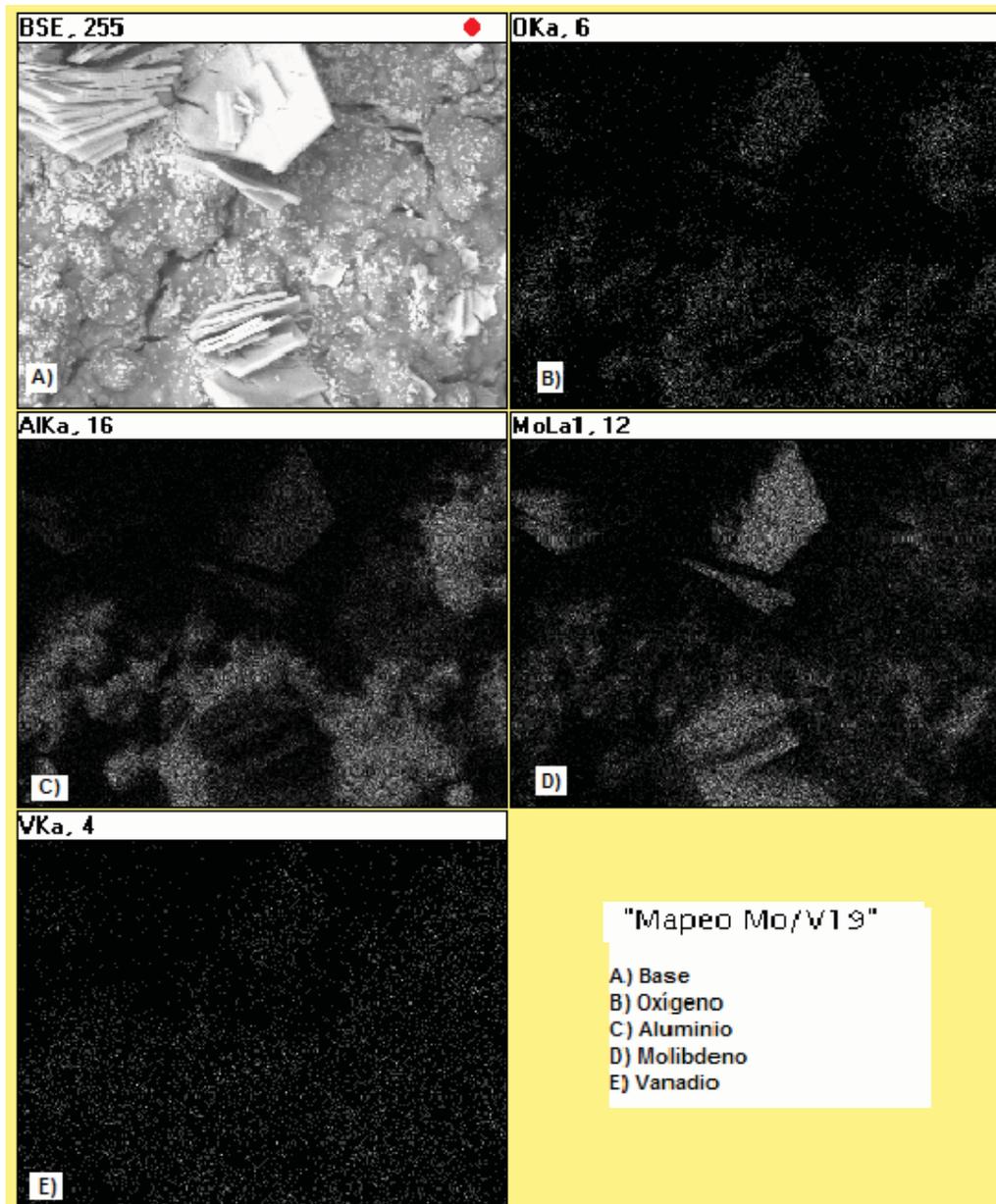


Fig. 4.5 “Mapeo Mo/V19”

Como se puede ver, el aluminio y oxígeno están presentes en toda la muestra pues se trata de la alúmina, el vanadio está perfectamente bien disperso en toda la muestra indicando que la impregnación con metavanadato de amonio se realizó adecuadamente. Respecto al molibdeno, éste se encuentra en toda la muestra pero a diferencia del resto de los elementos se ven aglomeraciones en algunos puntos, si comparamos esto con la base se puede ver que estos puntos de aglomeración corresponden a “placas” formadas por la impregnación con molibdato de amonio lo que fue produciendo deposiciones de óxido de molibdeno. A pesar de esto el molibdeno está presente en toda la muestra.

Las micrografías del pellet  $V/Mo-Al_2O_3$  se muestran en la Fig. 4.6 A y B. Las primeras micrografías corresponden al análisis después de la primera impregnación (con metamolibdato de amonio) y las siguientes micrografías corresponden a los mismos pellet habiendo concluido la segunda impregnación (con metavanadato de amonio).

Como se observa, la adición del molibdeno produce acumulaciones de dicha fase en forma de lajas (Fig. 4.6 A), Mientras que la adición subsecuente, empleando la solución de metavanadato de amonio hace que estas acumulaciones desaparezcan debido posiblemente a que éstas se redisolvieron durante la impregnación (Fig. 4.6 B).

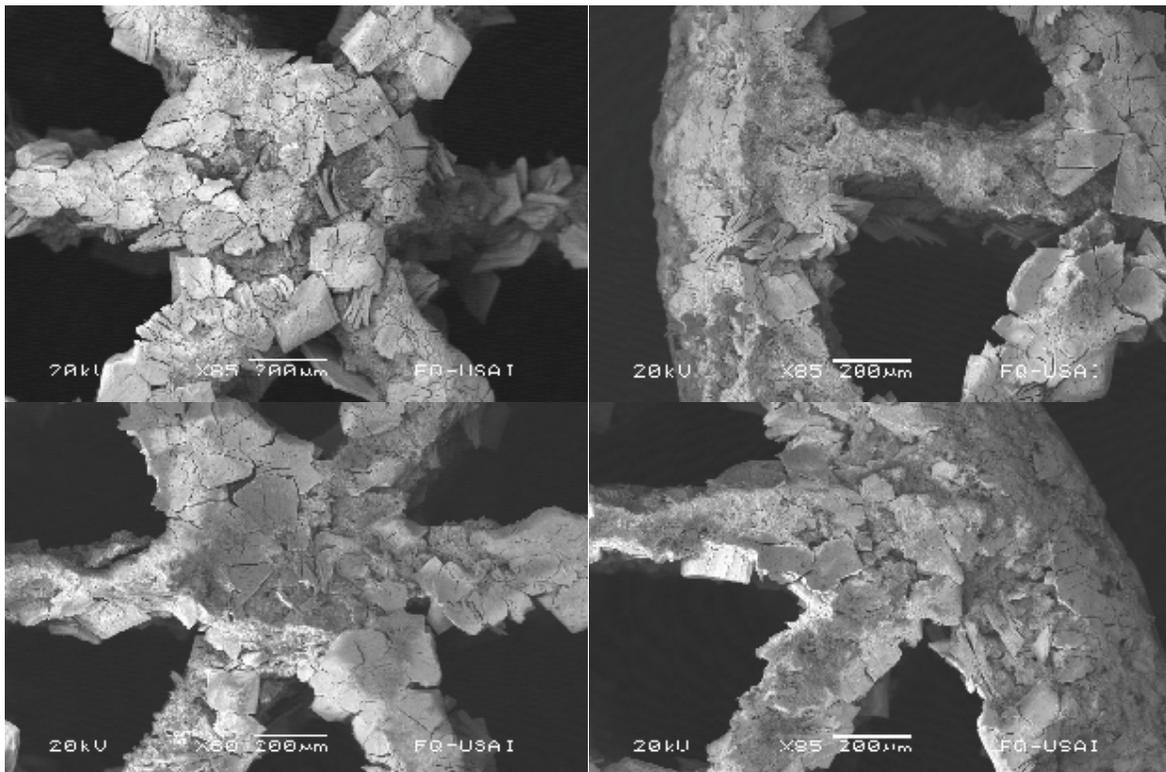


Fig. 4.6 A “Micrografías de pellet impregnado solo con Mo”

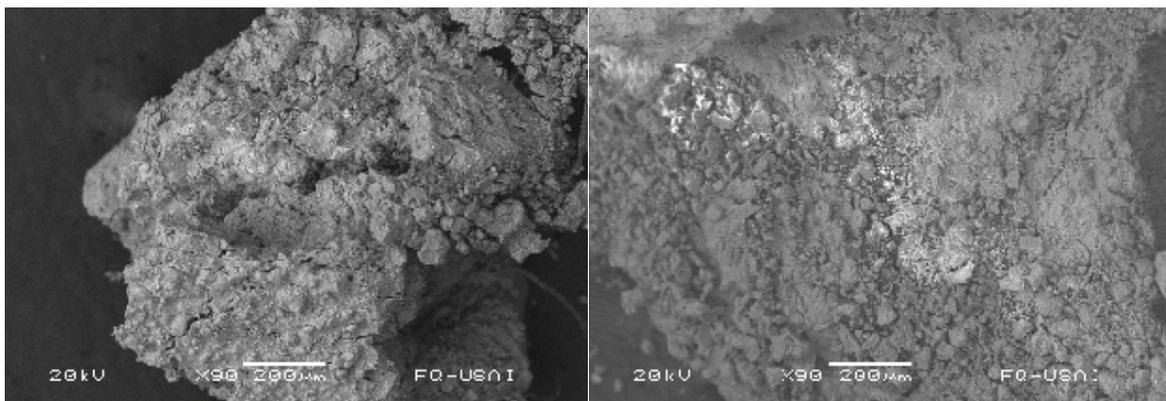


Fig. 4.6 B “Micrografías de pellet impregnado con Mo y después V ( $V/Mo-Al_2O_3$ )”

#### 4.1.2.- Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X nos permite determinar que compuestos están presentes en fase cristalina de nuestra muestra. Cuando no aparecen los picos de difracción de un compuesto esperado es debido a dos posibles causas, que este presente pero con cristales menores a  $50 \text{ \AA}$  o que este presente pero como material amorfo. Los estudios de difracción fueron realizados a  $25^\circ\text{C}$  por dos horas. Los equipos usados fueron Drucker Advance D8 y Siemens D-500.

Como ejemplo se muestra el patrón de difracción del pentóxido de vanadio puro presentando como en la Fig. 4.7 picos representativos los de ángulo  $2\theta = 20^\circ, 26^\circ$  y  $31^\circ$  como los más intensos [JCPDS 41-1426].

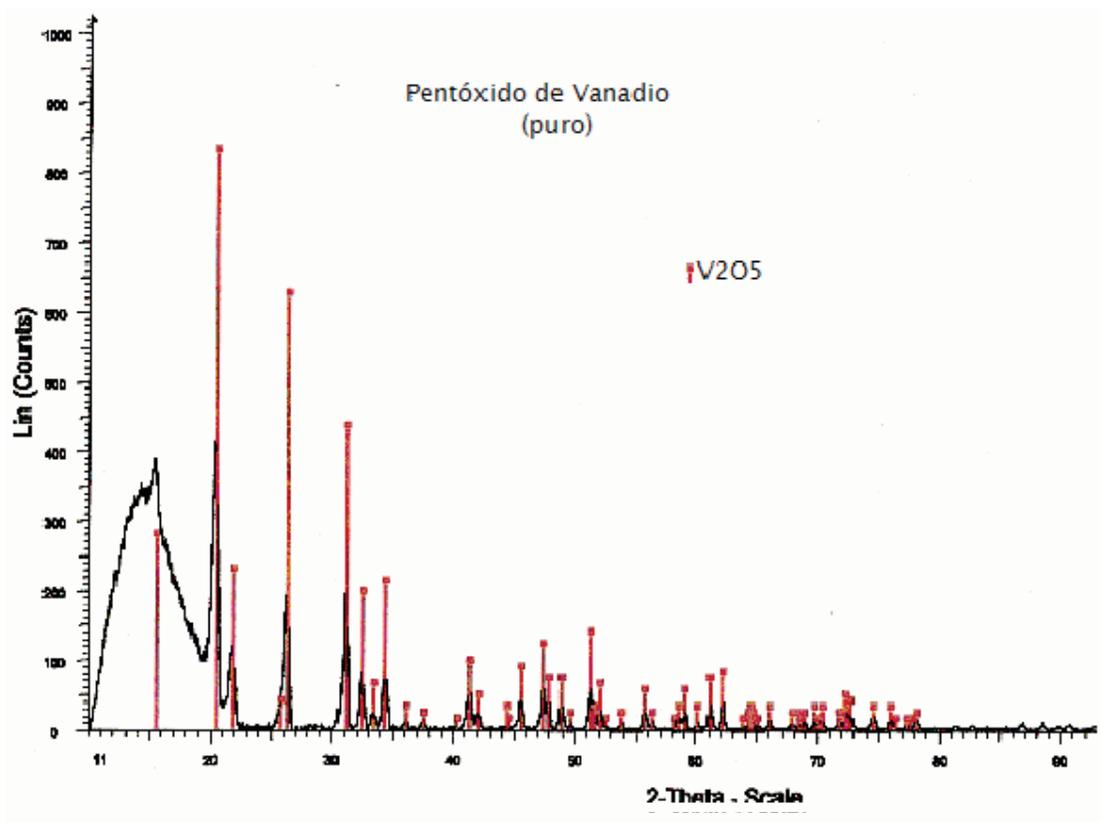


Fig. 4.7 “Patrón de difracción de pentóxido de vanadio puro”

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta sus picos característicos en los ángulos de difracción  $2\theta = 32^\circ, 37.9^\circ, 45.9^\circ$  y  $61.8^\circ$  [JCPDS 10-0425] entre los más representativos.

En la Fig. 4.8 se muestra el catalizador V10TS, el cual se aprecia la presencia tanto de gamma alúmina como de pentóxido de vanadio. Cabe señalar que los picos de pentóxido de vanadio no son tan intensos, esto puede ser explicado por una baja cantidad del mismo material o una dispersión poco regular en la muestra.

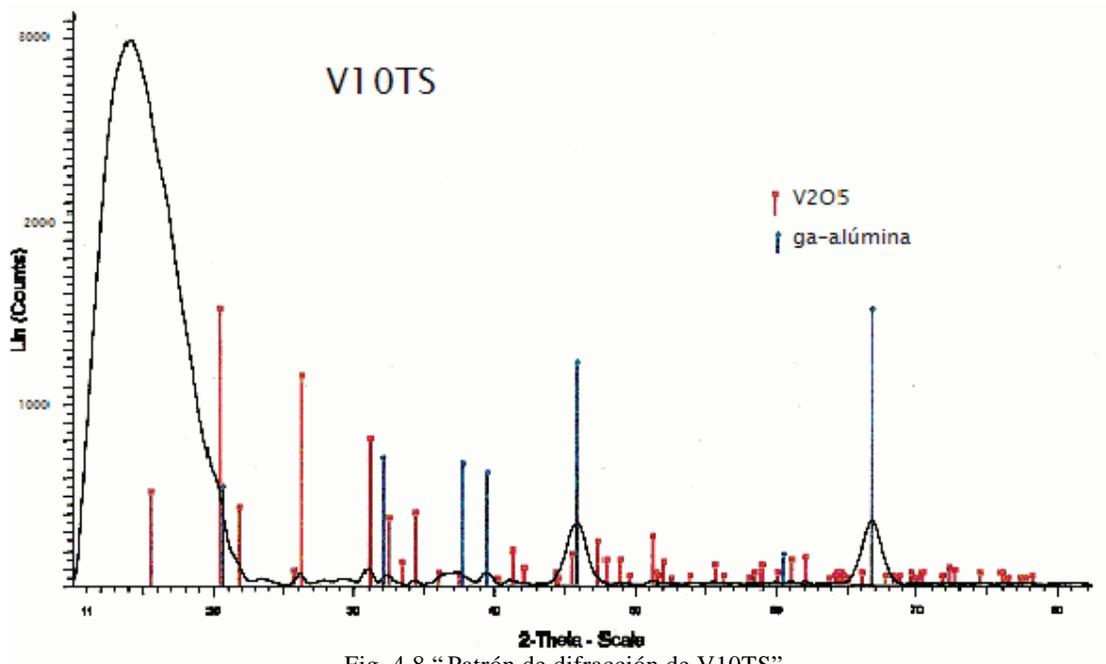


Fig. 4.8 “Patrón de difracción de V10TS”

Cuando se trata de impregnación con metavanadato de amonio para el pellet V1, no es claramente apreciable el pentóxido de vanadio, aunque algunos picos si coinciden existen otros que no, esto nos lleva a pensar que la cantidad de éste compuesto es muy baja o simplemente que los cristales son pequeños. Los picos característicos de la gamma alúmina son fácilmente apreciables (Fig. 4.9).

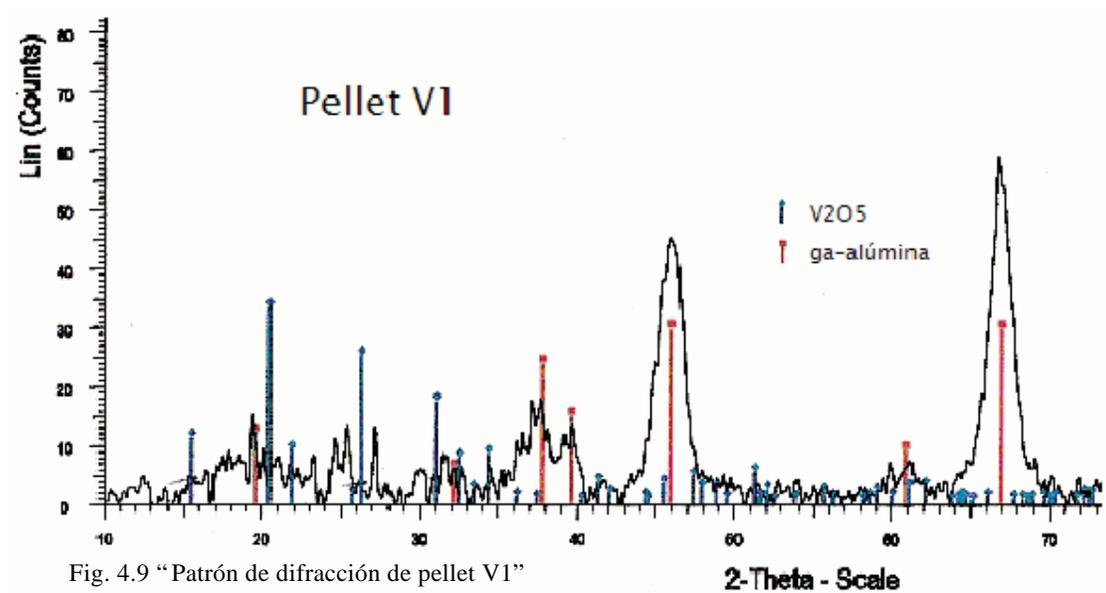


Fig. 4.9 “Patrón de difracción de pellet V1”

Para el pellet V9 se aprecian las dos fases cristalinas, gamma alúmina y pentóxido de vanadio (Fig. 4.10).

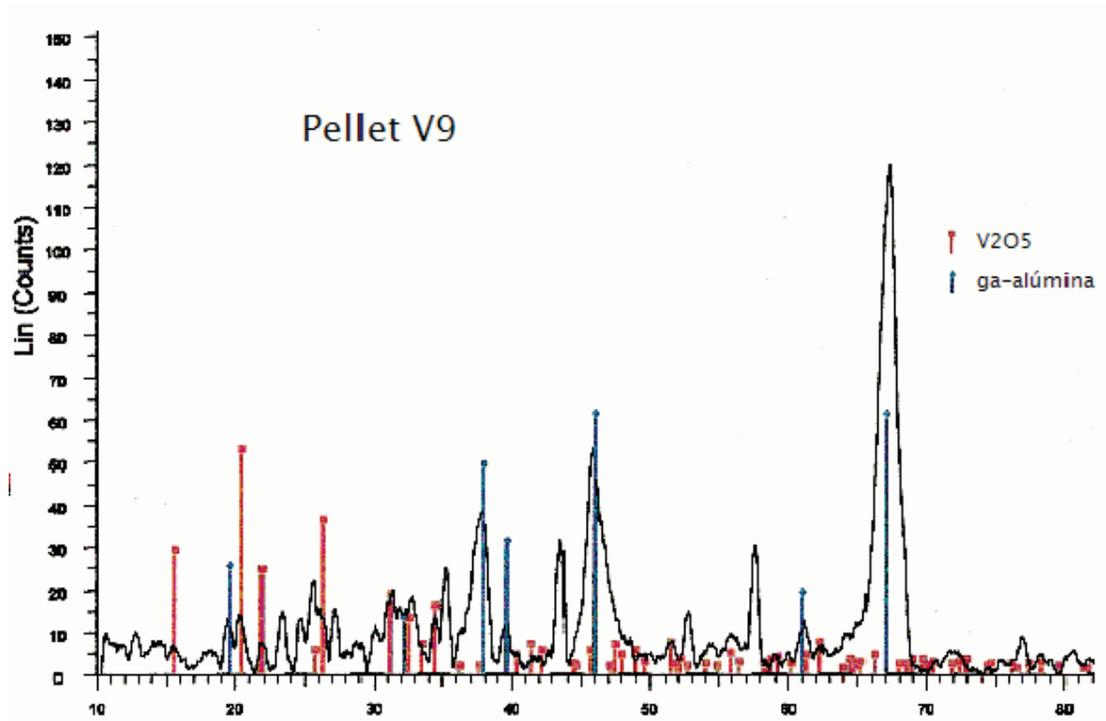


Fig. 4.10 “Patrón de difracción de pellet V9”

De la misma forma en la muestra V19 (Fig. 4.11), el pentóxido de vanadio existe en la muestra, así como también existen picos de la gamma alúmina.

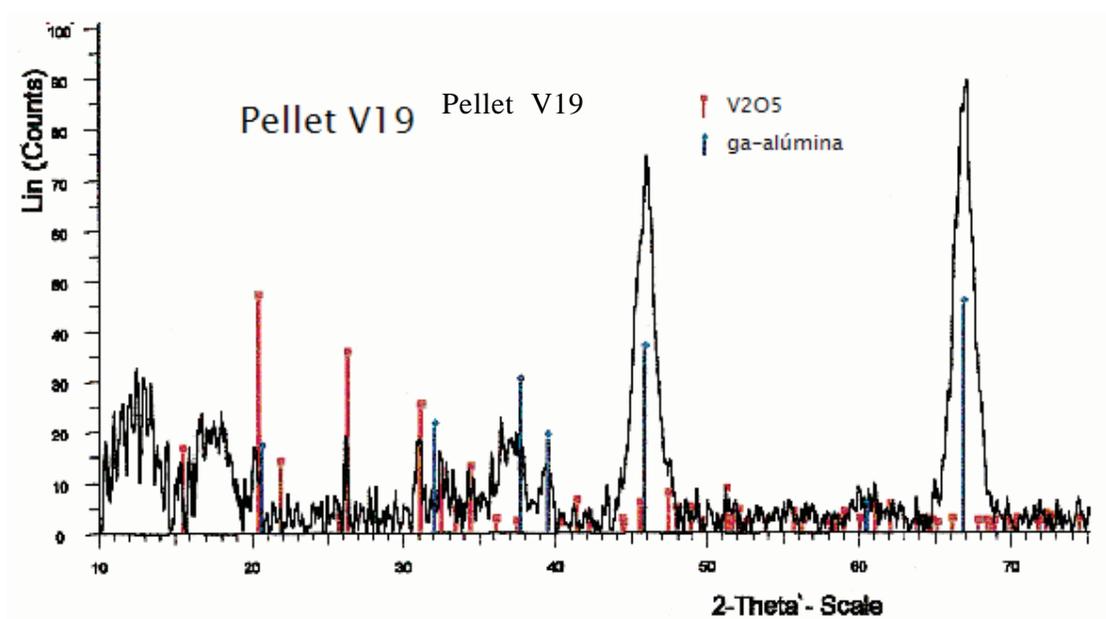


Fig. 4.11 “Patrón de difracción de pellet V19”

Respecto al pellet Mo/V19 se encontró que el trióxido de molibdeno puede presentarse como monoclinico, ortorrómbico, cúbico y hexagonal, haciendo búsqueda de que picos coincidían con el patrón de difracción de las cartas de dichos óxidos presentado se encontró que existen picos que coinciden con la estructura monoclinica [JCPDS 89-1554], ortorrómbica [JCPDS 89-5108] y hexagonal [JCPDS 21-0569], de los cuales los picos que presentan mayor intensidad son los que coincidieron con la forma monoclinica y ortorrómbica.

En la Fig. 4.12 solo se muestra el patrón de difracción de Mo/V19 y los correspondientes a los trióxidos de molibdeno, se omitieron los del pentóxido de vanadio y gamma alúmina para evitar el amontonamiento de patrones pero se corroboró que estuvieran presentes haciendo la exploración previa.

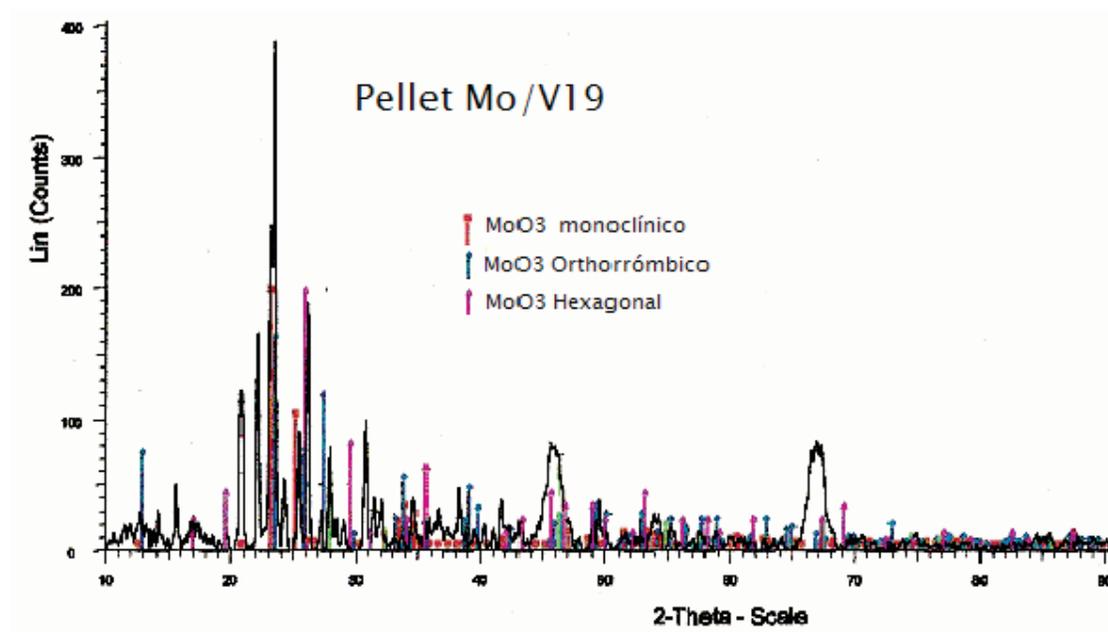


Fig. 4.12 “Patrón de difracción de pellet Mo/V19”

Al catalizador C-L-600-EST no se le hicieron pruebas de rayos X.

#### 4.1.3.- Pruebas texturales.

Mediante adsorción y desorción de nitrógeno como la que se muestra en las Fig. 4.13 y 4.14 se realizaron las mediciones de volumen de poro, tamaño promedio de poro y área BET del catalizador.

## Isotermas de Adsorción-Desorción (Pellets)

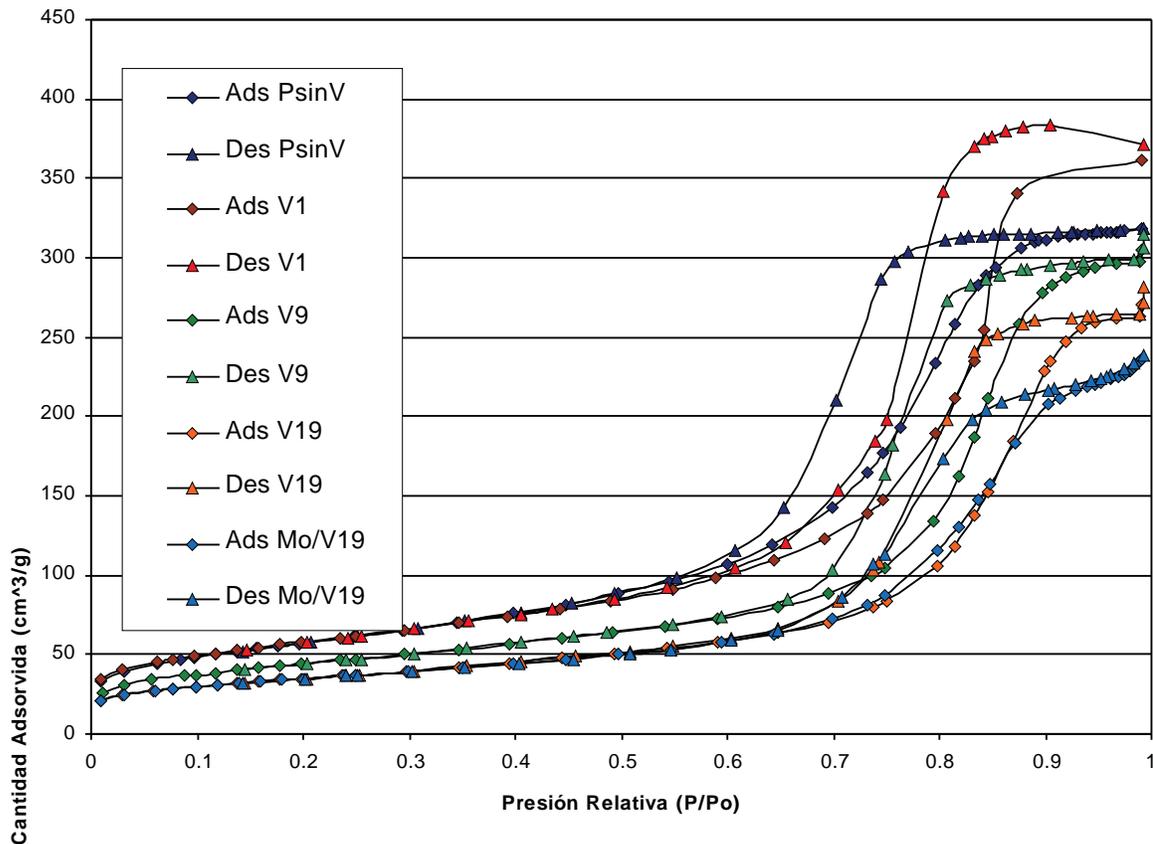
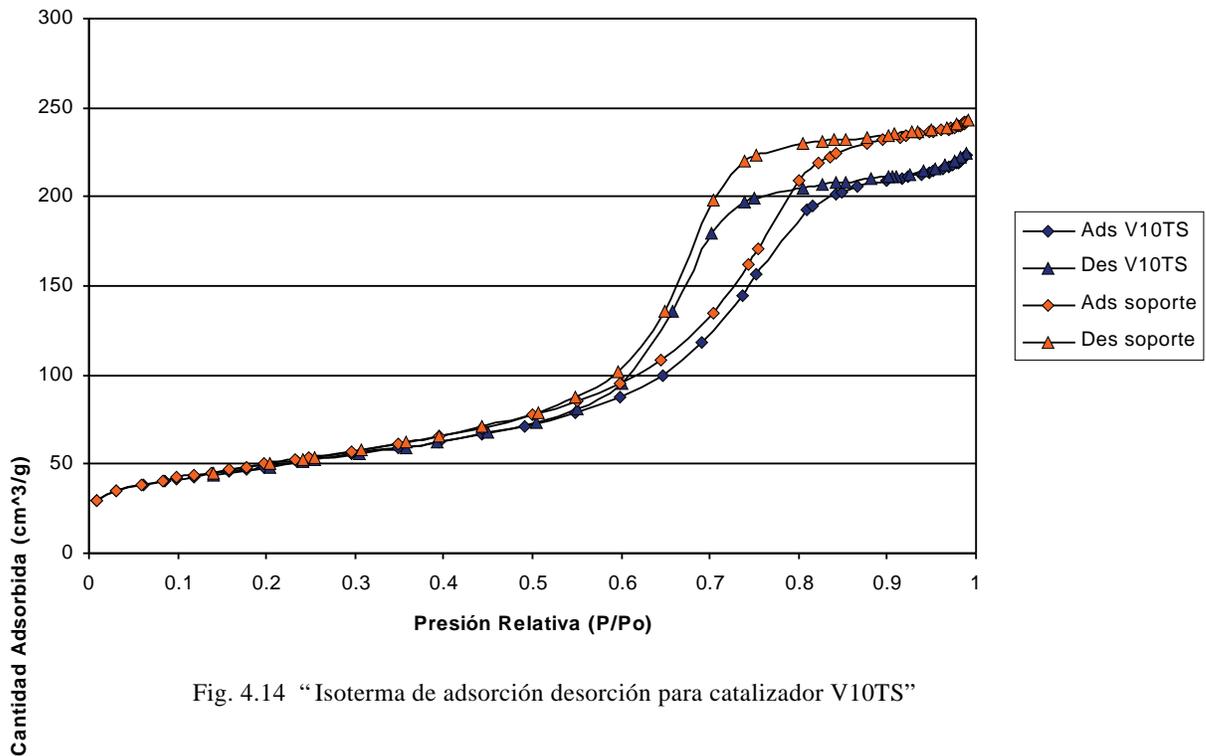


Fig. 4.13 “Isotermas de adsorción-desorción de pellets”

De la Fig 4.13 se puede observar que a menor contenido de fase activa (pentóxido de vanadio), se adsorbe más cantidad de nitrógeno por gramo de la muestra, cuando se incorpora molibdeno se aprecia una disminución de la cantidad adsorbida, esto es explicable pues la incorporación de fases al soporte va tapando en cierta medida los intersticios o huecos presentes en la muestra. Para el caso del catalizador V10TS sucede lo mismo (Fig. 4.14), existe una disminución de la cantidad adsorbida respecto a la que se adsorbía solamente por el soporte.

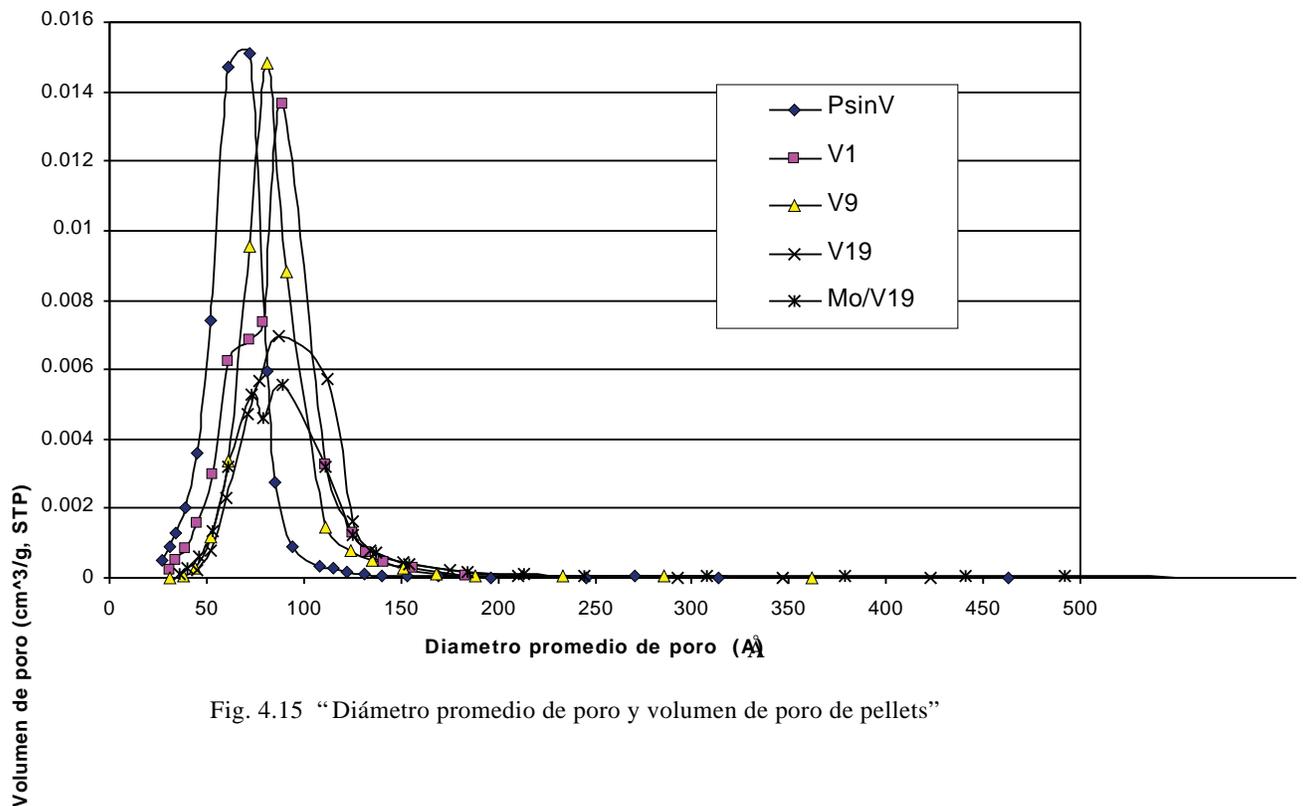
Las isotermas presentadas en las figuras 4.13 y 4.14 son del tipo IV y V (ver anexo), características de materiales mesoporosos.

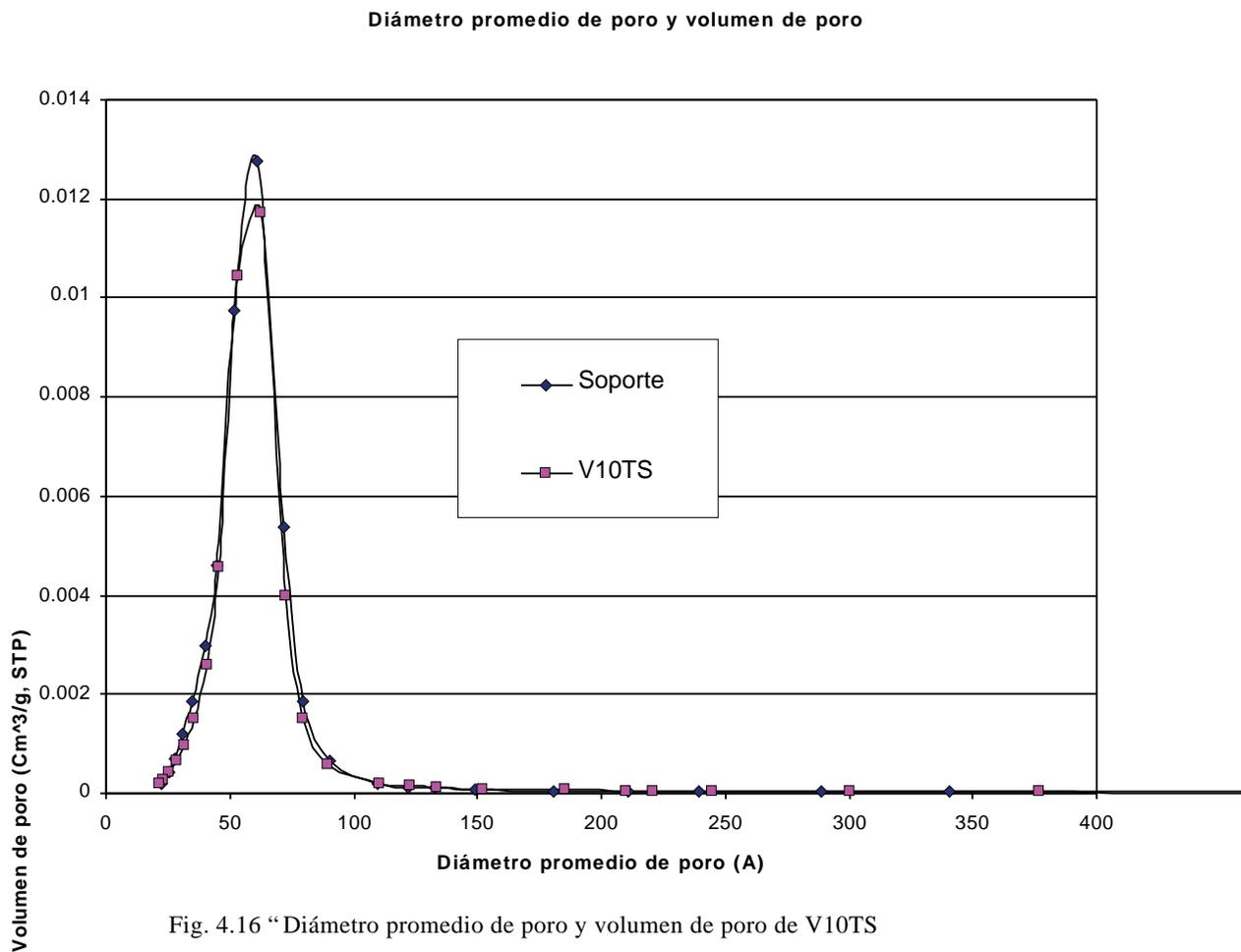
### Isoterma de Adsorción desorción V10TS



Respecto al volumen de poro y tamaño promedio de poro la Fig. 4.14 muestra los resultados para los pellet y la Fig. 4.16 para el catalizador V10TS.

### Diámetro promedio de poro y Volumen de poro





De esta manera en la tabla Tab. 4.3 se muestra las propiedades texturales en resumen.

Tab. 4.3 “Propiedades texturales de los catalizadores”

Catalizador	D prom poro (Å)	Vol de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
Alúmina polvo	61	0.013	181
V10TS	62	0.011	175
PsinV	71	0.015	207
V1	89	0.014	208
V9	81	0.0148	158
V19	89	0.007	126
Mo/V19	89	0.0055	125
C-L-600-EST	85	0.14	99

Con esto se puede observar que a mayor contenido de fase activa el área disminuye (Fig. 4.17), el volumen de poro también y el diámetro promedio de poro aumenta.

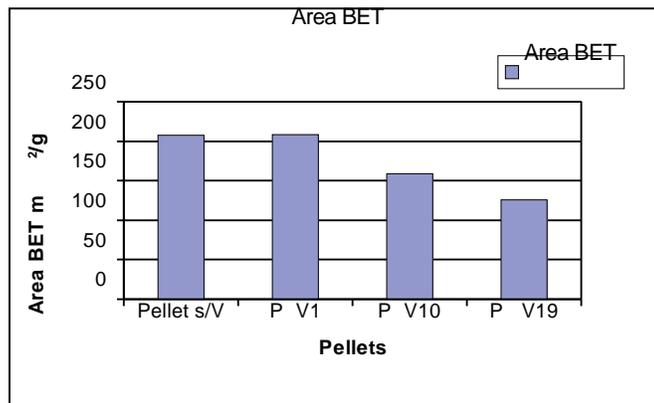


Fig. 4.17 “Efecto de cantidad de fase activa en área BET de pellets”

El aumento en la cantidad de pentóxido de vanadio en pellets origina que el tamaño promedio de poro aumente, esto también explica el por que de la disminución del área, pues un aumento en poros provoca disminución en las paredes microscópicas entre poro y poro.

#### 4.2.- Pruebas de Actividad.

##### 4.2.1.- Empleando ozono como agente oxidante.

En estas pruebas se experimentó con lograr un adecuado contacto entre fases gaseosa (ozono) y líquidas (n-hexadecano y acetonitrilo), por esa razón se fue cambiando de reactor en busca de la mayor producción de sulfonas. Se hicieron 5 pruebas con una mezcla reactiva de n-hexadecano y DBT. El DBT es el compuesto benzotiofénico más reactivo en ODS por lo que si no funcionaba con este compuesto no tenía caso probar con el resto pues son muy caros.

La tabla 4.4 muestra los detalles de cada prueba, se hicieron ciclos hasta donde fue posible, una vez que no se veían aumentos en la producción de sulfonas se dejaban de hacer ciclos.

Tabla. 4.4 “Especificaciones de pruebas con ozono”

PRUEBA	Detalles de la Reacción
A	Se llevó a cabo en reactor enchaquetado a temp. de 60°C (3 ciclos de ozono)
B	Se llevó a cabo dentro de un serpentín de refrigerante a temp. ambiente (2 ciclos de ozono)
C	Se llevó a cabo en un reactor vertical con difusor de alúmina a temp. ambiente (4 ciclos de ozono)
D	Se llevó a cabo en reactor vertical sin difusor de alúmina y a temp. de 60°C
E	Se llevó a cabo en un reactor vertical empacado a temperatura ambiente (5 ciclos de ozono)

Los resultados de remoción total después de los ciclos de cada prueba son mostrados en la Fig. 4.18 y los de producción de sulfona se muestra en la figura Fig. 4.19.

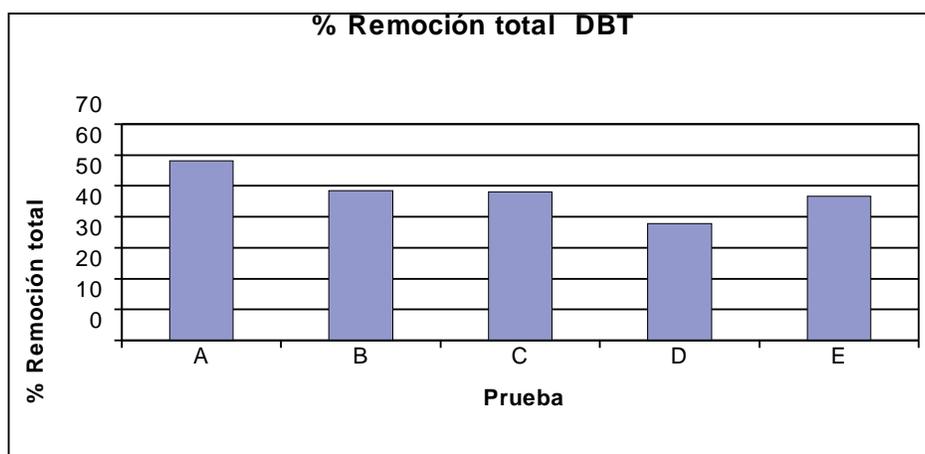


Fig. 4.18 “Remoción total de DBT cono ozono”

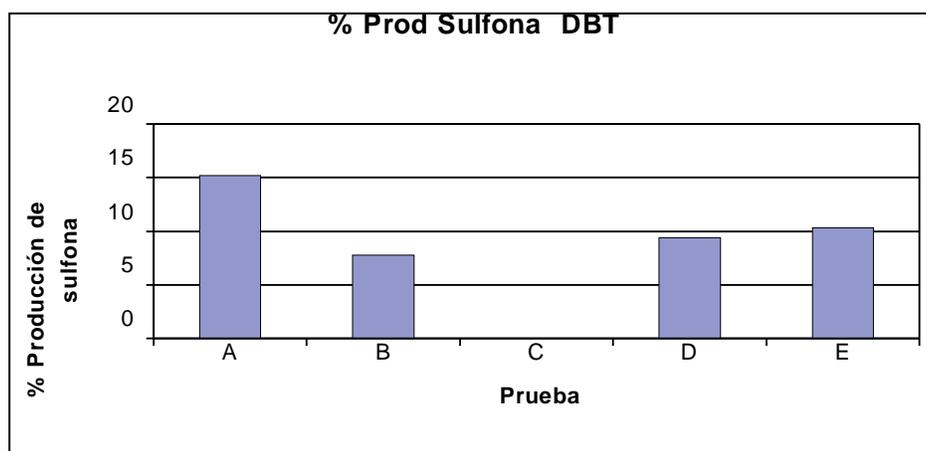


Fig. 4.19 “Producción de DBT sulfona”

El ozono es una alternativa que se puede usar como agente oxidante pues con estas cinco pruebas se ha visto que si es capaz de oxidar el DBT a su sulfona. El sistema

reactivo es muy sensible a cambios en tipo de reactor. Un tiempo de residencia grande, que origine que el contacto entre la fase gaseosa del ozono y las dos fases líquidas (hexadecano y acetonitrilo), nos debe conducir a una mayor producción de sulfona. Por otra parte las remociones logradas no son malas, aunque sin duda son mejores las presentadas por los sistemas en los que se ocupó peróxido de hidrógeno o *terbutil hidropéroxido*. Con estas pruebas se puede ver que se debe ahondar en el estudio de ozono como agente oxidante, pero queda palpable que si es posible usarlo en el proceso de ODS.

#### 4.2.2.- Empleando $H_2O_2$ vs TBHP como agente oxidante.

##### 4.2.2.1.- Pruebas de actividad en un solo ciclo.

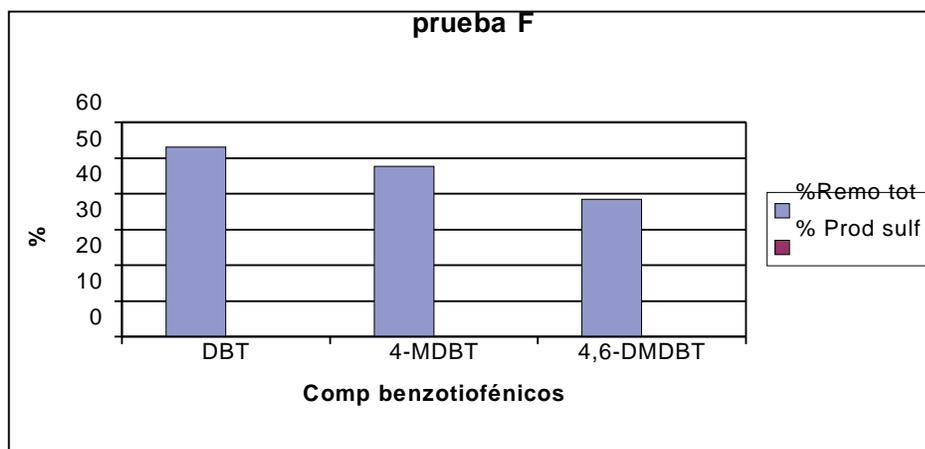
##### 4.2.2.1.1.- Sobre la presencia de agente oxidante, catalizador o ambos.

Esta comparación consta de tres pruebas como se muestra en la tabla 4.5: en la primera solo se lleva a cabo la extracción física, en la segunda se usa agente oxidante sin catalizador y la tercera representa la reacción ODS en presencia de oxidante y catalizador.

Tabla. 4.5 “Efecto de extracción, agente oxidante y catalizador”

Prueba	Agente Oxidante	Catalizador
F	NINGUNO	sin catalizador
G	$H_2O_2$ 1mL/0.5mL adic	sin catalizador
H	$H_2O_2$ 1mL/0.5mL adic	0.1g V10TS

Los resultados de remoción se presentan en la Fig. 4.20 (A-C)



A)

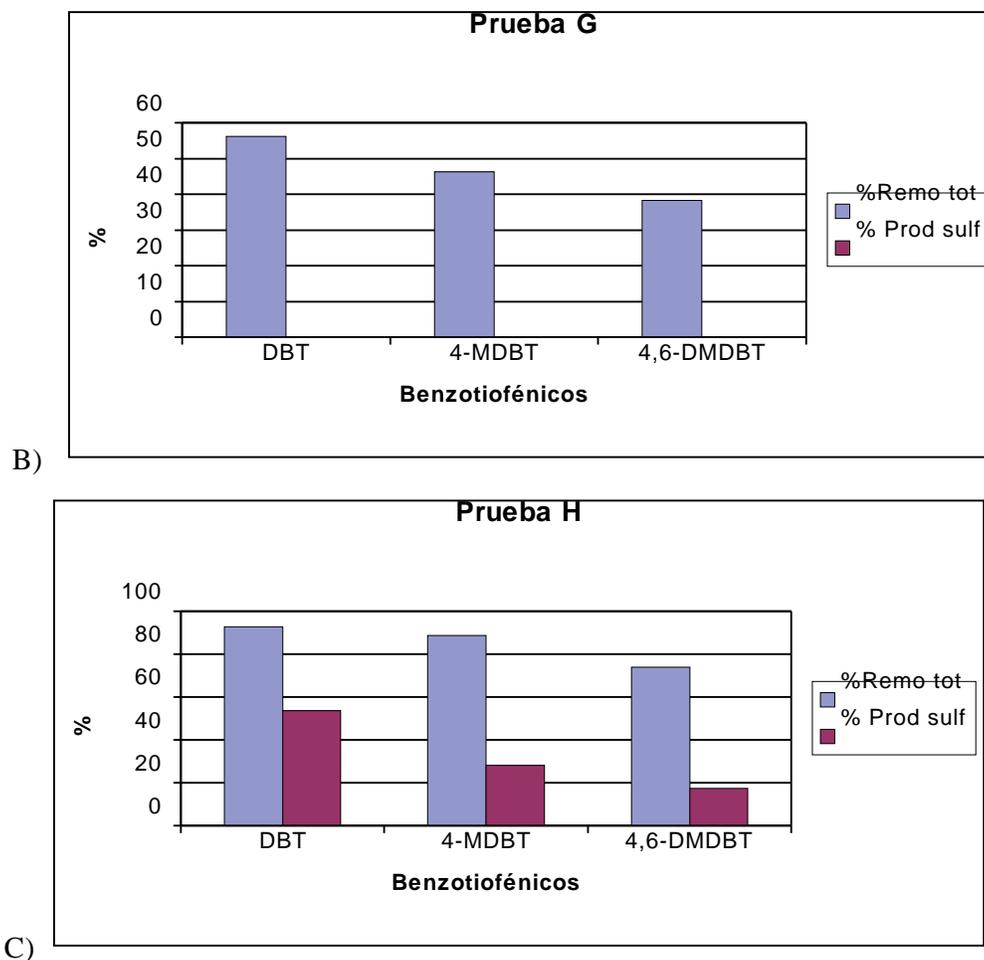


Fig. 4.20 (A-C) “Remoción total y producción de sulfonas, A) sin agente oxidante y sin catalizador, B) empleando agente oxidante y sin catalizador, C) agente oxidante y catalizador”

En las pruebas F y G es determinante la falta de catalizadores para que se produzcan sulfonas y sólo se aprecia el fenómeno de extracción.

En la prueba F, se obtiene una mayor remoción que la G, esto puede deberse por la inhibición que produzca la presencia de agua, debida a la descomposición del peróxido de hidrógeno.

#### 4.2.2.1.2.- Sobre la relación O/S empleada en la reacción.

Las pruebas a comparar son las siguientes (Tab. 4.6).

Tab.4.6 “Variación de la relación molar O/S”

Prueba	Agente Oxidante	Catalizador	O/S
H	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1mL/0.5mL adic	0.1g V10TS	14
I	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.4mL/0.2mL adic	0.1g V10TS	5

Los resultados de la prueba I se muestran en la Fig. 4.20 pues los de la prueba H ya fueron expuestos en la Fig. 4.20 C.

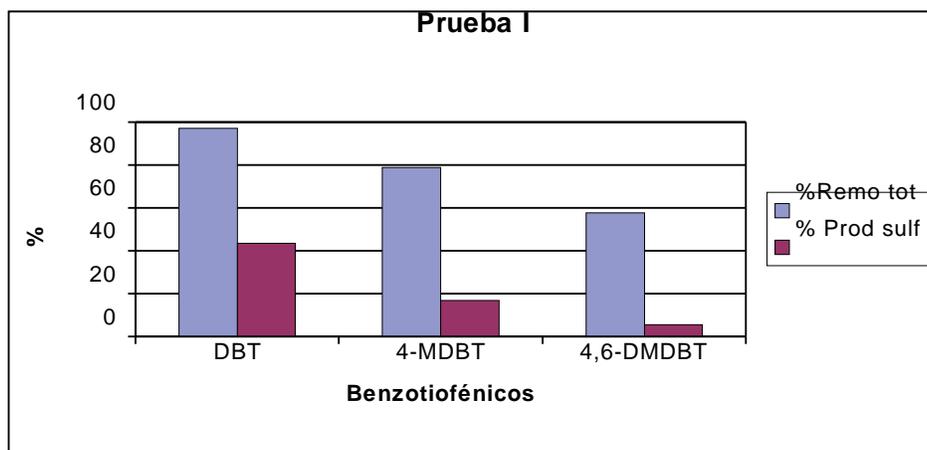


Fig. 4.21 “Resultados pruebas I (O/S = 5)”

A mayor cantidad de agente oxidante (prueba H, Fig. 4.19 C; O/S=14) se obtienen mejores valores de producción de sulfonas, esto indica que una mayor relación oxígeno/azufre favorece la reacción. Sin embargo ha sido reportado que un exceso de agente oxidante  $H_2O_2$ , nos produce agua que puede actuar como inhibidor de la reacción.

Cuando hablamos comparativamente de la remoción entre estas dos pruebas, también resulta ser mas ventajoso una cantidad mayor de peróxido de hidrógeno ya que presenta mayores remociones totales a excepción del DBT, en el que al usar menos cantidad del agente oxidante se obtienen 5 puntos porcentuales mas que cuando se uso mayor cantidad del agente en la prueba H.

#### 4.2.2.1.3.- Sobre la capacidad oxidativa $H_2O_2$ vs TBHP.

Las pruebas a comparar son las siguientes (Tab. 4.7).

Tab.4.7 “Pruebas para capacidad oxidativa de  $H_2O_2$  vs TBHP”

Prueba	Agente Oxidante	Catalizador	O/S
I	$H_2O_2$ 0.4mL/0.2mL adic	0.1g V10TS	5
J	TBHP 0.56mL/0.28mL adic	0.1g V10TS	5

Los resultados de remoción total y producción de sulfonas para la prueba J se muestran en la Fig. 4.22, la prueba I ya fue expuesta en la Fig. 4.21. En la Fig. 4.23 (A y B) se muestran los patrones de descomposición del agua oxigenada de ambas pruebas involucradas.

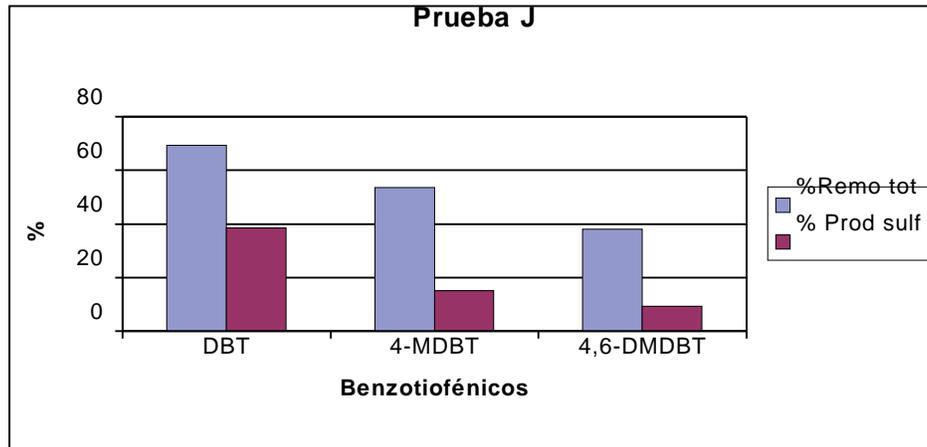
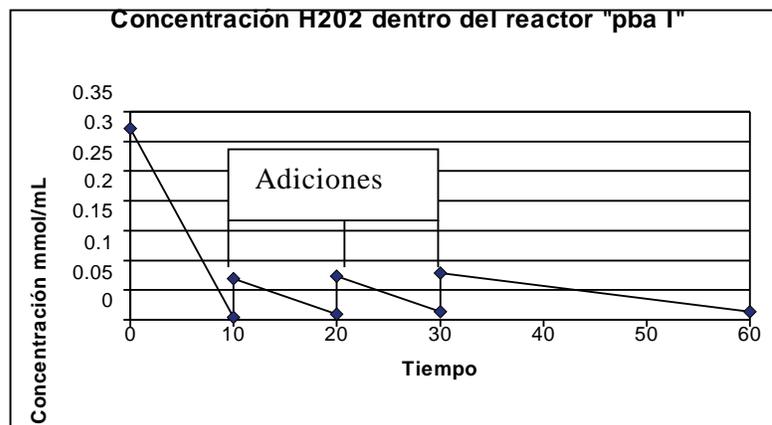
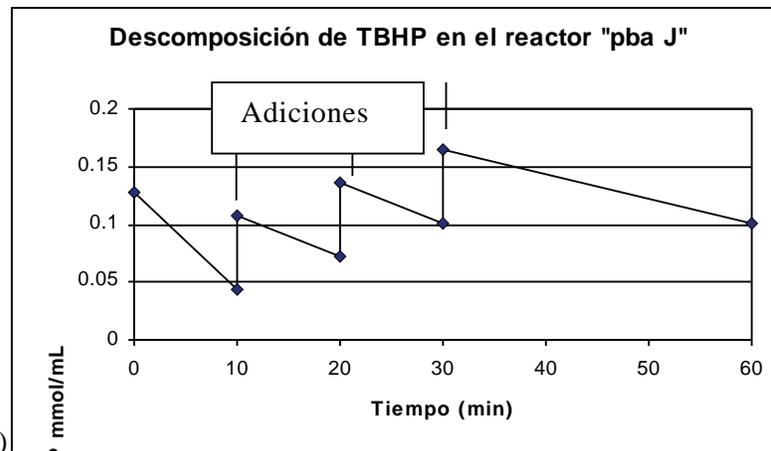


Fig. 4.22 “Capacidad oxidativa de TBHP en prueba J”



A)



B)

Fig. 4.23 (A y B) “Patrones de descomposición de los agentes oxidantes”

Conc TBHP

El  $H_2O_2$  como agente oxidante en presencia de catalizador sintetizado por dispersión térmica es mejor. Oxida los compuestos benzotiofénicos a sulfonas en mayor medida para el caso de DBT y 4-MDBT. Para el caso de 4,6-DMBDT resulta ser mejor oxidante TBHP de casi el doble aunque cabe señalar que los valores de producción de sulfonas, de cualquier manera son bajos. En la Fig. 4.23 (A y B) se puede observar que el peróxido de hidrógeno siempre se está descomponiendo mientras que el TBHP poco a poco se va acumulando, de manera general esto siempre estuvo sucediendo, el TBHP es menos reactivo. No se presentaron los patrones de las demás pruebas pues la tendencia es la misma.

Respecto a remoción total, el peróxido es mejor pues con él se obtienen mejores valores incluso en caso del DBT se puede remover un 97% mientras que con TBHP la remoción del DBT es de 70% aproximadamente.

#### 4.2.2.2.- Pruebas de actividad en varios ciclos.

##### 4.2.2.2.1.- Sobre la resistencia mecánica y el contacto de pellets en la solución.

Las pruebas a comparar son las siguientes (Tab. 4.8).

Tab.4.8 “Resistencia mecánica y contacto en la solución”

<i>Prueba</i>	<i>Agente Oxidante</i>	<i>Catalizador</i>
<i>K</i>	<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1mL/0.5mL adic</i>	<i>V19 m=0.093g</i>
<i>L</i>	<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1mL/0.5mL adic</i>	<i>V19 m=0.098g</i>

La prueba K comprende dos ciclos, pero iniciando el segundo el pellet sufrió fractura, en la prueba L se mantuvieron los 4 ciclos con el pellet íntegro.

Los resultados producción de sulfonas se muestran en la Fig. 4.24 (A y B) y los de remoción total en la Fig. 4.24 (A y B).

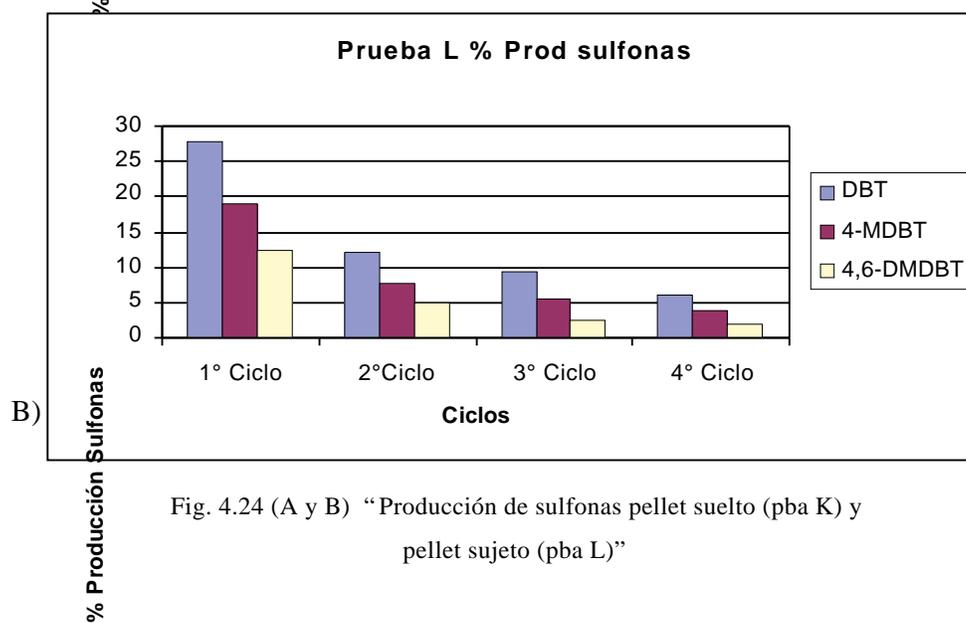
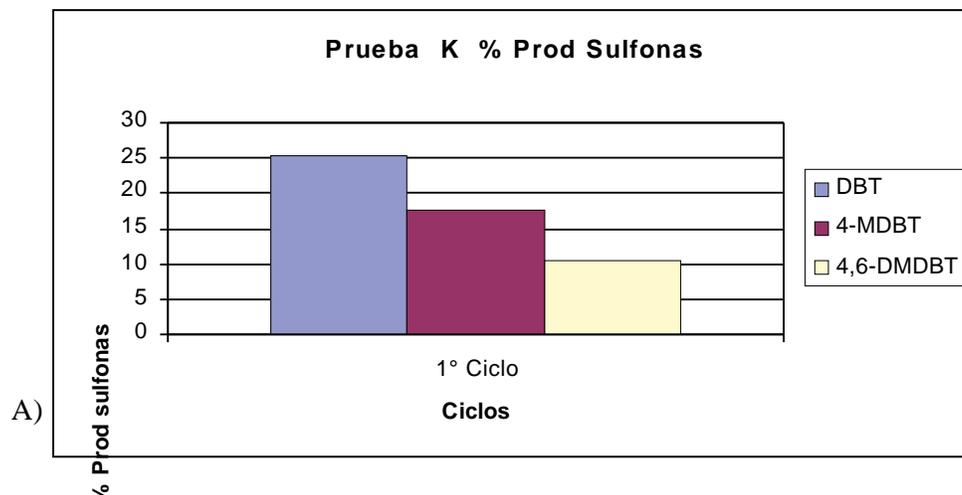
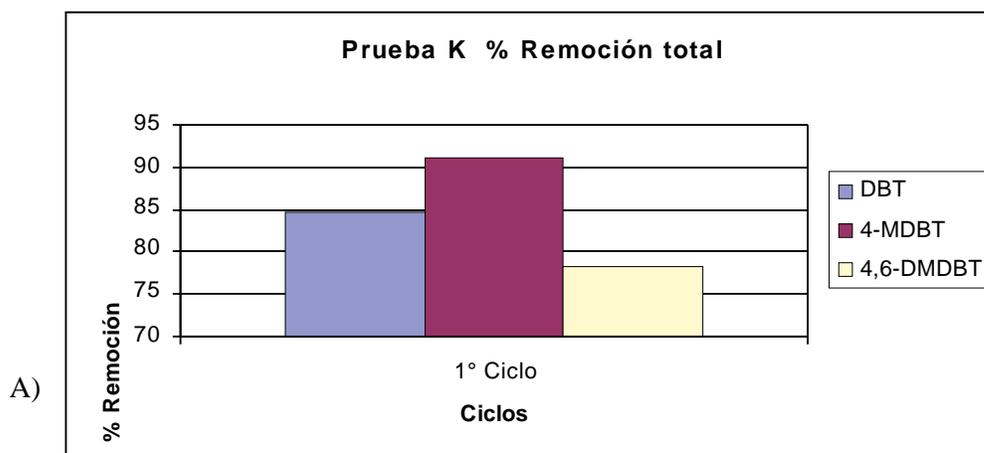


Fig. 4.24 (A y B) "Producción de sulfonas pellet suelto (pba K) y pellet sujeto (pba L)"



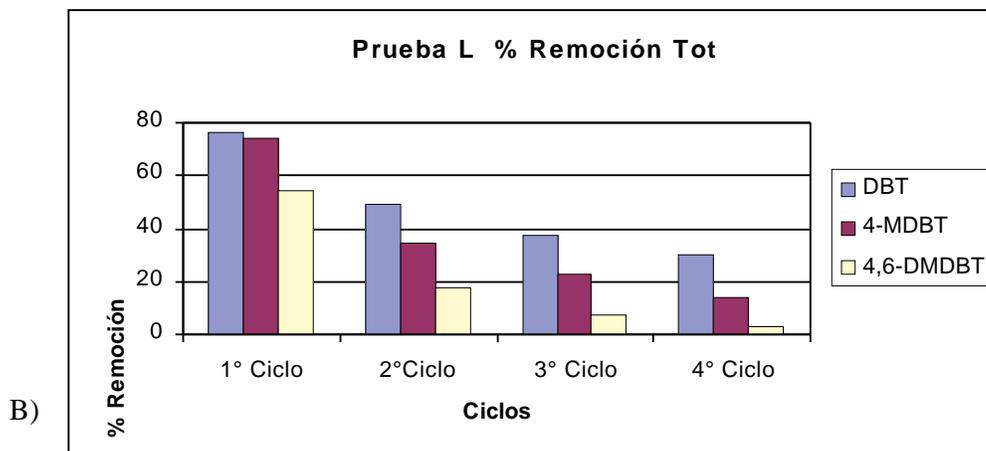


Fig. 4.25 (A y B) “Remoción total de benzotiofénicos, pellet suelto (pba K) y pellet sujeto (pba L)”

Mecánicamente el pellet sólo soporta un ciclo reactivo si se deja suelto, ya que los continuos golpes de la mosca de agitación van debilitándolo y fracturándolo. En la prueba L se sujetó el pellet al termómetro y de esta manera se pudieron lograr los cuatro ciclos con el pellet íntegro.

En cuanto a la actividad de las dos pruebas, es importante notar que no hay un efecto palpable en dejar fijo el pellet en una zona del reactor y/o dejarlo suelto, de los datos del primer ciclo de producción de sulfonas se puede ver que son estos muy similares. Esto también da muestra que la agitación se esta llevando a cabo adecuadamente teniendo homogeneidad en todo el reactor.

#### 4.2.2.2.2.- Sobre la capacidad oxidativa de $H_2O_2$ vs TBHP

Las pruebas a comparar son las siguientes (Tab. 4.9).

Tab.4.9 “Capacidad oxidativa con V19 ”

Prueba	Agente Oxidante	Catalizador	O/S
L	$H_2O_2$ 1mL/0.5mL adic	0.1g V10TS	14
M	TBHP 1.4mL/0.7mL adic	0.1g V10TS	14

Los resultados producción de sulfonas se muestran en la Fig. 4.26 y los de remoción total en la Fig. 4.27 para la prueba M pues los resultados de la prueba L ya se presentaron en la Fig. 4.24 B y 4.25 B.

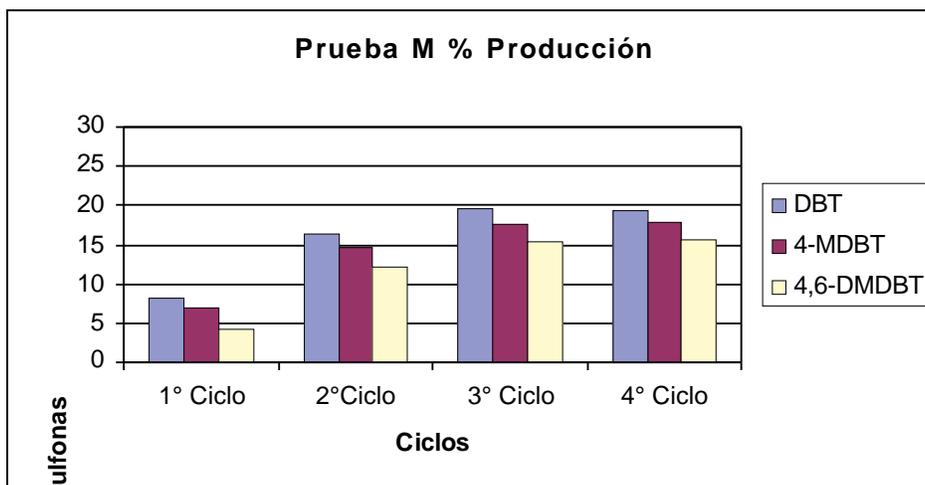


Fig. 4.26 “Producción de sulfonas, con TBHP y V19 (4 ciclos)”

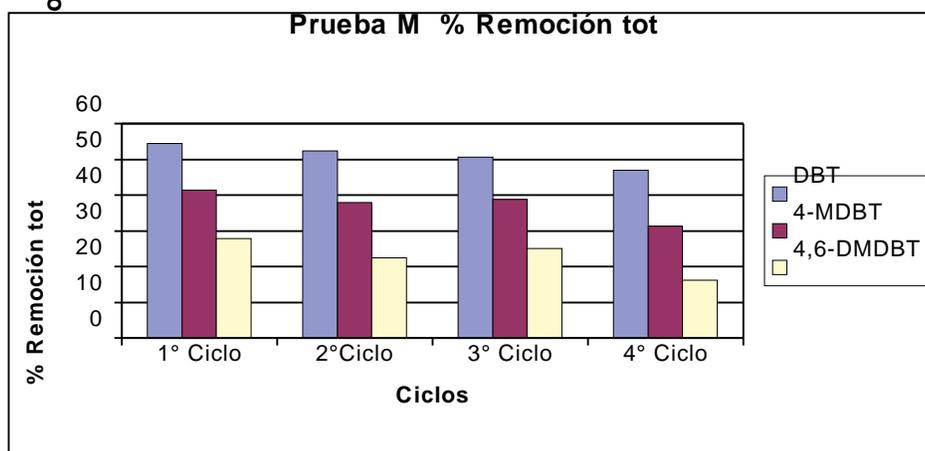


Fig. 4.27 “Remoción total de benzotiofenicos con TBHO y V19 (4 ciclos)”

Usando  $H_2O_2$  como agente oxidante (ver prueba L), sólo en el primer ciclo se obtiene mayor producción de sulfonas y remoción total de compuestos benzotiofenicos. Sin embargo, al reutilizar pellets y hacer mas ciclos reactivos resulta interesante ver que con TBHP se obtiene mayor producción de sulfonas y remoción total, mientras que con el peróxido de hidrógeno el efecto es el opuesto, es decir mientras se hacen más ciclos decae la producción de sulfonas y la remoción total.

4.2.2.2.3.- Sobre la actividad catalítica variando el contenido de fase activa presente en pellets.

Las pruebas a comparar son las siguientes (Tab. 4.10).

Tab.4.10 “Variación de la fase activa de pellets”

Prueba	Agente Oxidante	Catalizador ocupado
Ñ	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1mL/0.5mL adic	PsinV m=0.095g
N	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1mL/0.5mL adic	V1 m=0.098g
R	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1mL/0.5mL adic	V10 m=0.104g
L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1mL/0.5mL adic	V19 m=0.098g

Los resultados producción de sulfonas se muestran en la Fig. 4.28 y los de remoción total en la Fig. 4.29. En todas estas pruebas se realizaron 4 ciclos a excepción de la prueba Ñ, en la que solo se hicieron 3.

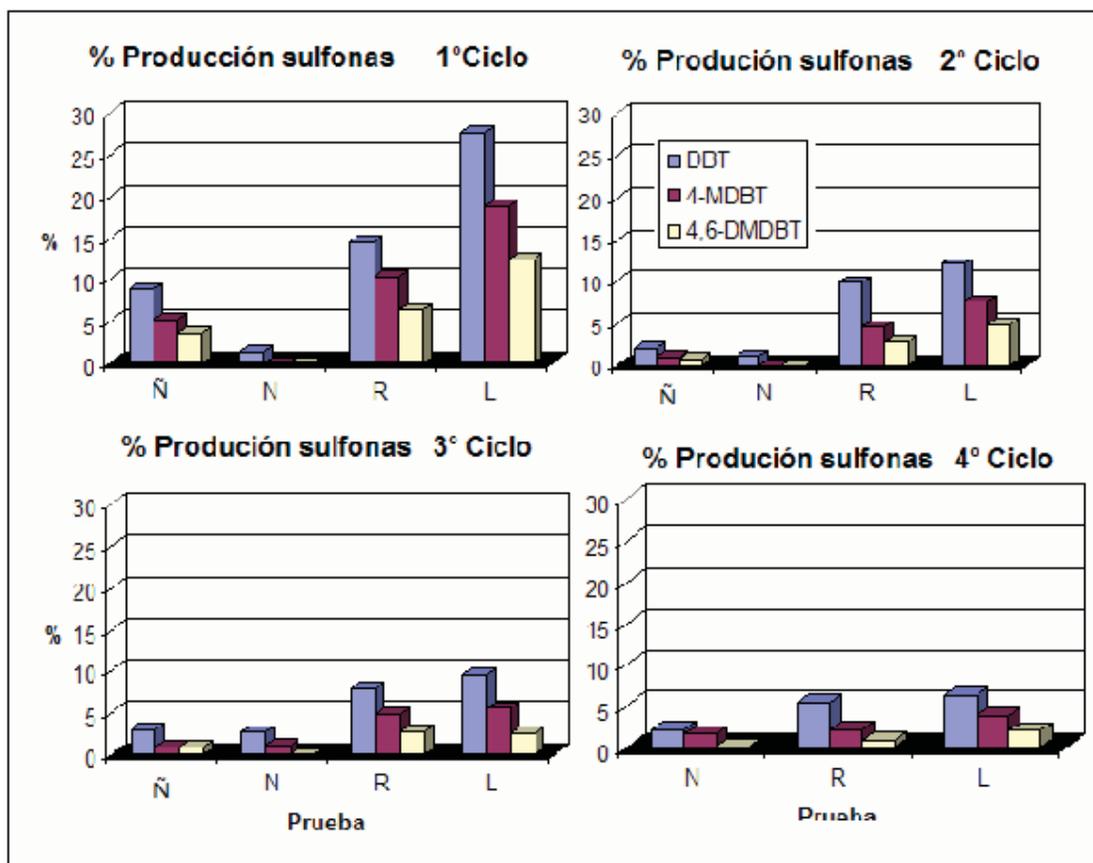


Fig. 4.28 “Producción de sulfonas variando cantidad de fase activa presente en pellets (varios ciclos)”

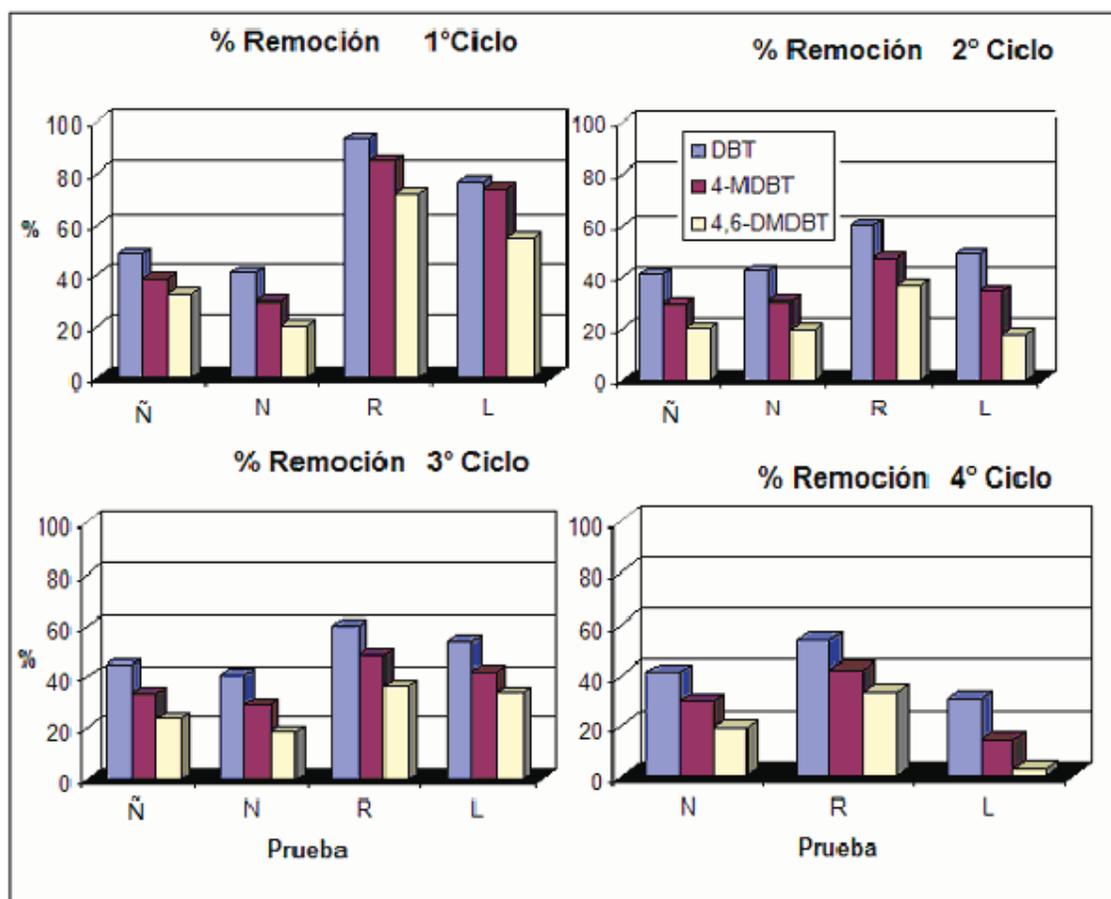


Fig. 4.29 “Remoción total de benzotiofénicos variando la cantidad de fase activa presente en pellets (varios ciclos)”

En todas las pruebas se observa que la producción de sulfonas cae conforme se hacen los ciclos, efecto ya analizado cuando se usa  $H_2O_2$  como agente oxidante, así como se aprecia que a mayor contenido de pentóxido de vanadio presente en el pellet se obtiene mayor producción de las sulfonas. La remoción total de compuestos benzotiofénicos también aumenta con la cantidad de pentóxido de vanadio presente.

Un aspecto curioso es notar que el pellet V1 que posee 1% en vanadio es menos activo que el mismo pellet sin vanadio, una explicación es que la alúmina en si ya presenta actividad y al incorporarse una baja cantidad de pentóxido de vanadio éste cubre sus centros activos con especies de vanadio menos activos. En la caracterización de catalizadores por XRD se encontró que en este catalizador no existía pentóxido de vanadio pero por SEM se ve que si hay presencia de vanadio y por ende pentóxido de vanadio, puede ser que el pentóxido de vanadio presente en V1 solo está en fase amorfa y no cristalina.

4.2.2.2.4.- Sobre la adición de Mo al catalizador de pentóxido de vanadio V19 empleando  $H_2O_2$  como agente oxidante.

Las pruebas a comparar son las siguientes (Tab. 4.11).

Tab.4.11 “Incorporación de Mo empleando peróxido de hidrógeno”

Prueba	Agente Oxidante	Catalizador ocupado
L	$H_2O_2$ 1mL/0.5mL adic	V19 $m=0.098g$
O	$H_2O_2$ 1mL/0.5mL adic	Mo/V19 $m=0.1035g$

Los resultados producción de sulfonas se muestran en la Fig. 4.30 y los de remoción total en la Fig. 4.31 para la prueba O pues los resultados de la prueba L ya fueron expuestos en las Fig. 4.24 B y 4.25 B.

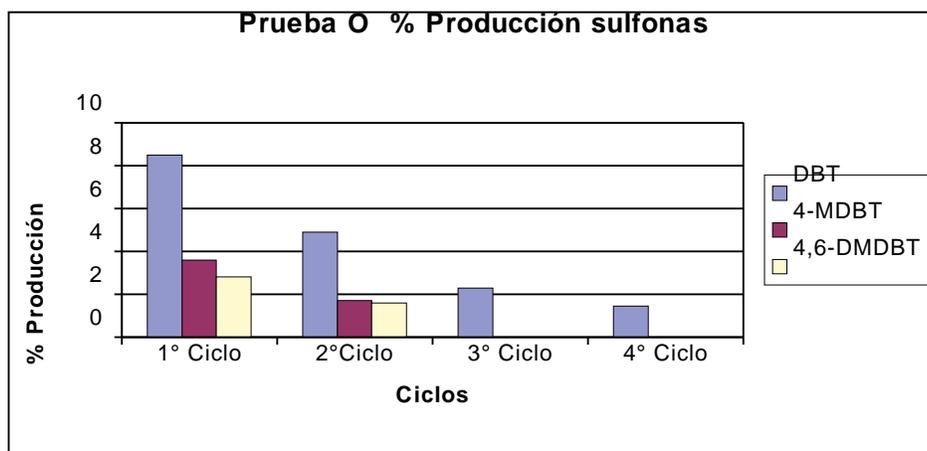


Fig. 4.30 “Producción de sulfonas después de la incorporación de molibdeno a V19 empleando  $H_2O_2$ ”

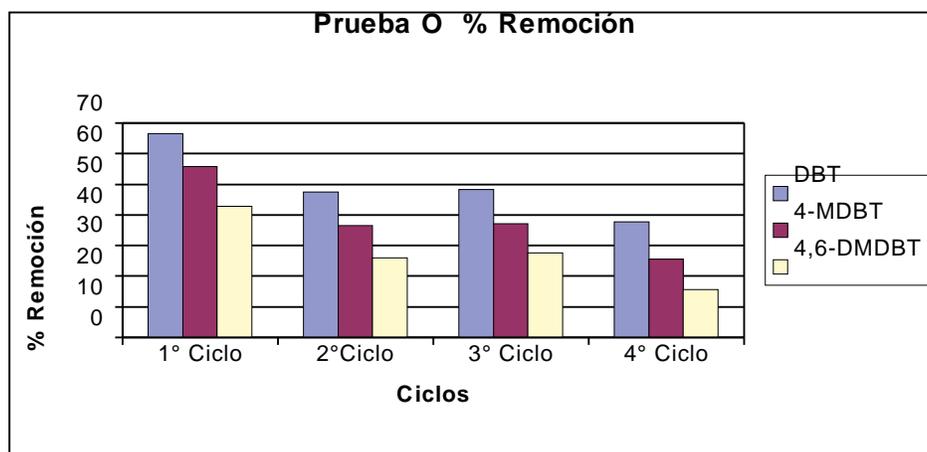


Fig. 4.31 “Remoción total de benzotiofénicos después de la incorporación de molibdeno empleando  $H_2O_2$ ”

La adición de Mo al pellet V19 no ayuda en cuanto a la producción de sulfonas, respecto a la remoción no se presenta un cambio significativo aunque con el pellet V19 hay mayor remoción que con Mo/V19, de esta manera adicionar Mo a V19 no ayuda cuando se emplea  $H_2O_2$  como agente oxidante, además de que al emplear este agente oxidante se presenta el efecto ya observado de disminuir la producción de sulfonas y remoción total de benzotiofénicos conforme se hacen ciclos.

4.2.2.2.5.- *Sobre la adición de Mo al catalizador de pentóxido de vanadio V19 empleando TBHP como agente oxidante.*

Las pruebas a comparar son las siguientes (Tab. 4.12).

Tab.4.12 “Incorporación de Mo empleando TBHP”

Prueba	Agente Oxidante	Catalizador ocupado
P	TBHP 1.4mL/0.7mL adic	Mo/V19 m=0.1175g
M	TBHP 1.4mL/0.7mL adic	V19 m=0.1102g

Los resultados producción de sulfonas se muestran en la Fig. 4.32 y los de remoción total en la Fig. 4.33 para la prueba P. Los resultados de la figura M ya fueron presentados en las Fig. 4.26 y 4.27.

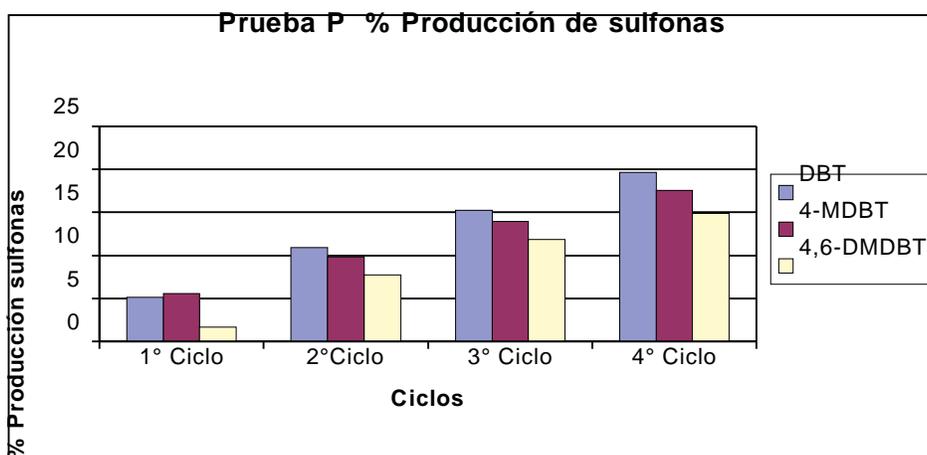


Fig. 4.32 “Producción de sulfonas, después de la incorporación de molibdeno a V19 empleando TBHP”

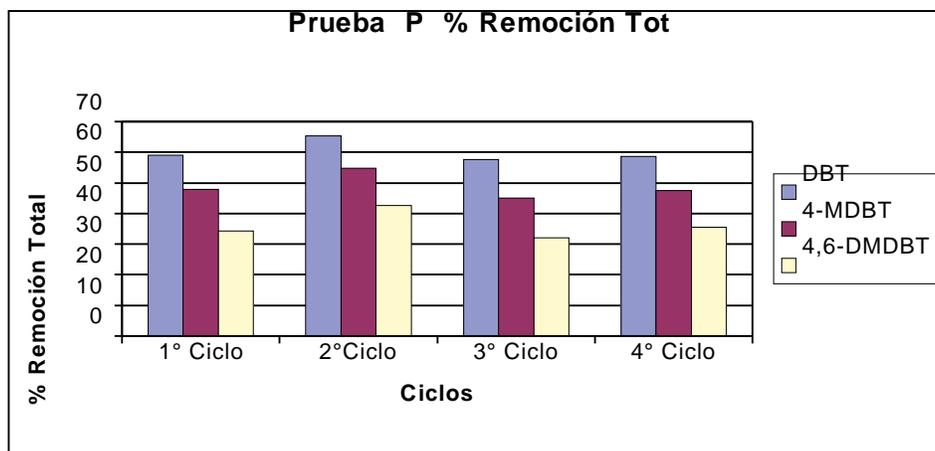


Fig. 4.33 “Remoción total de benzotiofénicos, después de la incorporación de molibdeno empleando TBHP”

Esta comparación también demuestra que en catalizadores bimetalicos, el TBHP tiene más ventajas que el  $H_2O_2$ . El molibdeno estabiliza la producción de sulfonas conforme se aumentan los ciclos y además mejora la remoción total de compuestos benzotiofénicos cuando se emplea TBHP.

#### 4.2.2.2.6.- Sobre la capacidad oxidativa de $H_2O_2$ vs TBHP empleando Mo/V19.

Como ya se comentó existen diferencias importantes con el agente oxidante usado ( $H_2O_2$  o TBHP), siendo contrarios los efectos que se producen en la producción de sulfonas y en la remoción total. Aunque ya fueron expuestas las gráficas de las pruebas respectivas, aquí se exponen juntas para analizar lo que sucede.

Las pruebas a comparar son las siguientes (Tab. 4.13).

Tab.4.13 “Capacidad oxidativa de  $H_2O_2$  vs TBHP empleando Mo/V19”

Prueba	Agente Oxidante	Catalizador	O/S
O	$H_2O_2$ 1mL/0.5mL adic	Mo/V19 m=0.1035g	14
P	TBHP 1.4mL/0.7mL adic	Mo/V19 m=0.1175g	14

Los resultados producción de sulfonas se muestran en la Fig. 4.34 y los de remoción total en la Fig. 4.35.

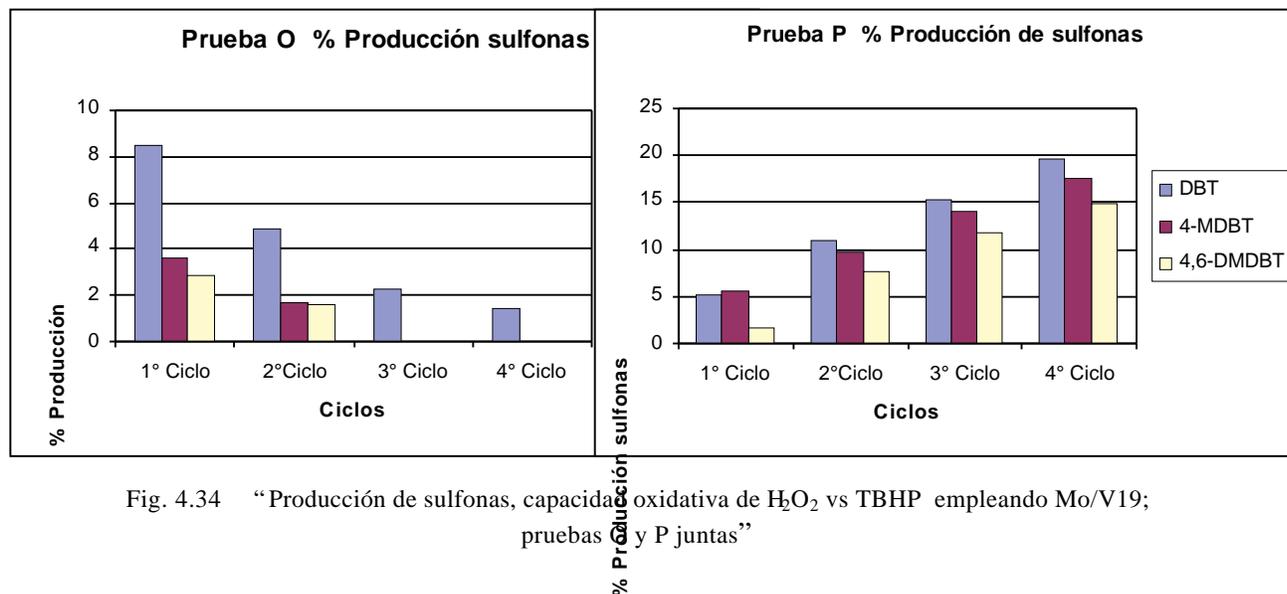


Fig. 4.34 “Producción de sulfonas, capacidad oxidativa de  $H_2O_2$  vs TBHP empleando Mo/V19; pruebas O y P juntas”

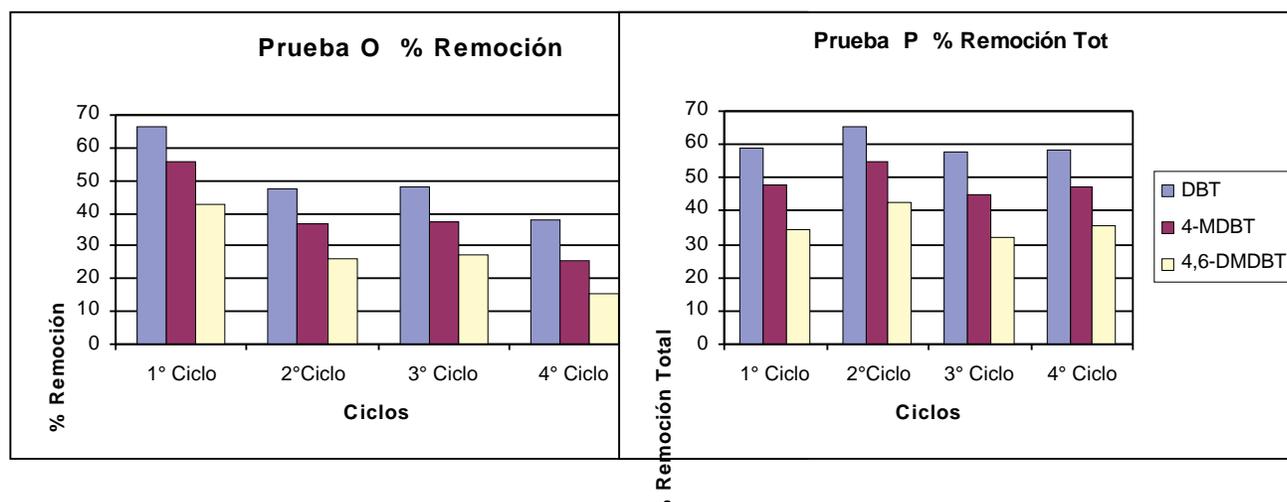


Fig. 4.35 “Remoción total de benzotiofénicos, capacidad oxidativa de  $H_2O_2$  vs TBHP empleando Mo/V19; pruebas O ( $H_2O_2$ ) y P (TBHP) juntas”

Con peróxido de hidrógeno como oxidante va disminuyendo la producción de sulfonas conforme se hacen los ciclos, efecto contrario si se usa el TBHP. En la remoción sucede lo mismo con el peróxido, mientras que con TBHP es casi constante la remoción total. Con esto se ve que el conjunto agente oxidante-catalizador más adecuado para un proceso continuo es el TBHP empleando Mo/V19.

En las figuras 4.36 y 4.37 se muestran los cromatogramas (Cromatógrafo FID) de la fase acetonitrilo para las pruebas O y P con los diferentes agentes oxidantes para el catalizador Mo/V19.

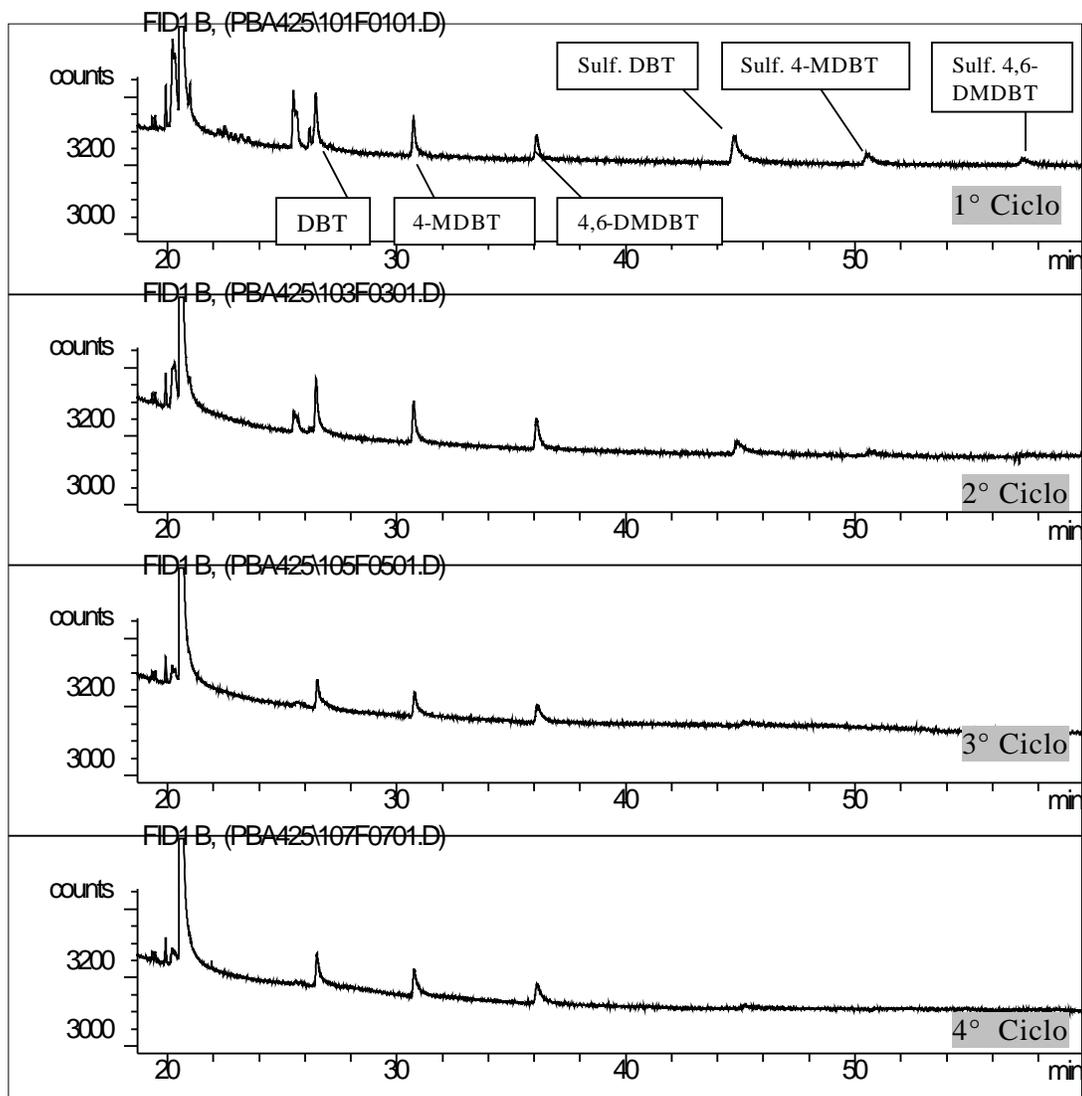


Fig. 4.36 “Cromatogramas (FID) de los ciclos 1-4, fase acetonitrilo, empleando  $H_2O_2$  y Mo/V19 con diesel modelo”

En la Fig. 4.36 se aprecia visiblemente la disminución de los picos característicos de los compuestos benzotiofénicos y de sus correspondientes sulfonas. Se puede ver que en los ciclos 3 y 4 ya no existe producción de sulfonas. Esto nos muestra que con el peróxido de hidrógeno el catalizador sufre una desactivación conforme se van efectuando los ciclos.

En la figura 4.37 las áreas de los picos característicos tanto de benzotiofénicos como de las sulfonas van en aumento al paso de los ciclos reactivos.

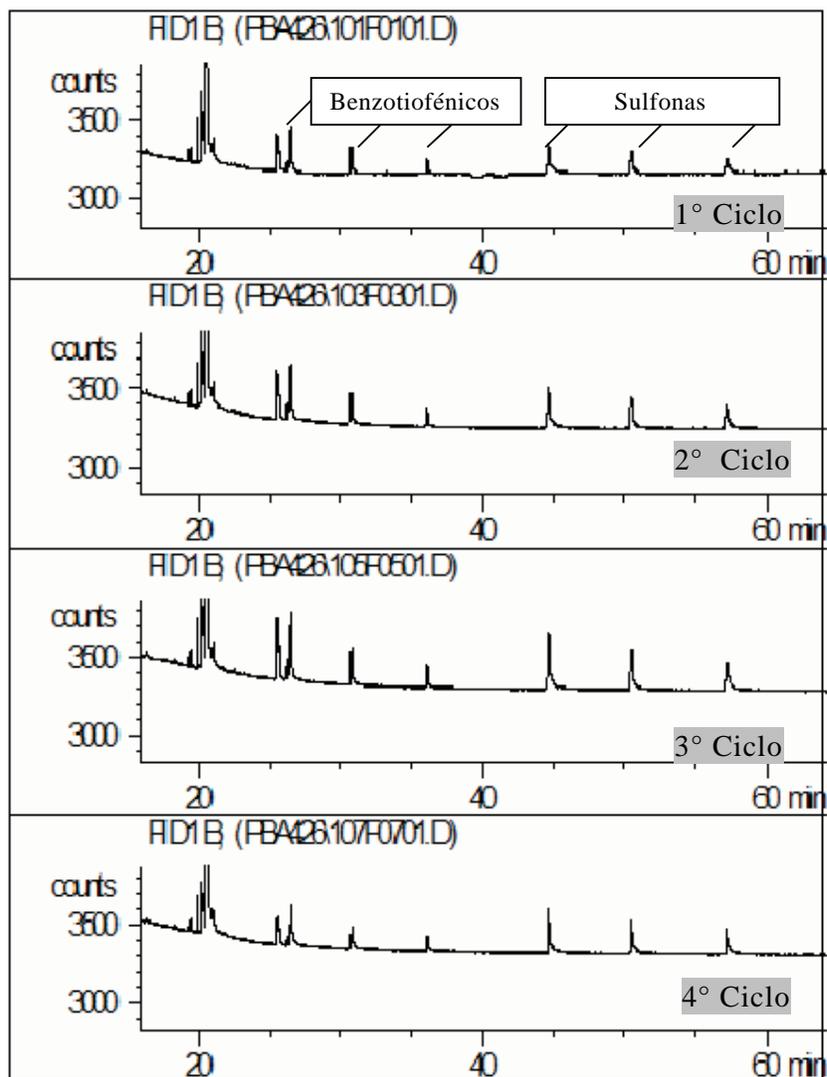


Fig. 4.37 “Cromatogramas (FID) de los ciclos 1-4, fase acetonitrilo, empleando TBHP y Mo/V19 con diesel modelo”

Es claro como los picos característicos de los compuestos benzotiofénicos no disminuyen al paso de los ciclos como sí sucedió cuando se empleó  $H_2O_2$ . Respecto a la producción de la sulfona correspondiente, al paso de los ciclos se ve un aumento de tamaño en los picos de dichos compuestos.

Con la presentación de los cromatogramas se enfatiza en la diferencia que produce cada agente oxidando sobre el catalizador, desactivando al paso de los ciclos (empleando  $H_2O_2$ ) o activando al paso de los ciclos (empleando TBHP).

Como complemento, se sintetizó un pellet con orden inverso de impregnación de Mo/V19, es decir primero la impregnación de molibdeno y después la de vanadio (V/Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Las pruebas a comparar son las siguientes (Tab. 4.14).

Tab.4.14 “Comparación sobre el orden de impregnación en catalizadores bimetálicos”

Prueba	Agente Oxidante	Catalizador
Q	TBHP 1.4mL/0.7mL adic	V/Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$ m=0.0877g
P	TBHP 1.4mL/0.7mL adic	Mo/V19 m=0.1175g

Aunque no se tiene la certeza de los porcentajes de vanadio y molibdeno presentes en cada uno de los catalizadores, se sintetizaron empleando las mismas concentraciones de las soluciones a los mismos tiempos de impregnación, por lo que la composición de los catalizadores debe ser similar.

Los resultados de producción de sulfonas y remoción total son presentados en las Fig. 4.38 y 4.39 para la prueba Q ya que los de la prueba P ya han sido expuestos en la Fig. 4.32 y 4.33.

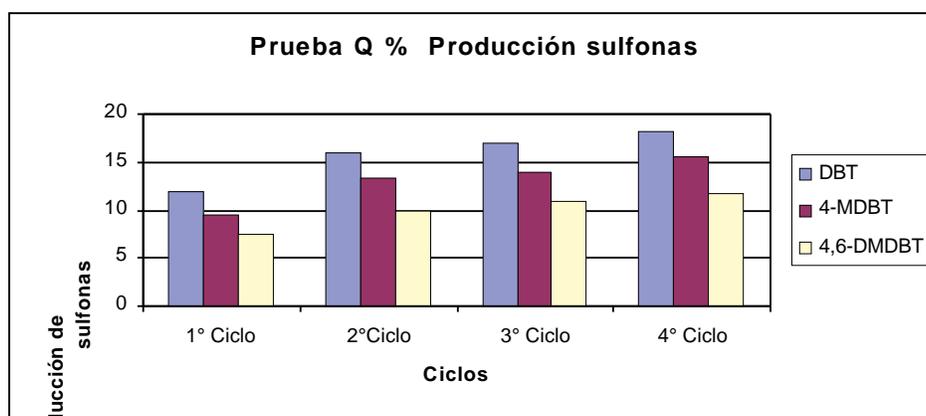


Fig. 4.38 “Producción de sulfonas, prueba Q; catalizador V/Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$  con TBHP”

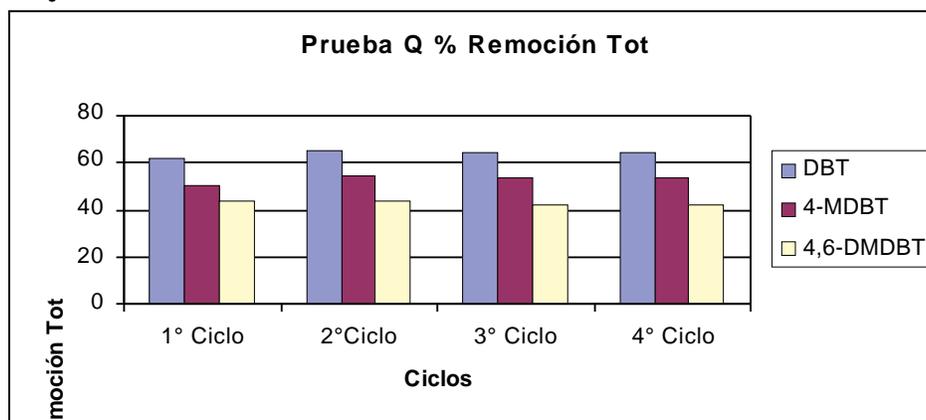


Fig. 4.39 “Remoción total de benzotiofénicos, prueba Q; catalizador V/Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$  con TBHP”

De la prueba Q se puede observar que se mantiene la misma tendencia que en la prueba P. El efecto del orden de las impregnaciones de V y Mo no influye cualitativamente los resultados. Sin embargo algo que es de llamar la atención para la prueba Q, es que la remoción total de compuestos benzotiofénicos es muy estable y hasta cierto punto se puede considerar constante, ya que sólo varía de 1 a 2% para cada compuesto. Esto nos indica que hacer la impregnación de molibdeno primero y la de vanadio después estabiliza aún más el catalizador para un proceso de ODS. Respecto a los valores de producción de sulfonas, existe mayor producción con el catalizador V/Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que con Mo/V19 para los ciclos a excepción del cuarto, pero cabe recordar que no se tiene con certeza la cantidad de V y Mo y se supone que son muy similares por el hecho de haber sido preparados con el mismo proceso y concentración de soluciones.

Los cromatogramas de la prueba Q para ambas fases se muestran en las figuras 4.40 y 4.41.

En la Fig. 4.40 se muestran los cromatogramas de la mezcla reactiva o diesel modelo y el de los ciclos 1-4.

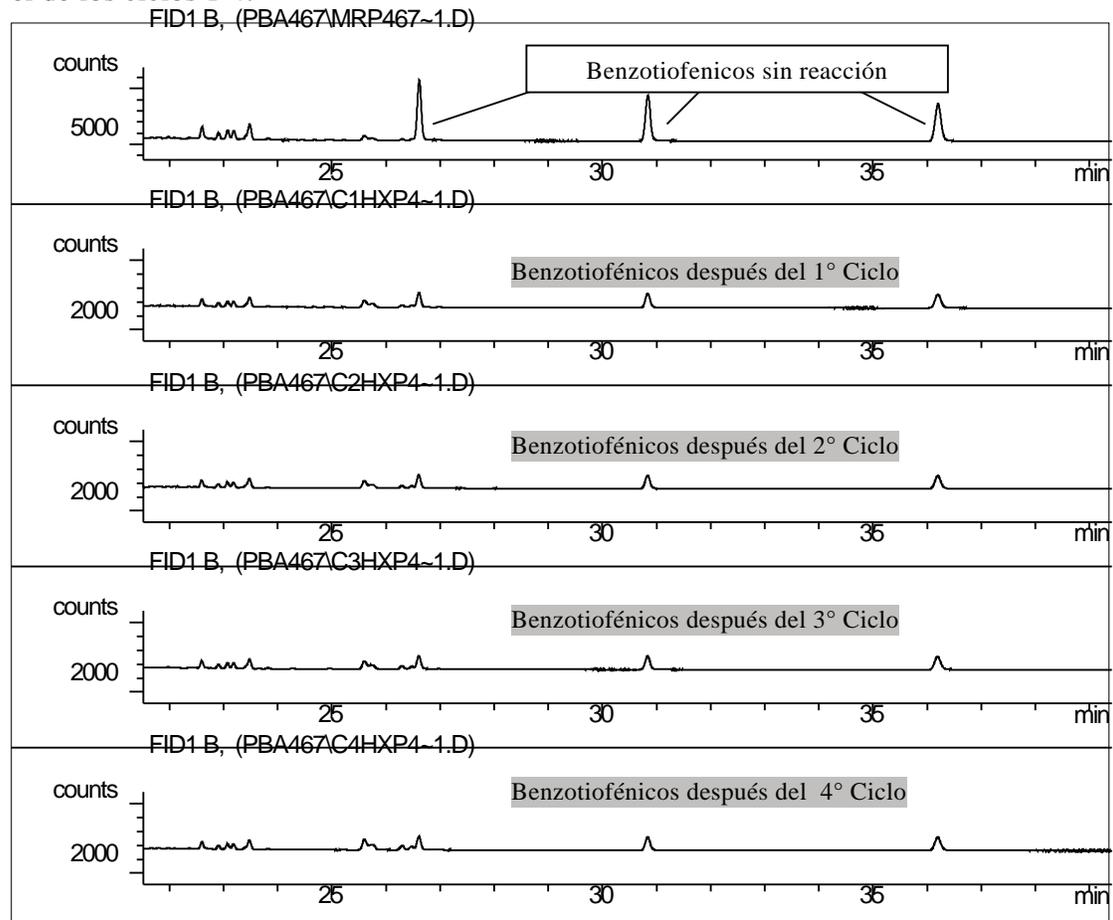


Fig. 4.40 “Cromatogramas (FID) del diesel modelo y los ciclos 1-4 de la fase hexadecano, prueba Q”

Como se puede ver en la figura anterior después de cada ciclo se aprecia la disminución en los benzotiofénicos presentes en nuestro diesel modelo. Se observa que lo que queda de ellos después de cada ciclo es casi constante, esto nos muestra que la remoción total lograda reutilizando los catalizadores es muy homogénea, no observándose desactivación.

De la fase acetonitrilo para los ciclos 1-4 se aprecia en los cromatogramas el aumento en los picos característicos de las sulfonas. La producción de sulfonas aumenta al paso de los ciclos (Fig. 4.41).

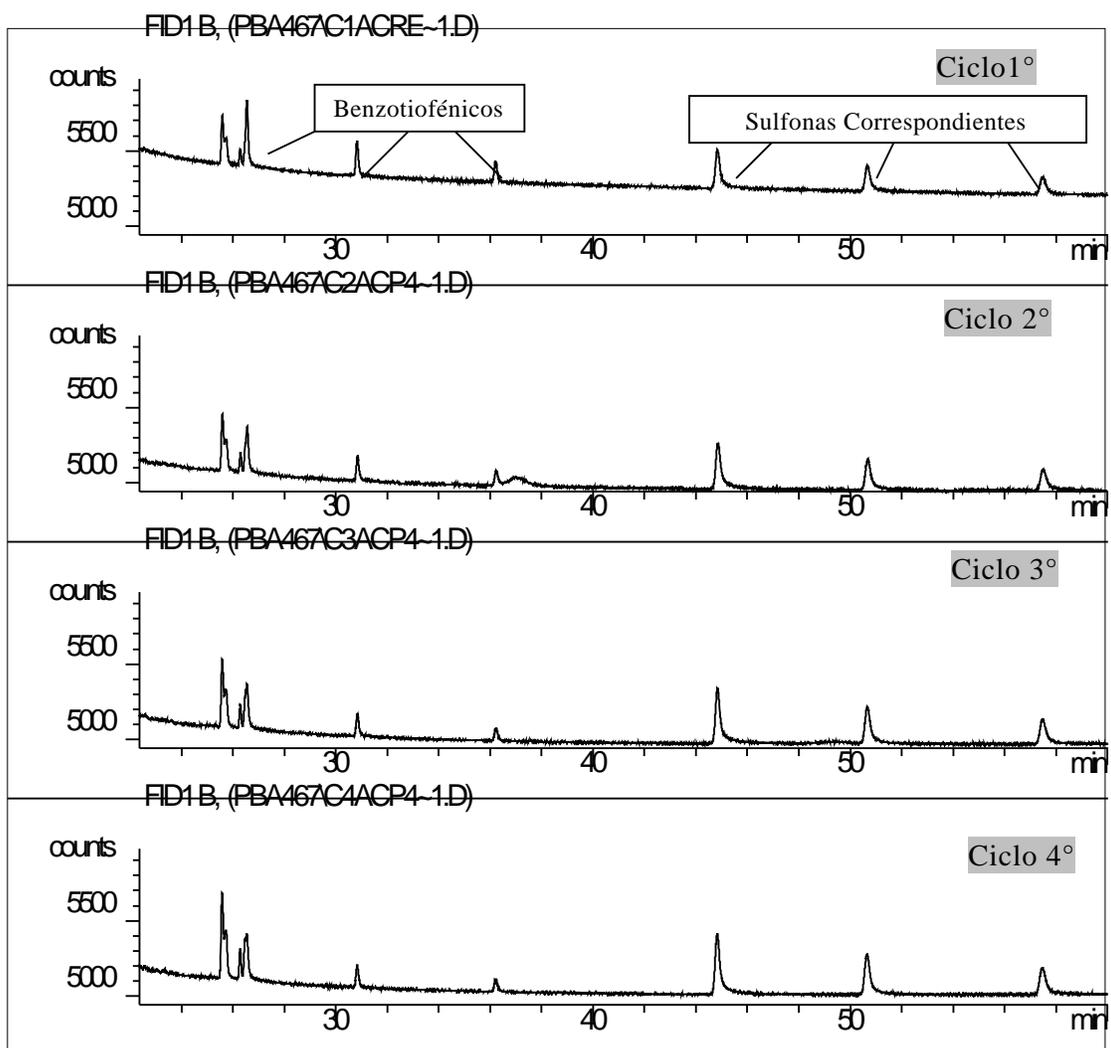


Fig. 4.41 “Cromatogramas (FID) de los ciclos 1-4 de la fase acetonitrilo, prueba Q”

#### 4.3.- Pruebas de ODS a catalizador y diesel comerciales.

##### 4.3.1.- Prueba empleando catalizador comercial gastado comparando $H_2O_2$ vs TBHP.

Las pruebas a comparar son las siguientes (Tab. 4.15).

Tab.4.15 “Capacidad oxidativa de  $H_2O_2$  vs TBHP empleando el catalizador comercial C-L-600-EST”

Prueba	Agente Oxidante	Catalizador	O/S
ODS-1	$H_2O_2$ 1mL/0.5mL adic	C-LAV-600-EST m=0.1g	14
ODS-2	TBHP 1.4mL/0.7mL adic	C-LAV-600-EST m=0.1g	14

En el caso de TBHP como oxidante los resultados de producción de sulfonas se muestran en la Fig. 4.42 y los de remoción total en la Fig. 4.43. Para el caso del peróxido de hidrógeno los resultados de producción de sulfonas esta en la Fig. 4.44 y la remoción total se muestra en la Fig. 4.45.

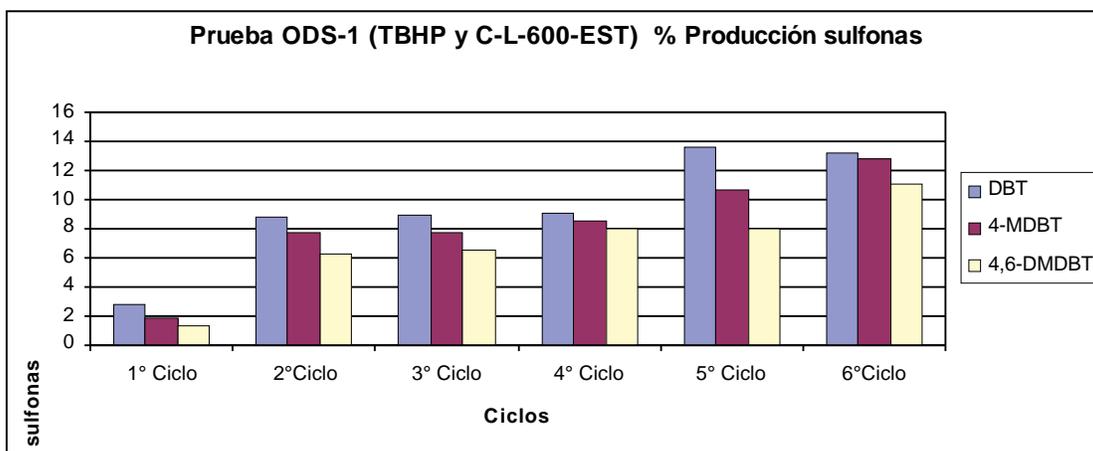


Fig. 4.42 “Producción de sulfonas empleando C-L-600-EST y TBHP”

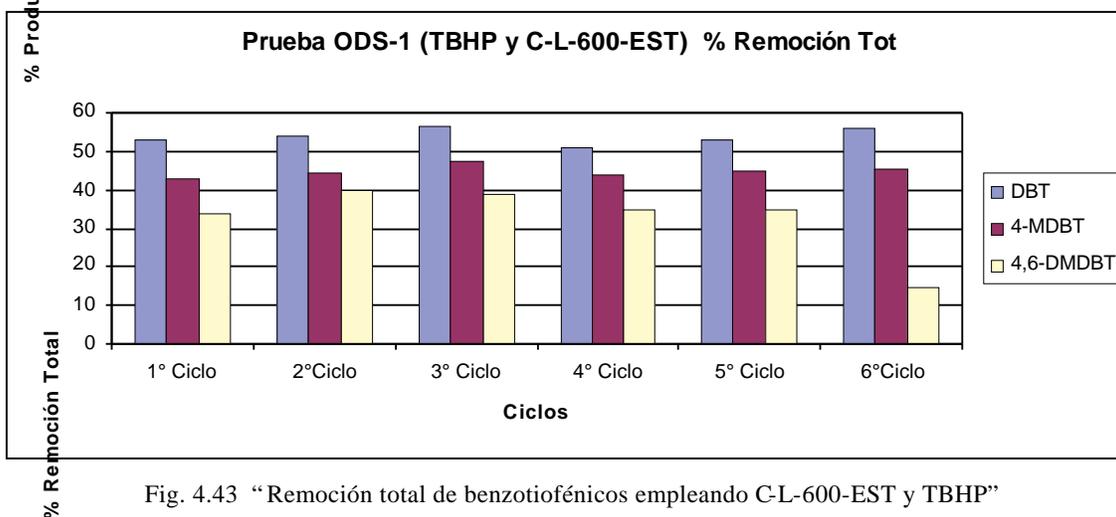


Fig. 4.43 “Remoción total de benzotiofénicos empleando C-L-600-EST y TBHP”

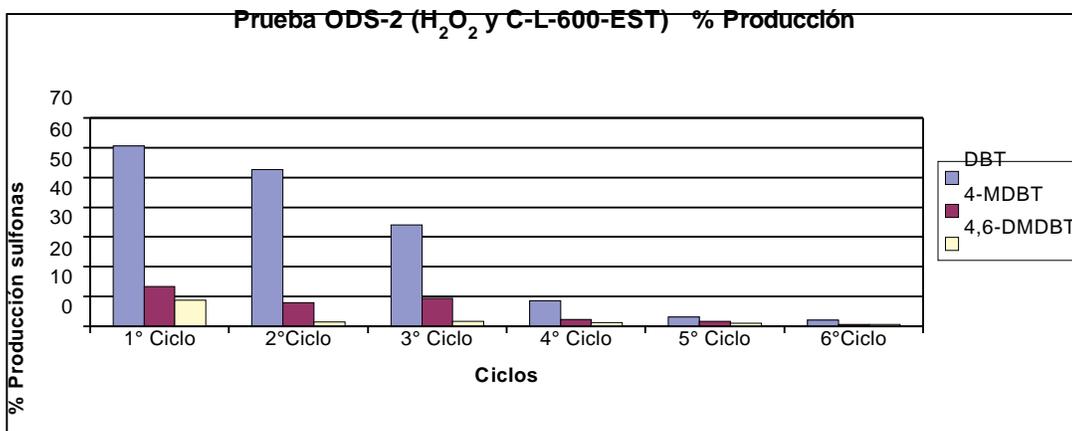


Fig. 4.44 “Producción de sulfonas empleando C-L-600-EST y  $H_2O_2$ ”

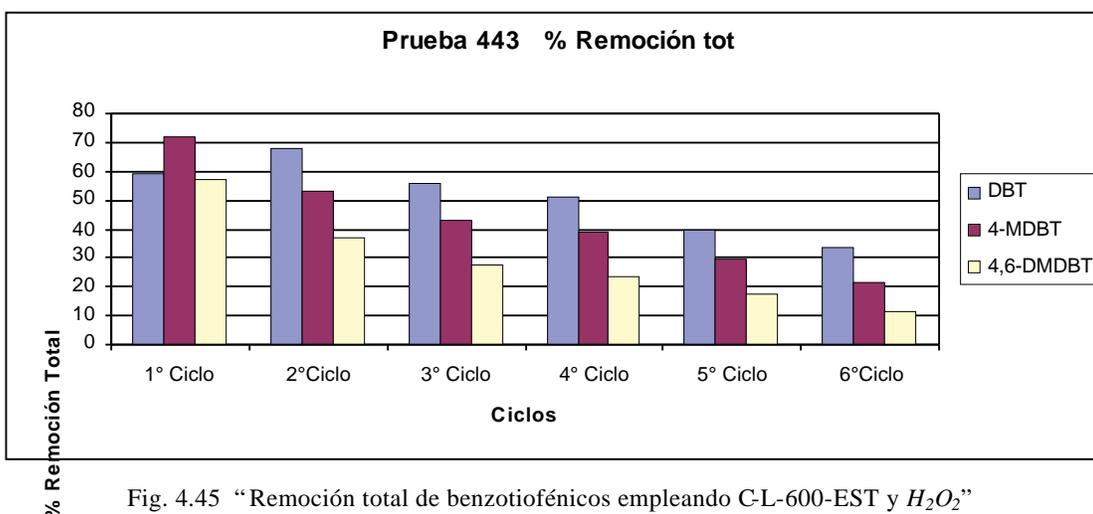


Fig. 4.45 “Remoción total de benzotiofénicos empleando C-L-600-EST y  $H_2O_2$ ”

Con esta comparación está claro que los catalizadores de desecho de unidades H-oil como el catalizador C-L-600-EST es una buena alternativa para ODS. Respecto a los agentes oxidantes se reitera el uso de TBHP, ya que conforme se hacen los ciclos reactivos aumenta la producción de sulfonas, aunque sean porcentajes bajos, y las remociones se estabilizan en valores de 35 a 55% dependiendo de cada uno de los compuestos benzotiofénicos. Cuando se trata de peróxido de hidrógeno la producción de sulfonas disminuye conforme se hacen los ciclos, al grado de tener ciclos que no presentan producción considerable de sulfonas y, además se observa un decremento en la remoción total de los compuestos benzotiofénicos.

Los cromatogramas (FID) de las fases acetonitrilo de estas pruebas se presentan en las figuras 4.46 y 4.47, donde se corroboran los efectos ya observados que produce cada agente oxidante al sistema pero ahora con el reuso de catalizadores comerciales.

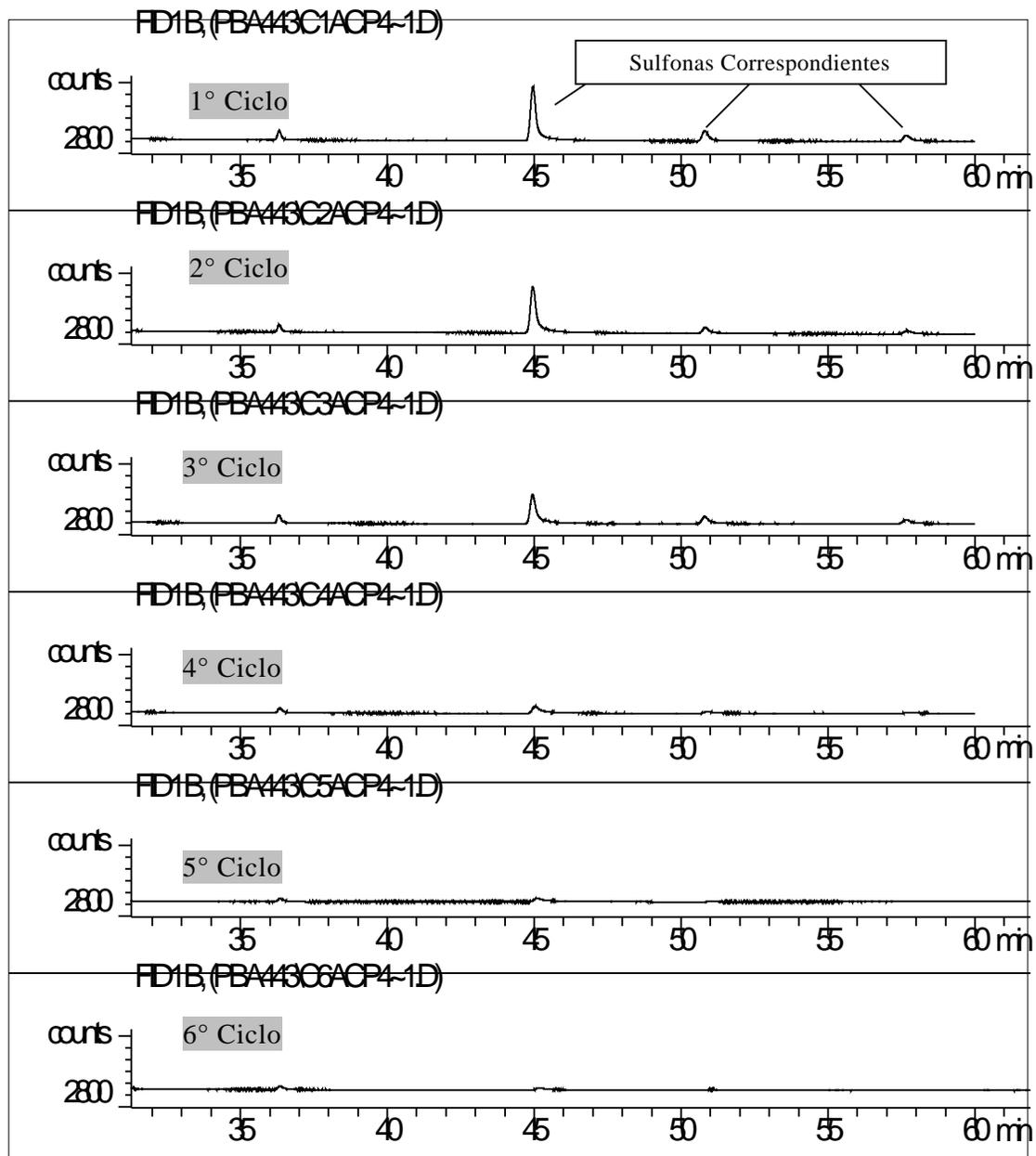


Fig. 4.46 "Cromatogramas (FID) de los ciclos 1-6 de la fase acetonitrilo empleando  $H_2O_2$  y catalizador C-L-600-EST"

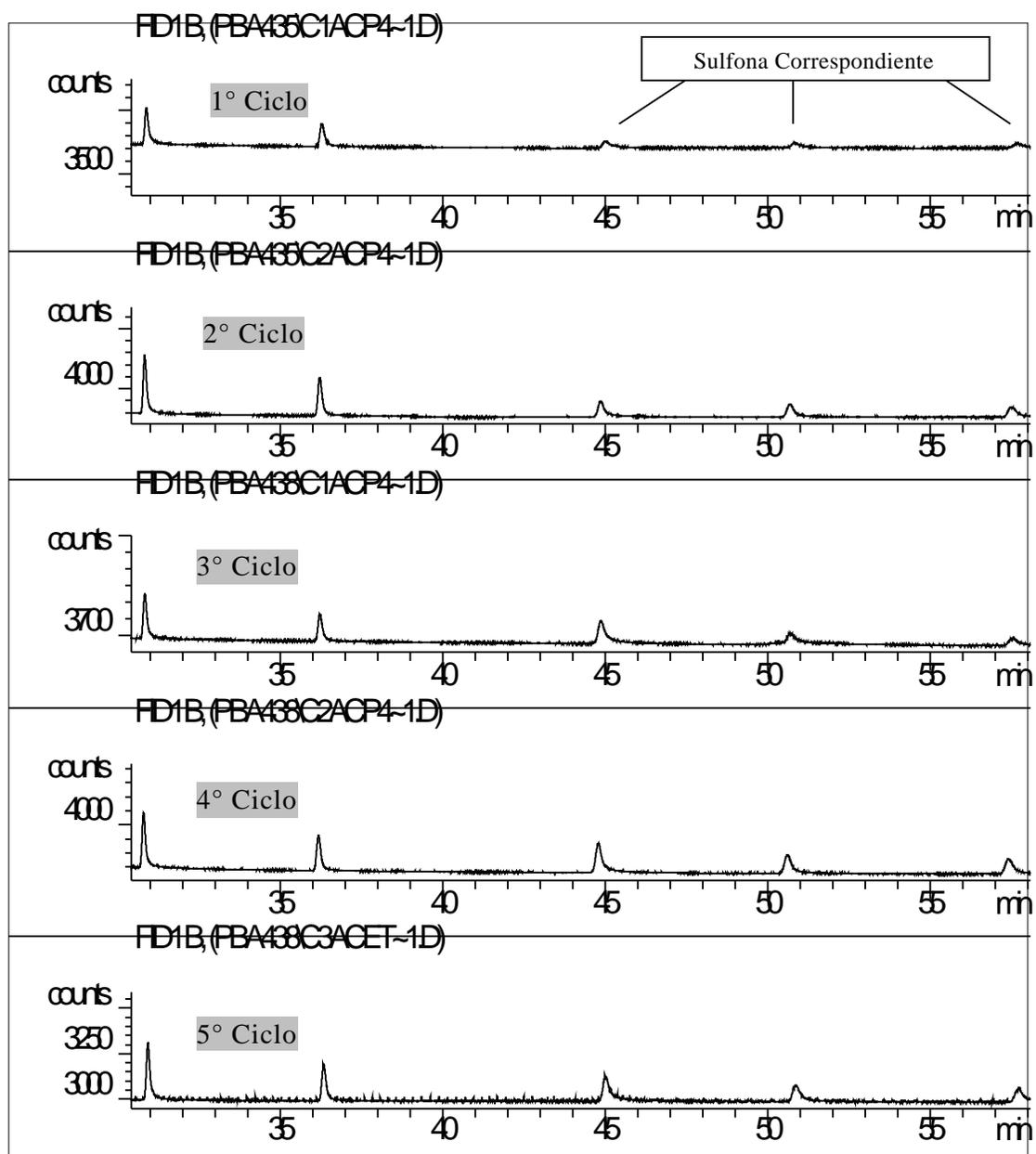


Fig. 4.47 "Cromatogramas (FID) de los ciclos 1-6 de la fase acetonitrilo empleando TBHP y catalizador C-L-600-EST"

4.3.2.- Prueba empleando diesel comercial de San Luis Potosí empleando Mo/V19 comparando  $H_2O_2$  vs TBHP como agentes oxidantes.

El análisis de estas pruebas es cualitativo y no cuantitativo dado la complejidad de la mezcla reactiva. En la Fig. 4.48 se muestran los cromatogramas (PFPD, solo compuestos de azufre) correspondientes al diesel de San Luis Potosí sin reacción y del diesel después de cada ciclo reactivo al reutilizarse el catalizador. Se presentan 5 de los 6 ciclos.

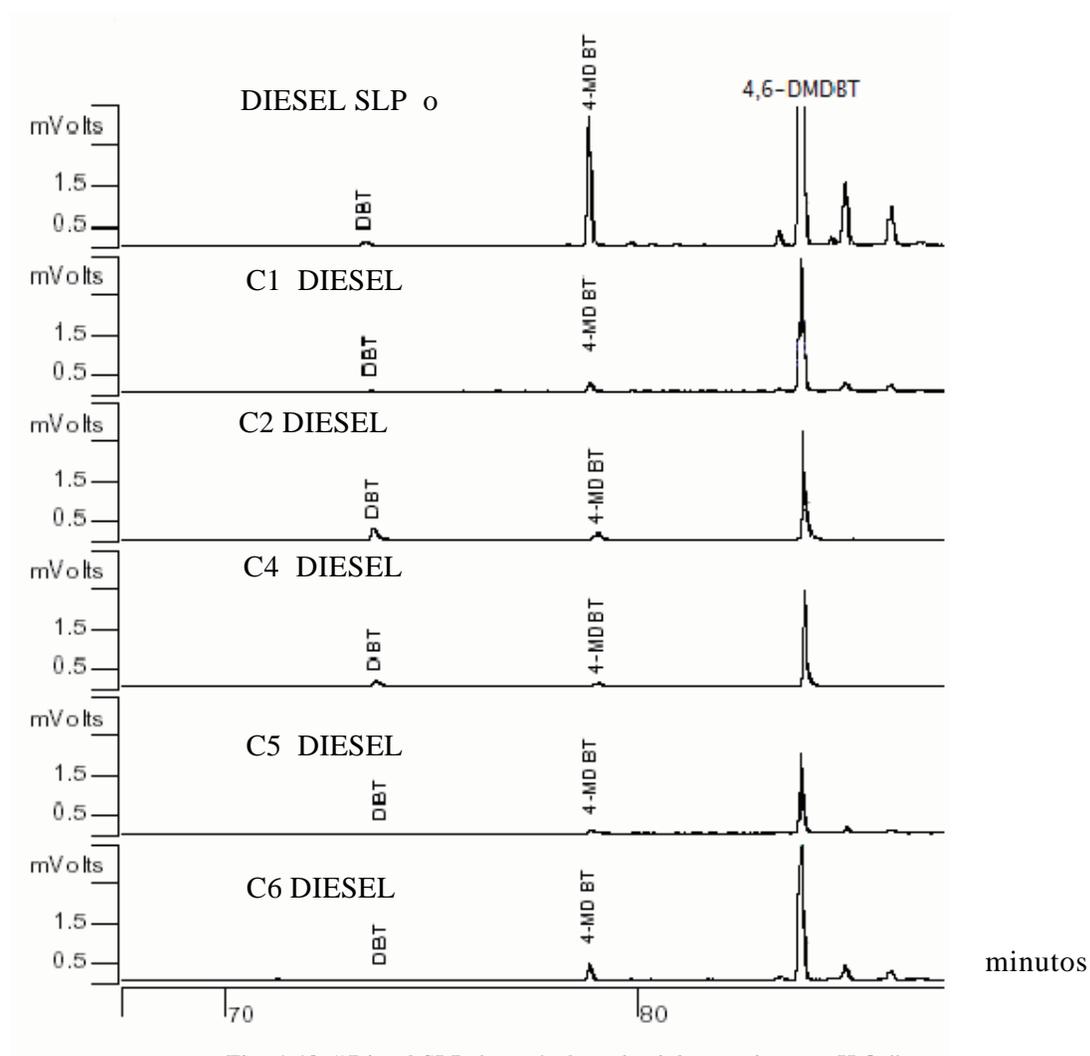


Fig. 4.48 “Diesel SLP después de cada ciclo reactivo con  $H_2O_2$ ”

En la figura anterior se puede apreciar que existe disminución en los compuestos benzotiofénicos en cada ciclo respecto al diesel SLP sin reaccionar. Como ejemplo el pico característico de 4,6-DMDBT en diesel SLP, incluso no sale completo por ser grande para ser presentado en la figura, mientras que en el resto de los ciclos ha disminuido en altura. El caso de 4-MDBT sucede lo mismo teniéndose un pico

característico pronunciado y una vez hechos los ciclos cada uno presenta una disminución apreciable. Respecto al DBT, una vez realizados los ciclos no se aprecia el pico en los ciclos 5 y 6, mientras que en el primero disminuye notablemente y en los ciclos 2 y 4 pareciera que no hay disminución.

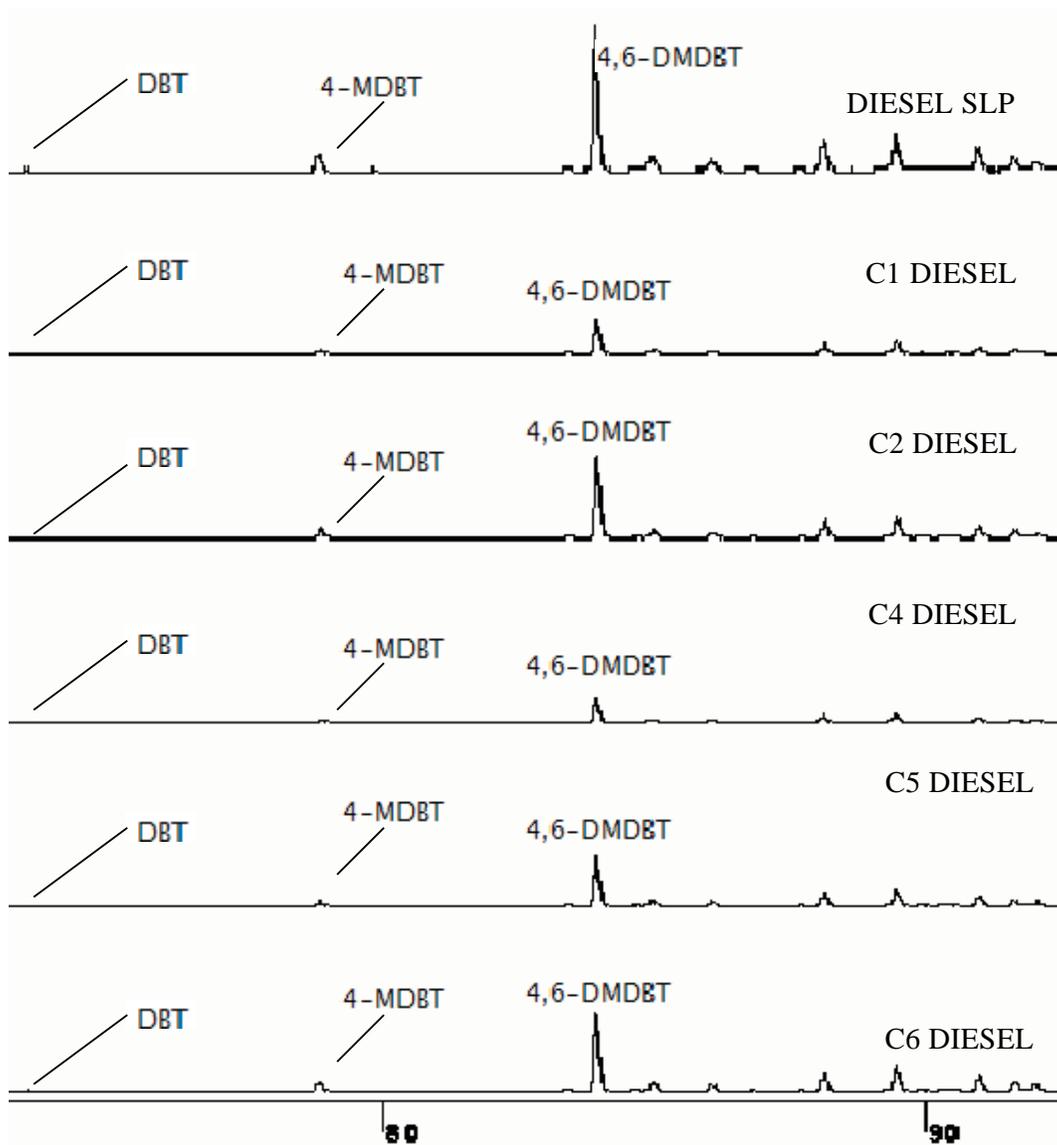


Fig. 4.49 “Diesel SLP después de cada ciclo reactivo con TBHP”

En la Fig. 4.49 se ve como ejemplo los ciclos 1, 2, 4, 5 y 6 realizados con TBHP y Mo/V19. En todos ellos la escala es la misma.

Con el TBHP se aprecia que también es viable la ODS en un diesel comercial. En cada uno de los ciclos reactivos se aprecia un decremento respecto al pico característico de cada compuesto benzotiofénico.

No se tienen datos certeros de las cantidades de producción de sulfonas y remoción total de compuestos benzotiofénicos para ambas pruebas realizadas ( $\text{H}_2\text{O}_2$  y TBHP), pero con los cromatogramas se puede observar cualitativamente que la ODS y el estudio en este trabajo realizado es viable para un diesel comercial.

## Conclusiones

Las técnicas de síntesis de catalizadores por dispersión térmica y por impregnación en exceso de volumen son adecuadas, incluso en aquellos con fases bimetálicas de V y Mo, para uso de ciclos continuos soportados en alúmina. Mediante estas técnicas de síntesis se logra una adecuada dispersión de las fases activas (V y/o Mo).

Las propiedades de un catalizador están fuertemente ligadas con la cantidad de fase activa que se soporte, así por ejemplo, a mayor cantidad de pentóxido de vanadio menor es el área específica del catalizador y mayor es el tamaño promedio de poro. Estas mismas propiedades físicas recaen en la actividad de los catalizadores, observándose que la cantidad de pentóxido de vanadio presente en *pellets* es proporcional a la actividad de los mismos para producir sulfonas.

La evaluación de actividad en catalizadores y reactividad con  $H_2O_2$  y TBHP nos llevó a lo siguiente:

- Entre mayor cantidad de peróxido de hidrógeno (mayor relación de O/S) se agregue a un sistema reactivo de ODS, se obtiene una mayor producción de sulfonas y una ligera disminución en la remoción total de compuestos benzotiofénicos, debido a la inhibición producida por el agua formada por la descomposición del peróxido.
- En pruebas de un solo ciclo, el  $H_2O_2$  conviene más que TBHP por que se producen más sulfonas y se presenta una mayor remoción de compuestos benzotiofénicos.
- La cantidad de fase activa es proporcional a la producción de sulfonas y remoción total de compuestos benzotiofénicos que se obtienen en la reacción de ODS.
- Con  $H_2O_2$  para varios ciclos reactivos de ODS, disminuye la producción sulfonas y remoción total de benzotiofénicos. Mientras que con TBHP la producción de sulfonas aumenta y la remoción total de benzotiofénicos se mantiene casi constante. Esto sucede con todos los catalizadores estudiados;

catalizadores de pentóxido de vanadio, los de V-Mo e incluso con los catalizadores comerciales gastados.

- Los catalizadores comerciales gastados son viables en el desempeño de la ODS reactivándolos con un proceso de lavado y calcinado.
- Los catalizadores bimetálicos Mo/V19 y V/Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son más adecuados para una ODS empleando TBHP pues la producción no disminuye y la remoción se presenta casi constante para Mo/V19 y constante para V/Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando que el molibdeno estabiliza adecuadamente el proceso catalítico.
- El orden de reactividad de los compuestos benzotiofénicos es DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT y esto es debido a la facilidad que tienen de interactuar con las especies reactivas y a su naturaleza de impedimento estérico. Este orden se sigue con cualquiera de los agentes oxidantes aquí expuestos.

El ozono es una alternativa mas como agente oxidante en la búsqueda de producción de sulfonas, sin embargo depende fuertemente de las condiciones de trabajo que promuevan un mayor contacto entre fases gaseosa y liquidas, pues los valores aquí expuestos fueron bajos.

La ODS es una tecnología que se puede emplear en procesos continuos, cuando se trata de la reutilización de *pellets* con fase activa bimetálica y TBHP como agente oxidante.

### Referencias bibliográficas

- Aída T., Yamamoto D., Iwata M. and Sakata K. "Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel". *Rev Heteroatom Chem.* 22, 241-256 (2000).
- Babich I. V. and Moulijn J.A. "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". *Fuel.* 82 607-631 (2003).
- Becerra J.S., Gómez H., Navarro J.F. and Cedeño L. "Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos con catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>". *R. Mex. de Ing. Quim.* V3, 5, 301-310 (2006).
- Cedeño L., Hernández E., Pedraza F. and Murrieta F. "Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the peration conditions with a vanadium oxide based catalyst". *Catal Today.* 107-108 564-569 (2005).
- Cedeño L., F. Jorge, Navarro A. and Gutiérrez A. "Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process". *Catal. Today.* Vol 116 562-568 (2006).
- Corma A., Esteve P. and Martínez A. "Solvent effects during oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide on Ti-Beta catalyst: the influence of the hydrophilicity-hydrophobicity of the zeolite". *J. of Catal.* 161, 11-19. (1996).
- Figueras F., Palomeque J., Loridant S., Feche C., Essayem N. and Gelbard Geroges. "Influence of the coordination on the catalytic properties of supported W catalysts". *J of Catal.* 226 25-31 (2004).
- García J. L., Hernández I., Hernández M., Jiménez C., Murrieta G. and Navarrete B. "Desulfuración de diesel mediante un proceso de oxidación-extracción usando catalizadores heterogéneos de tungsteno y peróxido de hidrógeno". *XIX Simp. Iberoam. De Catálisis.* Sep 5-11 (2004).
- García J.L., Fuentes G.A., Hernández Ma. E., Murrieta F., Navarrete J. and Jiménez F. "Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Appl Catal.* 305 15-20 (2006).
- Georgiy B., Shul'pin, Kozlov Y. N., Nizova V. G., Süß-Fink G., Stanislas S., Kitaygoroskiy A. and Kulikova V. S. "Oxidations by the reagent O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vanadium derivative pyrazine-2-carboxylic acid, part 1, main features, kinetics and mechanism of alkene hydroperoxidation". *The R. S. of Chem.* 2 1351-1371 (2001).
- Gómez H. and Cedeño L. "Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels". *Inter. J. of Chem. React. Eng.* V3, (2005) A 28. [www.bepress.com/ijcre/vol3A28](http://www.bepress.com/ijcre/vol3A28)
- Gómez H. Cedeño L. "Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos del diesel". *R. Mex. de Ing. Quim.* V5, 3, 269-277 (2006).
- Haber J. and Witko M. "Oxidation catalyst-electronic theory revisited". *J of Catal.* 216, 416-424 (2003).

- Hulea V. and Moreau P. "The solvent effect in the sulfoxidation of thioethers by hydrogen peroxide using Ti-containing zeolites as catalysts". *J. of Molec. Catal.* 113, 499-505 (1996).
- Hulea V., Dumitriu E., Patcas F., Roport R., Graffin P. and Moreau P. "Cyclopentene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing zeolitas". *Appl. Catal.* 170, 169-175 (1998).
- Hulea V., Fajula F. and Bousquet J. "Mild oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves, a very efficient method of removing aromatic sulfur compounds from fuels". *J. of Catal.* 198, 179-186 (2001).
- Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Qian W. E. and Kabe T. "Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process". *Appl. Catal.* 279 279-287 (2005).
- Kong L., Li G. and Wang X. "Mild Oxidation of thiphenes over TS-1/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>". *Catal. Today.* 93-95 341-345 (2004).
- Levy R. E., Alkis S., Decanio S. J. and Nero V. P. "UniPure' s ASR2 desulfurization process provides cost-effective solution for ultra-low-sulfur refined products". *World Refining, NPRA Annual Meeting, March* (2001).
- Liotta F.J. and Han Y. Z. "Production of ultra-low sulfur fuels by selective hydroperoxide oxidation", *NPRA AM-03.23* (2003).
- Matsuzawa S., Tanaka J., Sato S. and Ibusuki T. "Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO<sub>2</sub>: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation". *J of Photochem. and Photobiol.* 149 183-189 (2002).
- Moreau P., Hulea V., Gomez Sylvie., Brunel D. and Di Renzo F. "Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites". *A. Catal.* 155, 253-263 (1997).
- Murata S., Murata K., Kidena K. and Nombra M. "A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes". *Ener. and Fuels.* 18, 116-121 (2004).
- Navarro J.F., Gómez H. Cedeño L. "Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diesel y turbosina, con catalizadores de vanadio V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportados". *R. Mex. de Ing. Quim.* V5, 3, 293-300 (2006).
- Palomeque J., Clacens J. and Figueras F. "Oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide catalyzed by solid bases". *J. of Catal.* 211, 103-108 (2002).
- Rodas A., Blass G. and Panamá L. "Tecnologías de desulfuración: pasado, presente y futuro". *Boletín IIE, ene-mar.* (2003).
- Song C. "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel". *Catal. Today.* 86 211-263 (2003).
- Te M., Fairbridge C. and Ring Z. "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalato/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems". *Appl. Catal.* 219, 267-280 (2001).
- Weckhuysen B. M. and Keller D. E. "Chemistry spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis". *Catal. Today.* 78 25-46 (2003).
- Witko M., Hermann K. and Tokarz R. "Adsorption and reactions at the (010) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> surface: cluster model studies". *Catal. Today.* 50, 553-565 (1999).

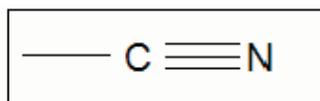
## Apéndice A

### “Propiedades físicas y químicas de los compuestos empleados en este estudio”

#### DISOLVENTE

- **Acetonitrilo: CH<sub>3</sub>-CN    PM: 41.05 g/mol    CAS No. 75-05-8**

Sinónimos: Cianometano, etanonitrilo, metilcianida



Flash point: 12.8 °C    Temp. de fusión: -45°C    Temp. de ebullición: 81.6°C

Densidad: 0.781 g/cm<sup>2</sup>

Miscibilidad: En agua, metanol, metil-acetato, etil-actato, acetona, éter, soluciones de acetamida, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de etileno así como muchos hidrocarburos insaturados. Es inmisible con los hidrocarburos saturados.

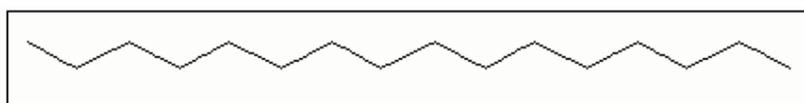
Solubilidad: Disuelve sales orgánicas, sales de plata, nitratos de litio y bromuros de magnesio.

Precauciones: Posee olor peculiar que puede producir vomito, asfixia dolor de cabeza etc, al contacto puede producir irritación hasta ligeras quemaduras.

Polaridad: El átomo de nitrógeno genera cierta polaridad en la molécula pues aun tiene electrones libres.

#### DIESEL MODELO

**n- Hexadecano    C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>    PM: 226.45 g/mol    CAS No. 544-76-3**



Temp. de Autoignición : 205°C    Temp. de fusión: 18°C

Temp. de Ebullición: 287 °C Densidad: 0.773 g/cm<sup>2</sup>

Miscibilidad: Es miscible con líquidos no polares, hidrocarburos saturados. Insoluble en agua.

Solubilidad: Moderada de compuestos poco polares

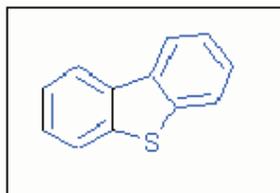
Precauciones: No presenta cuidados especiales, al contacto por muchas horas apenas produce leves irritaciones.

Polaridad: Muy baja

### COMPUESTOS BENZOTIOFÉNICOS

**-Dibenzotiofeno (DBT) C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S PM: 184.25 g/mol CAS No 132-65-0**

Sinónimos: Difenilen-sulfuro



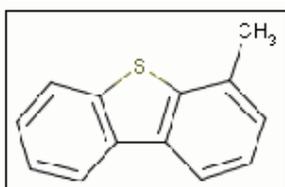
Temp. de fusión: 97°C Temp. de ebullición: 332°C

Polaridad: Esta molécula es ligeramente polar pues existen electrones libres del átomo de azufre que generan momento dipolar.

**4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT) C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>S PM: 198.28 g/mol**

**CAS No 7371-88-05**

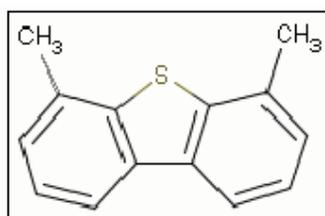
Punto de fusión: No encontrado Punto de fusión: No encontrado



Polaridad: Esta molécula genera un momento dipolar por los electrones libres del azufre además de la descentralización del grupo metilo respecto a los anillos.

**4,6-Dimetildibenzotiofeno (4-DMDBT)  $C_{14}H_{12}S$  PM: 212.31 g/mol**  
**CAS No 7371-88-05**

Punto de fusión: No encontrado      Punto de ebullición: No encontrado



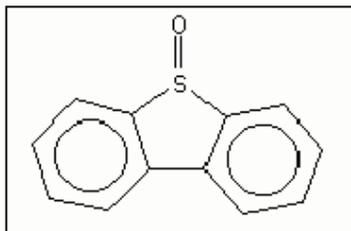
Polaridad: Esta molécula genera un momento dipolar por los electrones libres del azufre además de la descentralización de sus dos grupos metilo respecto de los anillos.

### SULFÓXIDOS (Intermediarios entre benzotiofénicos y sulfonas)

**Dibencen-Sulfóxido  $C_{12}H_8OS$  PM: 200.26 g/mol CAS No. 1013-23-6**

Sinónimos: 5-oxidibenzotiofeno

Punto de fusión: no encontrado      Punto de ebullición: No encontrado

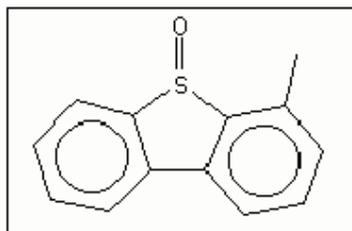


Polaridad: Esta molécula es más polar que su antecesor antes de oxidarse pues ahora los electrones libres del oxígeno también provocan una diferencia de cargas que aumentan el momento dipolar.

**4-Metildibencen sulfóxido**  $C_{13}H_{10}SO$  PM: 214.24 g/mol

**CAS No. No encontrada**

Punto de fusión: No encontrado Punto de ebullición: No encontrado

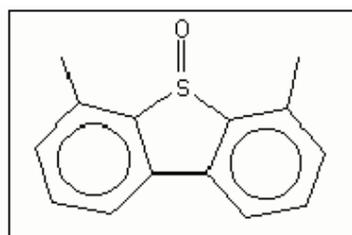


Polaridad: La oxidación de 4-MDBT a su sulfóxido origina un mayor momento dipolar producido por la contribución de electrones libres aunado a la descentralización del grupo metilo respecto a los anillos de la molécula principal.

**4,6-Dimetildibencen sulfóxido**  $C_{14}H_{12}SO$  PM: 228.27 g/mol

**CAS No. No encontrada**

Punto de fusión: No encontrado Punto de ebullición: No encontrado



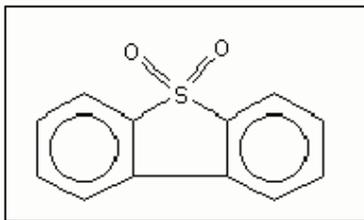
Polaridad: Esta molécula es mas polar que su antecesor antes de oxidarse debido a los electrones libres del oxigeno así como a la descentralización de los dos grupos metilo.

## SULFONAS

**Dibenzotiofen sulfona**  $C_{12}H_8SO_2$  PM: 216.26 g/mol CAS No. 1016-05-3

Sinónimos: 5,5-Dioxidibenzotiofeno, Dióxido de dibenzotiofeno, Difenílen-sulfona

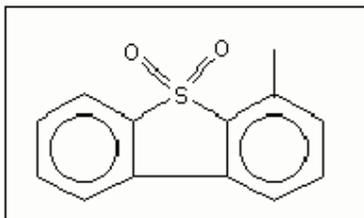
Punto de fusión: No encontrado Punto de ebullición: No encontrado



Polaridad: Los enlaces oxígeno-azufre generan momentos dipolo, pero el ángulo entre los mismos enlaces hace que se reduzca el tamaño del dipolo comparándolo si solo hubiera un solo enlace oxígeno-azufre.

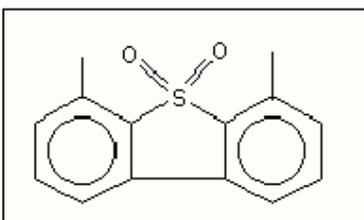
**4-Metildibenzotiofen sulfona**  $C_{13}H_{10}SO_2$  **PM: 230.24 g/mol**

**CAS. No. No encontrada**



Polaridad: Los enlaces oxígeno-azufre generan momentos dipolo, pero el ángulo entre los mismos enlaces hace que se reduzca el tamaño del dipolo comparándolo si solo hubiera un solo enlace oxígeno-azufre, además de una cierta influencia del grupo metilo.

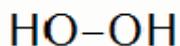
**4,6-dimetildibenzotiofen sulfona**  $C_{14}H_{12}SO_2$  **PM: 244.31 g/mol**  
**CAS No. 31859-90-2**



Polaridad: Los enlaces oxígeno-azufre generan momentos dipolo, pero el ángulo entre los mismos enlaces hace que se reduzca el tamaño del dipolo comparándolo si solo hubiera un solo enlace oxígeno-azufre, además de la influencia de la descentralización de los grupo metilo respecto a los anillos.

**AGENTES OXIDANTES**

**Peróxido de hidrógeno**     $\text{H}_2\text{O}_2$     **PM: 34.01 g/mol**    **CAS No. 7722-84-1**



Temp de fusión:  $-0.4\text{ }^\circ\text{C}$     Temp de ebullición:  $150-152\text{ }^\circ\text{C}$     Densidad:  $1.4425\text{ g/cm}^3$

Miscibilidad: Total en agua y a todas proporciones.

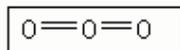
Solubilidad: Muy soluble en sustancia polares.

Pureza: No se encuentra totalmente pura, siempre en % respecto a agua.

Reactividad: Es un agente altamente oxidante y corrosivo, actúa con facilidad en el ambiente.

Toxicidad: es altamente tóxica, daña con facilidad los tejidos, irrita mucosas y ojos, no desprende olores irritantes por lo que solo daña al contacto produciendo un fuerte ardor.

**Ozono**    ( $\text{O}_3$ )    **PM: 48 g/mol**    **CAS No. 10028-15-6**

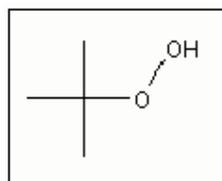


Punto de fusión:  $-192.45\text{ }^\circ\text{C}$     Punto de Ebullición:  $-111.85\text{ }^\circ\text{C}$

Reactividad: Se descompone con facilidad por arriba de los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , y en presencia de catalizadores de óxidos de manganeso o zinc metálico.

**Ter butilhidroperóxido**     $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$     **PM: 90.12 g/mol**    **CAS. No. 75-92-2**

Sinónimos: Hidroperóxido, 1,1 dimetil-etil, 2-hidroperoxi-2-metilpropano, terciari-butilhidroperóxido. Etc.



Temp. de fusión:  $-3^{\circ}\text{C}$     Temp. de ebullición:  $96.2^{\circ}\text{C}$     Densidad:  $0.9\text{ g/cm}^3$

Miscibilidad: Es altamente miscible en sustancias polares.

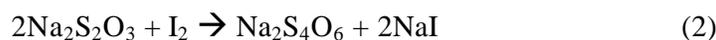
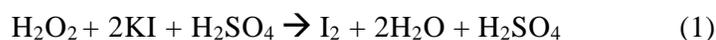
Polaridad: es polar, los electrones libres del átomo de oxígeno cercano al átomo de carbono genera un momento dipolar,

## Apéndice B

### “Yodometria”

El peróxido de hidrógeno se evalúa de forma indirecta por el método de yodometría, de la ecuación (1) se observa que una mol de peróxido de hidrógeno reacciona con una mol de yoduro de potasio para dar yodo elemental y agua, esto en medio ácido (ácido sulfúrico pH=0).

Después de haberse formado yodo, este puede ser evaluado si se hace reaccionar con tiosulfato de sodio como se muestra en la ecuación 2.



De esta forma al conocerse el volumen de tiosulfato gastado y su concentración, se pueden conocer los moles de yodo formado por la relación estequiométrica (2:1) en la ecuación 2 y con ello la cantidad presente de peróxido de hidrógeno ( ecuación 1).

#### Preparación de reactivos

El ácido sulfurico es una relación volumétrica de ácido concentrado y agua destilada 1:20.

Para la solución de yoduro de potasio se pesan 4 g de KI y se afora con 100 mL de agua destilada.

La solución de tiosulfato de sodio se prepara pesando 25 g, aforar con 1000 mL de agua recién hervida (para eliminar el gas carbónico) y agregar 0.1 g de sodio anhidro. Se debe colocar esta solución en frasco ámbar pues es fotosensible.

Como indicadores se emplea molibdato de amonio al 20% y almidón, el cual se prepara pesando 0.1g de almidón en 50 mL de agua hirviendo, se deja en ebullición unos 3 o 4 minutos hasta dejar enfriar.

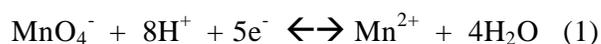
### Procedimiento de titulación

Se toma una alícuota de 0.5 mL de la fase acetonitrilo en reacción, se coloca en un matraz conteniendo 15 mL de ácido sulfúrico y 2.5 mL de la solución de KI, se agregan unas tres gotas de la solución de molibdato de amonio y se titula con la solución de tiosulfato, la solución se ira tornando (en caso de presentar yodo) de café a amarillo, en cuanto se tenga un color amarillo pálido se debe agregar 2 mL de almidón, la solución cambiará de amarillo pálido a azul marino, unas cuantas gotas mas de la solución de tiosulfato de sodio nos llevarán al punto de equivalencia. Si no existe formación de yodo, la solución se mantendrá transparente aun agregando los indicadores de molibdato de amonio y almidón.

## Apéndice C

### “Permanganometría”

El permanganato de potasio es comúnmente empleado como agente oxidante, participa en reacciones redox en medio ácido, básico o neutro, el medio utilizado en este estudio para valorar el TBHP de manera indirecta es la que se lleva a cabo en medio ácido presentándose la siguiente reacción:



Entonces teniendo las siguientes semireacciones se puede valorar la concentración de TBHP dentro del reactor.



#### Preparación de reactivos

El ácido sulfúrico se prepara en una relación de ácido concentrado y agua destilada de 1:20 en volumen.

El permanganato de potasio se prepara pesando 0.9 g y aforando con 100 mL de solución de ácido sulfúrico 1:20, la concentración de esta solución es de 0.05666 (KMnO<sub>4</sub>, PM: 158.04 g/mol, pureza de 99.5%).

Se prepara una solución de sulfato de hierro heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O, PM: 278.02 g/mol, Pureza: 99.3%) pesando con la mayor exactitud 7.3407g y aforar con 100 mL de la solución ácida.

### Procedimiento de valoración de TBHP

Se coloca 0.5 mL de la fase de acetonitrilo en un matraz conteniendo 10 mL de la solución de sulfato de hierro, se titula con la solución de permanganato de potasio hasta que la coloración cambie de incolora a rozada.

Para calcular la concentración de TBHP presente se hace conociendo el volumen de permanganato de potasio gastado y conociendo su concentración se pueden saber las moles de ión hierro (II) que se reaccionaron, esto es exceso de la ecuación 1 y por relaciones estequiométricas entonces se conocen los moles de TBHP ( $C_4H_{10}O_2$ ), mismas que si reaccionaron con la primera solución de sulfato de hierro en ácido sulfúrico.

## Apéndice D

### “Microscopía electrónica de barrido (SEM)”

El Microscopio Electrónico de Barrido permite obtener imágenes de gran resolución en diversos materiales ya sean orgánicos e inorgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie generalmente con una fina capa de oro. La incidencia del haz de electrones produce una serie de electrones secundarios, los cuales pueden ser asociados con una señal de televisión.

No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo por SEM, este puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión.

Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por dispositivos electrónicos situado a los costados de la muestra en estudio, donde cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Mientras mas sea el número de electrones contados por el dispositivo, el brillo en el píxel de la pantalla es mayor. Conforme el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Se puede ampliar una imagen hasta 200 000 veces o más. Además de darnos imágenes superficiales de partes muy pequeñas de nuestra muestra, el microscopio de barrido nos puede presentar análisis elemental de la misma superficie de la muestra.

La fig Ap-D muestra esquemáticamente los haces involucrados en la microscopía electrónica de barrido.

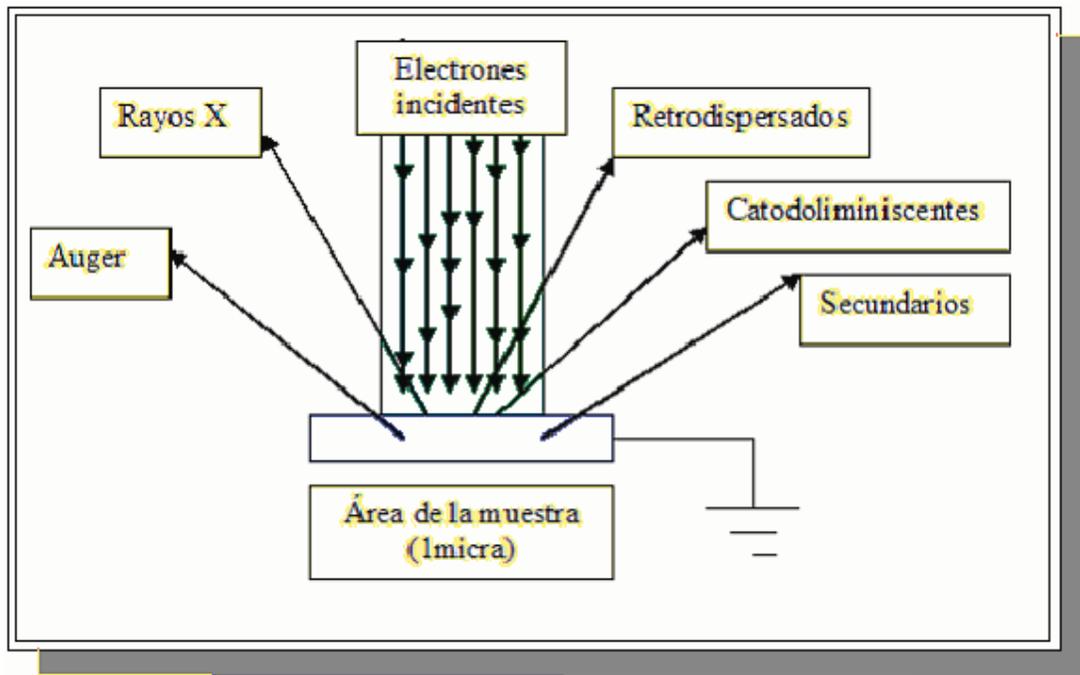


Fig Ap-D “Esquema de los haces de electrones involucrados en la microscopia electrónica de barrido

Los “electrones retrodispersados” llevan información de la topografía y de la diferencia de composición del área de la muestra analizada; los “electrones secundarios” sirven también para la representación a la señal de televisión; los “electrones de catodoluminiscencia” sirven para el análisis de otras interacciones electromagnéticas; los “electrones Auger” son el resultado de las interacciones de poca penetración y los “electrones de rayos X” dan información sobre la diferencia entre niveles energéticos de los átomos.

## Apéndice E

### “Difracción de rayos X” (XRD)

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. En la fig. Ap-E1 se muestra como es el fenómeno de difracción de rayos X debido al arreglo entre los planos atómicos de la muestra estableciéndose la ley de Bragg como  $n\lambda=2d \text{ Sen}(\theta)$ .

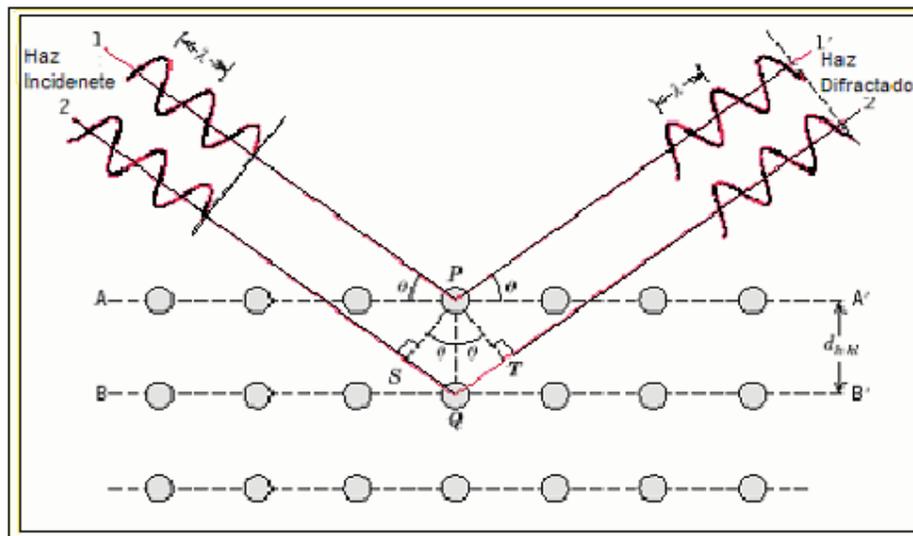


Fig Ap-E1 “Difracción de rayos X”

Un difractómetro genera un haz incidente el cual al chocar con la muestra puede o no ser difractado, los rayos incidente que fueron difractados son recopilados y dependiendo de la intensidad de los mismos estos son representados por un difractograma, en la fig. Ap-E2 se muestra un ejemplo de la generación del difractograma.

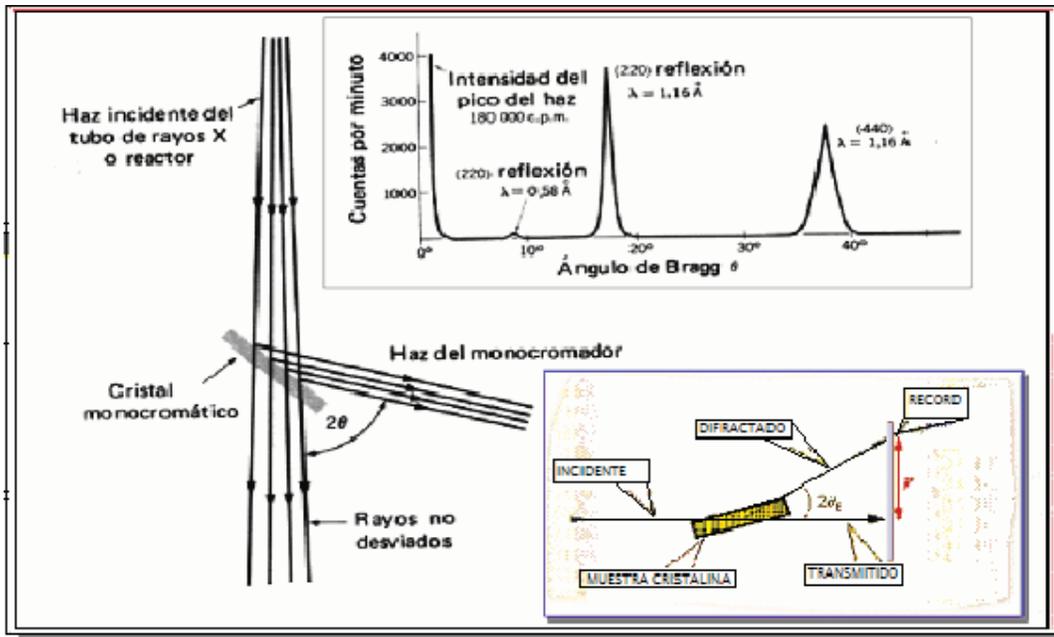


Fig Ap-E2 "Generación de patrón de difracción"

El patrón de difracción nos da información del ángulo en la escala  $2\theta$  del pico que se genera y la intensidad que presenta, de esta forma, cada material tiene sus picos característicos y la relación de tamaño entre ellos dependiendo de la intensidad, esto es debido por que cada estructura cristalina va a presentar difracción diferente pues sus planos atómicos también se encuentran a distancias diferentes debido a las interacciones entre los átomos que la conforman. En la fig. Ap-E3 se muestra los tres posibles patrones de difracción.

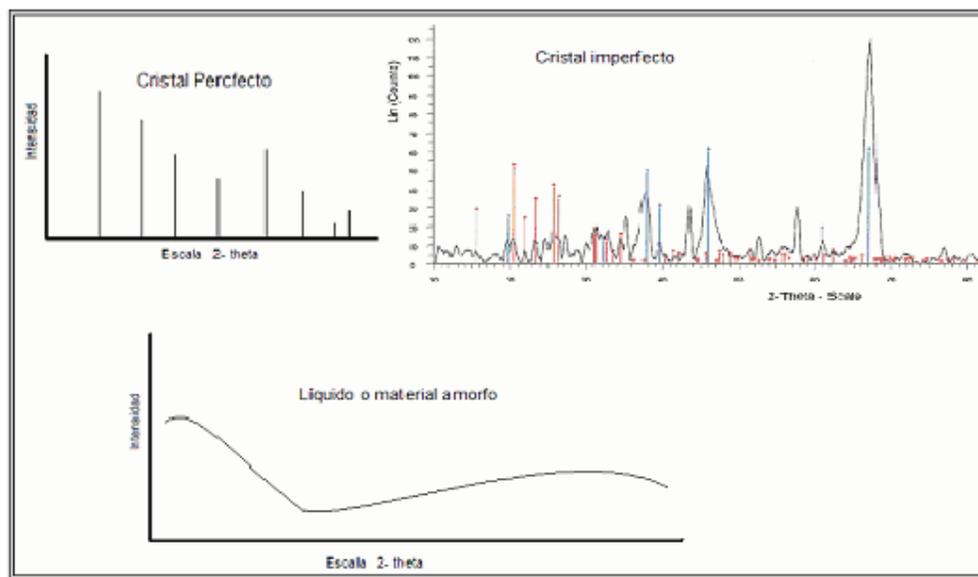


Fig Ap-E2 "Posibles difractogramas"

## Apéndice F

### “Adsorción-Desorción de Nitrógeno”

La adsorción de gases para la caracterización de materiales puede ser física o química, la primera es llamada fisisorción y la segunda es quimisorción. La diferencia radica en el calor desprendido al hacer cada una (fisisorción  $< 10$  Kcal/mol, Quimisorción  $> 100$  Kcal/mol), las interacciones moleculares que se llevan a cabo (fis: fuerzas de Van der Walls, Quim: pseudo reacción química) entre otras características.

La técnica empleada para las pruebas texturales fue fisisorción de nitrógeno, aplicando la ecuación Brunave-Emmett-Teller (BET) para la determinar el área específica.

Existen curvas típicas de adsorción o isothermas de adsorción como se muestra en la Fig. Ap-F.

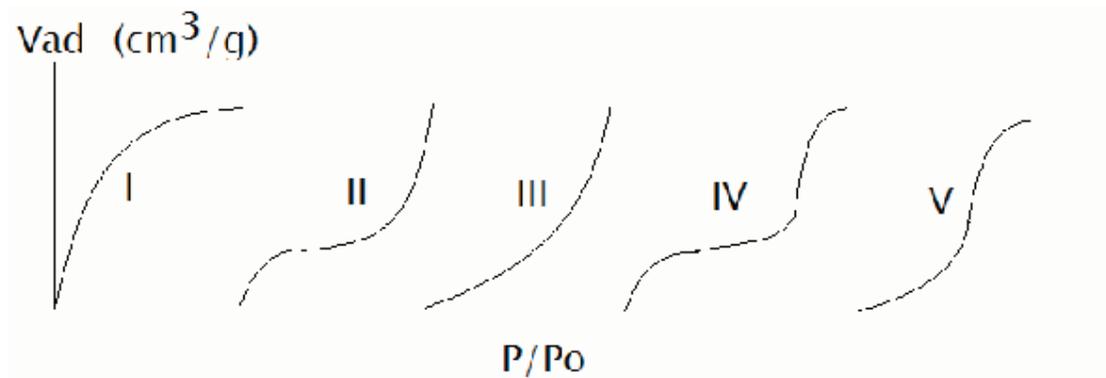


Fig. Ap-F “Isothermas típicas de fisisorción”

La curva típica puede darnos referencia del tamaño de poro, donde la clasificación es la siguiente: microporos menores a 2 nm, mesoporo de 2 a 50 nm y macroporos donde el poro es mayor a 50 nm.

La isoterma tipo I es característica de adsorbentes microporosos. Las isothermas I y II se tratan de adsorbentes macroporosos, donde la cantidad adsorbida tiende a infinito, las isothermas IV y V son características de adsorbentes mesoporosos, en ellas se obtiene una cantidad adsorbida límite cuando la relación  $P/P_o$  tiende a 1.

## Apéndice G

### “Cromatografía de gases”

La cromatografía de gases es una técnica para la determinación de los componentes de una muestra, al permitir tanto la separación de éstos como su detección individual.

El espectro de masas de un compuesto puro ofrece valiosa información para fines de identificación cualitativa y cuantitativa, siendo la determinación del peso molecular lo más importante. La cromatografía de gases posee alta sensibilidad, elevada resolución. Se puede emplear cualquier sustancia siempre y cuando al quemarse ésta produzca CO<sub>2</sub> y agua.

En la cromatografía de gases se volatiliza e inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica, La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte (la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito pues su única función es la de transportar el analito a través de la columna). Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas-sólido y la cromatografía gas-líquido, siendo esta última la que se utiliza más ampliamente, y que se puede llamar simplemente cromatografía de gases.

Un cromatógrafo de gases consta de diversos componentes como el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna (generalmente dentro de un horno), y el detector.

#### El gas portador

El gas portador debe ser un gas inerte, para prevenir su reacción con el analito o la columna. Se emplean gases como el helio, argón, nitrógeno, hidrógeno o dióxido de carbono, y la elección de este gas depende del tipo de detector empleado.

#### Sistema de inyección de muestra

La inyección de muestra es un apartado crítico, ya que se debe inyectar una cantidad adecuada, y debe introducirse de tal forma (como un "tapón de vapor") que sea rápida para evitar el ensanchamiento de las bandas de salida; este efecto se da con cantidades elevadas de analito. El método más utilizado emplea una microjeringa (de capacidades

de varios microlitros) para introducir el analito en una cámara de vaporización instantánea.

### Columnas y sistemas de control de temperatura

En GC se emplean dos tipos de columnas: las *empaquetadas* o *de relleno* y las *tubulares abiertas* o *capilares*. Estas últimas son más comunes en la actualidad (2005) debido a su mayor rapidez y eficiencia. La longitud de estas columnas es variable, de 2 a 50 metros, y están construidas en acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. Debido a su longitud y a la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas suelen enrollarse en una forma helicoidal con diámetros de 10 a 30 cm, dependiendo del tamaño del horno.

### Detectores

El detector es la parte del cromatógrafo que se encarga de determinar cuándo ha salido el analito por el final de la columna. Las características de un detector ideal son la sensibilidad, respuesta lineal al analito, tiempo de respuesta corto, intervalo de trabajo amplio, estabilidad y reproducibilidad, alta fiabilidad y manejo sencillo.

Entre algunos tipos de detectores se encuentran:

Detector de ionización de llama (FID, Flame Ionization Detector).

Detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector).

Detector termoiónico (TID, ThermoIonic Detector).

Detector de captura de electrones (ECD, Electron-Capture Detector).

Detector de emisión atómica (AED, Atomic Emission Detector).

Detector fotométrico de llama (PFD, Photometric Flame Detector ).

Detector de fotoionización (PID, Photoionization Detector).

Detector fotométrico de llama por pulsos (PFPD, Pulsed Photometric Flame Detector).

En este estudio se usó el detector FID para los análisis cromatográficos de las pruebas de actividad con diesel modelo y el detector PFPD para las pruebas de actividad de diesel comercial de San Luis Potosí. El detector PFPD solo detecta compuestos azufrados.

## Columnas y tipos de fases estacionarias

### ? Columnas de relleno

Las columnas de relleno consisten en unos tubos de vidrio, metal (inerte a ser posible como el acero inoxidable, cobre o aluminio) o teflón, de longitud de 2 a 3 metros y un diámetro interno de unos pocos milímetros, típicamente de 2 a 4. El interior se rellena con un material sólido, finamente dividido para tener una máxima superficie de interacción y recubierto con una capa de espesores entre 50 nm y 1  $\mu\text{m}$ . Para que puedan introducirse en el horno, se enrollan convenientemente.

### ? Columnas capilares

Las columnas capilares son de dos tipos básicos: las de pared recubierta (WCOT) y las de soporte recubierto (SCOT). Las WCOT son simplemente tubos capilares donde la pared interna se ha recubierto con una finísima capa de fase estacionaria. Las columnas SCOT tienen en su parte interna una fina capa de material adsorbente como el empleado en las columnas de relleno (tierra de diatomeas) donde se ha adherido la fase estacionaria. Las ventajas de las SCOT frente a las WCOT es la mayor capacidad de carga de esta última, ya que en su fabricación se emplean mayores cantidades de fase estacionaria, al ser la superficie de intercambio mayor. Por orden de eficacia, en primer lugar están las WCOT, luego las SCOT y por último las columnas de relleno.

### ? La fase estacionaria

Existen varios disolventes con características de fase estacionaria. Para elegir uno, debe tenerse en cuenta la polaridad del analito, ya que a mayor polaridad del analito, mayor polaridad deberá tener la fase estacionaria. Algunas fases estacionarias utilizadas actualmente (2005) son:

Polidimetilsiloxano: fase no polar de uso general para hidrocarburos, aromáticos, polinucleares, drogas, esteroides y PCBs.

Poli-fenilmetidifenilsiloxano (10% fenilo): para ésteres metílicos de ácidos grasos, alcaloides, drogas y compuestos halogenados.

Poli-fenilmetilsiloxano (50% fenilo): para drogas, esteroides, pesticidas y glicoles.

Poli-trifluoropropildimetilsiloxano: para aromáticos clorados, nitroaromáticos, bencenos alquilsustituidos.

Polietilenglicol: para compuestos como glicoles, alcoholes, éteres, aceites esenciales.

Poli-dicianoalildimetilsiloxano: para ácidos grasos poliinsaturados, ácidos libres y alcoholes.