



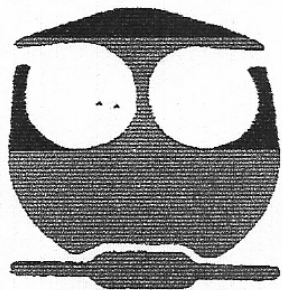
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA COMBINACIÓN DE AGENTES OXIDANTES
EN EL PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE
COMPUESTOS DIBENZOTIOFÉNICOS PRESENTES EN DIESEL.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
ALMA ARACELI SÁNCHEZ ROJAS



MÉXICO, D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Caritino Moreno Padilla.
Vocal	Prof. Luis Cedeño Caero.
Secretario	Prof. Rogelio Cuevas García.
1er Suplente	Prof. María Rafaela Gutiérrez Lara.
2do Suplente	Prof. María de los Ángeles Vargas Hernández.

Sitio donde se desarrolló el tema:

UNICAT, Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Química UNAM, laboratorio 225
Conjunto E.

Asesor del Tema

Sustentante

Dr. Luis Cedeño Caero

Alma Araceli Sánchez Rojas

Agradecimientos.

A mi familia por todo el apoyo brindado, en especial a mis padres.

Al Dr. Luis Cedeño Caero, por sus enseñanzas, su paciencia, su apoyo y por hacer que esta etapa fuese de lo más divertida.

A los compañeros de estudio por enriquecer mis conocimientos y por los momentos agradables.

A los profesores que con sus enseñanzas me mostraron que esto vale la pena.

A mis amigos, por compartir un poco su vida conmigo.

A toda la UNICAT por hacer que la estancia en este tiempo fuese muy agradable.

A Sergio Adrián García Gonzáles y a Jacobo García Nieto por el apoyo brindado para realizar este proyecto.

Al proyecto DGAPA IN100406 por el apoyo otorgado.

A todos a los que apoyaron de alguna u otra manera para realizar este proyecto.

“ROCK A MY SOUL”

Índice.

Capítulo I.	
Introducción.	1
Capítulo II.	
Antecedentes.	
2.1.Importancia de la calidad de los combustibles: Panorama Ambiental.	4
2.2.Desulfuración.	6
2.2.1.Tecnología de HDS.	7
2.2.2. Desventajas de la HDS.	10
2.3. Alternativas al Proceso HDS.	11
2.3.1. Alquilación.	11
2.3.2. Desulfuración por Extracción.	12
2.3.3. Desulfuración por Precipitación.	12
2.3.4. Desulfuración por Adsorción.	13
2.3.5. Desulfuración Oxidativa (ODS).	14
2.4. Ozono.	19
2.4.1. Propiedades Físico-Químicas del Ozono.	20
2.4.2. Generación de Ozono.	22
2.4.2.1. Generación Electrolítica.	22
2.4.2.2. Efecto Corona.	22
2.4.3. Descomposición del Ozono.	24
2.4.4. Reacciones de Ozono con Compuestos Azufrados.	25
2.5. Objetivos.	28
2.5.1. Objetivo General.	28
2.5.2. Objetivos Particulares.	28
2.6. Hipótesis de Trabajo.	29

Capítulo III.

Desarrollo Experimental.

3.1. Descripción General.	31
3.2. Generadores de Ozono.	35
3.3. Descripción de Pruebas de Actividad.	36
3.3.1. Pruebas en Blanco.	36
3.3.2. Pruebas en Blanco en Presencia de Catalizador.	37
3.3.3. Pruebas con Ozono como Agente Oxidante.	37
3.3.3.1. Pruebas con Ozono en Presencia de Catalizador.	38
3.3.4 Pruebas Con Combinación de Agentes Oxidantes.	38
3.3.4.1. Pruebas con H ₂ O ₂ /O ₃ y Catalizador.	38
3.3.4.2. Pruebas con TBHP/O ₃ y Catalizador.	39
3.4. Determinación de Agentes Oxidantes.	39
3.5 Análisis de Pruebas.	40

Capítulo IV

Resultados y Discusión.

4.1. Caracterización del Catalizador.	43
4.2. Caracterización de los Generadores de Ozono.	45
4.2.1. Cantidad de Ozono Generado.	45
4.2.2. Flujo de Aire.	45
4.3. Pruebas de Actividad.	45
4.3.1. Pruebas en Blanco	45
4.3.2. Pruebas en Blanco en Presencia de Catalizador.	49
4.3.3. Pruebas con Ozono como Agente Oxidante.	51

4.3.3.1. Pruebas con Ozono en Presencia de Catalizador.	53
4.3.4. Pruebas con Combinación de Agentes Oxidantes.	54
4.3.4.1. Pruebas con H ₂ O ₂ /O ₃ y Catalizador.	54
4.3.4.2. Pruebas con TBHP/O ₃ y Catalizador.	62
4.3.4.3. H ₂ O ₂ /O ₃ vs TBHP/O ₃ .	66
Conclusiones.	73
Referencias Bibliográficas.	75
Apéndices.	
A. Propiedades Físicas y Químicas de los Compuestos Utilizados.	79
B. Yodometría.	92
C. Permanganometría.	95
D. Microscopía Electrónica de Barrido.	97
E. Curvas de Calibración DBT y DBT sulfona.	99
F. Cromatografía de Gases.	101
G. Características Técnicas de los Generadores de Ozono.	103

Capítulo I.

Introducción.

Las nuevas regulaciones ambientales exigen niveles bajos en el contenido de S en gasolina y diesel. La tecnología más usada hasta el momento es la hidrodesulfuración (HDS), la cual, para cumplir con tales metas requiere condiciones de temperatura y presión más severas que las actuales. Otra desventaja de la HDS esta relacionada con el tipo y cantidad de compuestos poliaromáticos de azufre como el DBT y los BT alquil sustituidos, los cuales son muy poco reactivos debido al impedimento estérico de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6.

Una alternativa complementaria para este problema es el proceso de desulfuración oxidativa (ODS), el cual no consume hidrógeno y trabaja a condiciones no severas de temperatura ($T < 100^{\circ}\text{C}$) y presión (1atm); además, los compuestos más refractarios en HDS son fácilmente oxidados por este proceso.

En este proceso los compuestos benzotiofénicos se oxidan fácilmente a sus correspondientes sulfóxidos o sulfonas, con agentes oxidantes como: peróxido de hidrógeno, perácidos, percloratos, óxidos de nitrógeno, oxígeno u ozono. Esta reacción puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como W, Mo y V.

En el presente trabajo se realizó el estudio del proceso de ODS de 3 de los compuestos más refractarios presentes en diesel: Dibenzotiofeno (DBT), 4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) y usando como oxidantes las combinaciones de peróxido de hidrógeno y ozono ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) y terbutilhidroperóxido y

ozono (TBHP/O₃) en presencia de un catalizador pentóxido de vanadio soportado en Alúmina (V₂O₅/Al₂O₃).

El catalizador fue preparado por el método de dispersión térmica y se usó este óxido del vanadio por presentar buenos resultados en estudios previos [Cedeño y col. 2005]. Para determinar su morfología, distribución y contenido elemental, el catalizador fue sometido a microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

En las primeras pruebas se establecieron las condiciones de la reacción: se realizó sólo el proceso de remoción al inyectar flujo de aire provisto de los generadores de ozono utilizados en dos tipos de reactores; un reactor batch y un reactor tubular empacado con perlas de vidrio. Además se observó el proceso de remoción en presencia del catalizador, después se determinó la capacidad del ozono como agente oxidante en el proceso de desulfuración y se eligió el disolvente de extracción para las pruebas en las cuales se utilizaron las combinaciones de agentes oxidantes antes mencionadas. En las últimas pruebas se varió la relación de diesel a disolvente para encontrar la mejor relación en base a su producción de sulfonas.

En las pruebas presentadas se utilizaron dos mezclas de diesel modelo: la primera constituida por DBT en n-hexadecano (usada para las primeras pruebas de remoción) y una mezcla con los tres compuestos dibenzotiofénicos en n-hexadecano (usada para las pruebas de remoción y combinación de agentes oxidantes). Para las pruebas en las cuales se utilizó ozono, se usaron dos mezclas modelo: DBT en Acetonitrilo (DBT/MeCN) y DBT en Butirolactona (DBT/BuLa)

Los compuestos benzotiofénicos de todas las pruebas fueron monitoreados por cromatografía de gases, mientras que la existencia de agente oxidante se determinó por medio de yodometría o permanganometría, para H₂O₂ ó TBHP respectivamente.

El trabajo esta estructurado en: “Antecedentes”, en donde se presentan las bases teóricas de este estudio, estudios relacionados con las propuestas hechas por este trabajo y los objetivos del mismo. “Desarrollo Experimental” en el cual se explica cómo se preparó el catalizador el cómo y el por qué de las pruebas desarrolladas; la presentación y el análisis de las pruebas de acuerdo con sus bases teóricas se comentarán en “Resultados y Discusión”. A partir de las premisas que se presenten en este apartado se construirán las “Conclusiones” como cierre de este estudio.

También se añaden apéndices conteniendo las propiedades físico-químicas de los compuestos que conforman este estudio, una breve descripción de las técnicas de Yodometría, Permanganometría y Cromatografía de Gases, Microscopía Electrónica de Barrido. Así como curvas de calibración de reactivos utilizados y las características técnicas de los generadores de ozono utilizados.

Capítulo II.

Antecedentes.

En esta sección se presenta la importancia de realizar este estudio, también se comentan trabajos relacionados para tener una mejor comprensión del desarrollo experimental presentado y, con base en lo anterior, se plantean los objetivos del trabajo.

2.1. Importancia de la calidad de los combustibles: Panorama Ambiental.

El problema de la contaminación ambiental es un fenómeno que se ha enfatizado en las últimas décadas, su origen y causas son muy variados; en general esta situación es producto de algunos factores entre los que destacan:

- La alta densidad de población de las zonas urbanas.
- La concentración de la actividad industrial.
- El aumento en el número de vehículos en circulación.
- Las condiciones climatológicas y meteorológicas adversas

Actualmente, a nivel internacional, el problema ambiental juega un papel preponderante en las políticas del desarrollo de los países. En los principios del desarrollo industrial, se presentaba un binomio que lo integraban los productores de los energéticos y los consumidores de los mismos. Como se sabe, la energía que mueve al mundo es el eje motriz del desarrollo de las naciones.

Así, hasta hace algunos años, el productor de los combustibles obtenía energéticos que satisfacían integralmente las necesidades del consumidor. En los últimos años, esta

relación recíproca se ha visto interrumpida por el fenómeno del deterioro del entorno ambiental, producto de las diferentes actividades actuales.

Resultante de esta preocupación por preservar los recursos que nos ha dado la naturaleza, nace un nuevo enfoque del desarrollo de los países y se origina un fenómeno simbiótico que da origen a un triángulo estratégico: la combinación del productor de los energéticos, el sector que los consume y las normas ambientales que regulan las actividades; para con ello buscar soluciones al problema ambiental y lograr el desarrollo sostenido en las naciones.

Al hacer referencia al crecimiento sustentable de los países, se está considerando a los combustibles como un factor importante dentro del mismo, comprendidos los utilizados por la industria automotriz, los que juegan un papel preponderante junto a los de servicio industrial: Las gasolinas y el Diesel.

Las gasolinas y el Diesel denominados convencionales en un principio y que en la actualidad se ha desarrollado una nueva generación de ellos. Estos energéticos han sido modificados en su formulación con el fin de minimizar su impacto al ambiente al emplearse en las diversas actividades que el desarrollo de los países demanda.

Estos combustibles se han caracterizado por su disminución de compuestos azufrados, ya que estos son responsables de la corrosión de equipos de refinación; además genera óxidos de azufre (SO_x) durante la combustión en los convertidores catalíticos. Estos óxidos contribuyen la formación de lluvia ácida, ozono y smog [Cedeño y col. 2006].

En el 2006 la Comunidad Europea y los Estados Unidos impusieron regulaciones para disminuir el contenido de azufre en gasolina y diesel a menos de 50 ppm y 15 ppm para el diesel en el año 2010 [Song y col. 2006; Babich y col. 2003]

En México también se sigue la tendencia de disminuir el nivel de azufre en diesel y gasolinas: a partir de 1986 se inició el proceso de sustitución del Diesel Nacional (posteriormente llamado Diesel) por Diesel Especial (al que se le identificó como Diesel Desulfurado); proceso que se concluyó en los primeros meses de 1993. En el 2006 se modificó la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, en la cual se exige 30 ppm de nivel de azufre en gasolinas y 15 ppm en diesel.

2.2. Desulfuración.

Existen diferentes métodos para disminuir los niveles de azufre, estos métodos pueden clasificarse en base al proceso principal para remover los compuestos azufrados (Fig. 2.1).

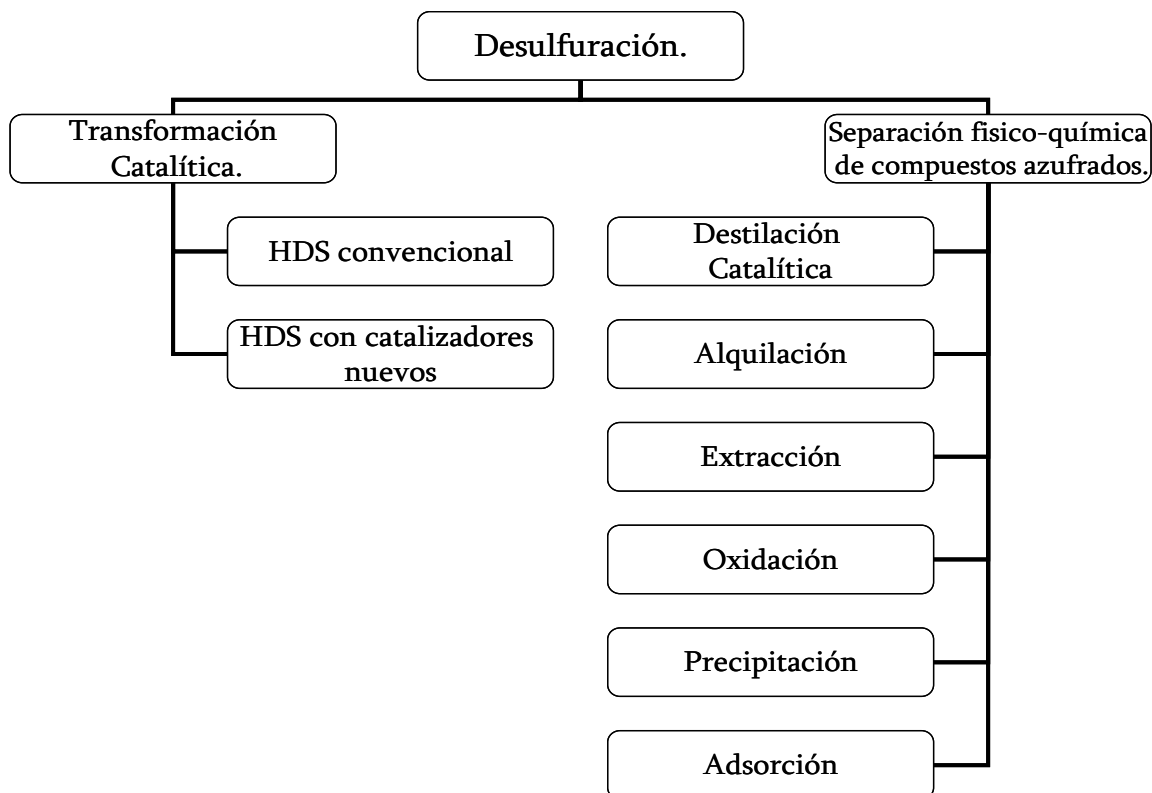


Fig. 2.1 Tecnologías de desulfuración clasificadas por el proceso de remoción de azufre [Babich y col. 2003].

Las tecnologías más desarrolladas e investigadas son las que convierten catalíticamente a los compuestos organoazufrados con la eliminación de azufre del combustible; tales transformaciones catalíticas incluyen el hidrotratamiento convencional (HDS) e hidrotratamiento con catalizadores nuevos y/o mejoras en el diseño del reactor.

El objetivo principal de las tecnologías del segundo tipo es la aplicación de procesos físico-químicos diferentes al proceso HDS. Estas tecnologías incluyen como paso principal destilación, alquilación, oxidación, extracción, adsorción o combinaciones de estos procesos.

2.2.1. Tecnología de HDS.

La HDS catalítica se lleva a cabo a temperaturas elevadas y el hidrógeno convierte a los compuesto organoazufrados en ácido sulfúrico e hidrocarburos.

El proceso convencional de HDS se realiza en presencia de catalizadores sulfurados de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Su efecto en términos del nivel de desulfuración, actividad y selectividad depende de las propiedades específicas del catalizador utilizado (concentración de especies activas, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (protocolo de sulfuración, temperatura, presión parcial de hidrógeno y H_2S), la naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en el combustible, y el diseño de reactor y del proceso [Babich y col. 2003].

La reactividad de los compuestos azufrados varía generalmente dependiendo de su estructura y el lugar donde se encuentra el átomo de azufre. Las fracciones de crudo de bajo punto de ebullición contienen principalmente mercaptanos, sulfuros, y disulfuros.

Estos son muy reactivos en el proceso de HDS y pueden ser completamente removidos del crudo.

Para fracciones con punto de ebullición mayor, tales como nafta pesada, diesel y FCC ligero, contienen principalmente anillos tiofénicos. Estos compuestos incluyen tiofenos, benzotiofenos y sus derivados alquilsustituídos. Estos compuestos son más difíciles de remover que los mercaptanos y sulfuros vía HDS. La fracción más pesada contiene benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos (DBT), y dibenzotiofenos alquilados, estos compuestos son los menos reactivos en HDS.

El modelo de HDS de los compuestos tiofénicos se da en dos vías. La primera vía es cuando el átomo de azufre es removido de la molécula (Hidrogenólisis). En la segunda vía el anillo aromático es hidrogenado y el azufre removido (Hidrogenación). Ambos mecanismos ocurren en paralelo empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador. El mecanismo predominante depende de la naturaleza del compuesto azufrado, las condiciones de reacción, y el catalizador usado. En las mismas condiciones de reacción, el DBT reacciona preferentemente por Hidrogenólisis, mientras que el DBT alquilado en las posiciones 4 y 6 presenta los dos mecanismos antes mencionados.

La reactividad de los compuestos azufrados en HDS presenta la siguiente tendencia (del más al menos reactivo): Tiofenos > Tiofenos alquilados > Benzotiofenos > Benzotiofenos alquilados > DBT y DBT alquilados sin sustituyentes en las posiciones 4 y 6 > DBT alquilado con un sustituyente en la posición 4 ó 6 > DBT alquilados con alquilsustituyentes en las posiciones 4 y 6. La desulfuración profunda de los combustibles implica una conversión cada vez mayor de los compuestos más

refractarios [Song y col. 2003]. En la figura 2.2 se muestra la reactividad diferentes compuestos en el proceso HDS.

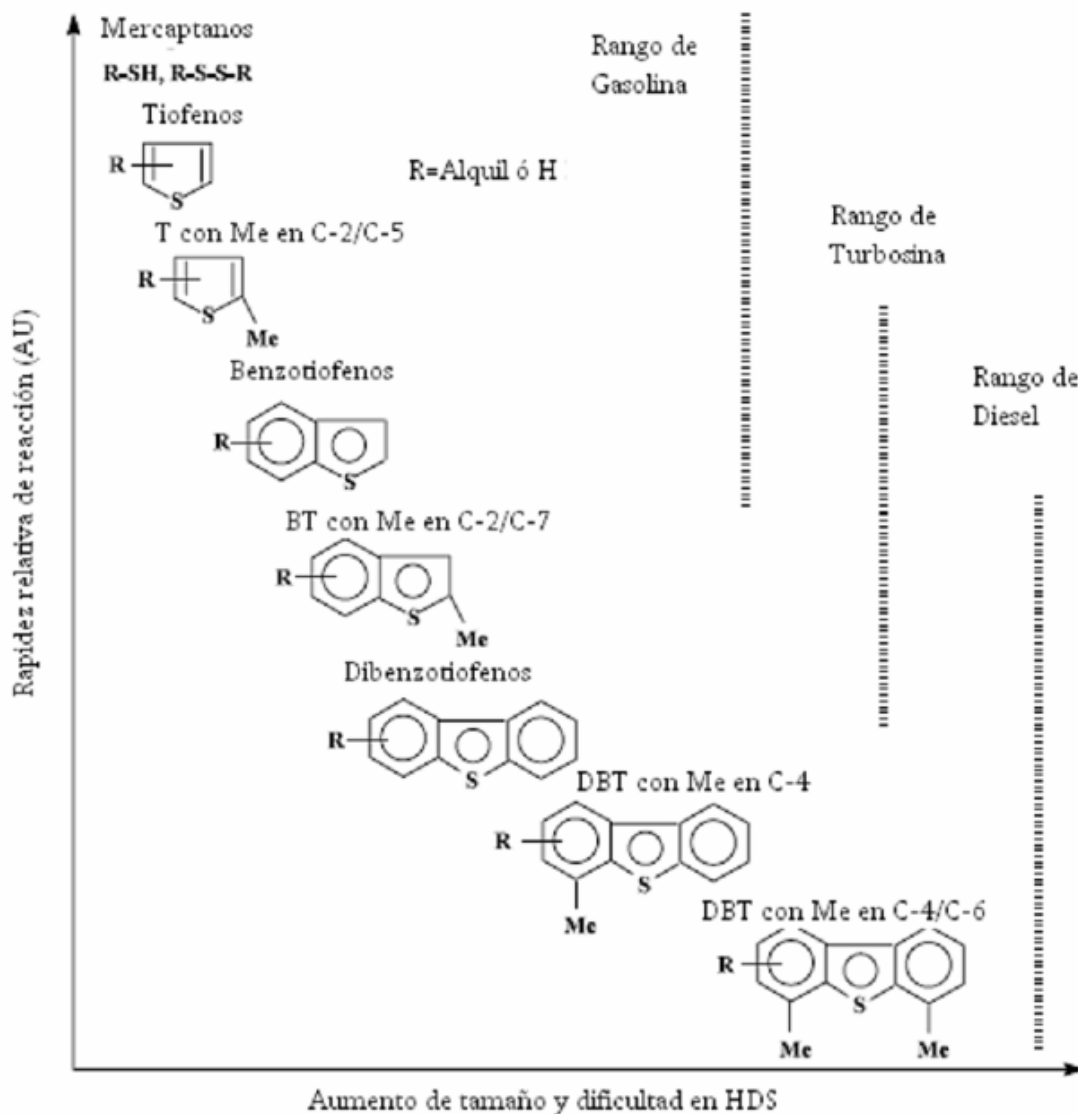


Fig. 2.2 Reactividad de compuestos organoazufrados en HDS [Song 2003].

A partir de diferentes estudios de los parámetros del proceso de HDS, se han reportados muchos valores de actividad catalítica. Por ejemplo, en un reactor de flujo continuo, se encontró que un catalizador de NiMo es más activo para desulfurar el 4, 6-

Dimetilbenzotiofeno (4,6-DMDBT) que un catalizador de CoMo [Babich y col. 2003]. En contraste, la desulfuración de los mismos compuestos en un reactor batch se ve favorecida por un catalizador de CoMo. Sin embargo, al desprestigiar algunas diferencias experimentales, se puede llegar a conclusiones generales sobre el comportamiento de los catalizadores de CoMo y NiMo [Babich y col. 2003].

Los catalizadores convencionales de CoMo son mejores para desulfurar vía Hidrogenólisis mientras que su actividad en el Hidrogenación es relativamente baja y, como resultado, existe un bajo consumo de hidrógeno. Esto hace que el catalizador de CoMo sea mucho más atractivo para desulfurar FCC. En contraste, el catalizador de NiMo posee una gran actividad en Hidrogenación.

2.2.2. Desventajas de la HDS.

Una desulfuración profunda en las corrientes de una refinería es posible cuando las condiciones del proceso HDS se vuelven más severas, desafortunadamente los resultados de estas condiciones no sólo dan como resultado la disminución del nivel de azufre sino también reacciones indeseadas. Cuando la gasolina de FCC es desulfurada a altas presiones, todas las olefinas se saturan y el número de octanos decrece. Al trabajar a temperaturas más altas se incrementa la formación de coque y como consecuencia, la desactivación del catalizador. Es importante hacer notar que la severidad de las condiciones de operación está limitada por el diseño de la unidad donde se lleva a cabo la HDS por el costo que esto implica.

2.3. Alternativas al Proceso HDS.

Las tecnologías que no usan hidrógeno para la descomposición catalítica de los compuestos azufrados serán tratadas en el presente apartado. Estos procesos son considerados muy atractivos por alcanzar altos niveles de reducción de azufre cambiando el punto de ebullición de las mezclas de hidrocarburos que contienen los compuestos azufrados, separándolos por medio de extracción o adsorción, o su descomposición por medio de oxidación selectiva.

2.3.1. Alquilación.

Cuando se aumenta temperatura de ebullición de los compuestos azufrados, estos pueden ser removidos de las fracciones ligeras por medio de destilación. La British Petroleum usa este proceso en una nueva tecnología para desulfurar FCC: “Olefinic alkylation of thiophenic sulfur” (OATS) [Babich y col 2003].

Este proceso emplea la alquilación de los compuestos tiofénicos por medio olefinas. Como resultado de la alquilación, aumenta la temperatura de ebullición de los compuestos azufrados presentes en los hidrocarburos. En comparación con el tiofeno (punto de ebullición alrededor de los 85°C), los tiofenos alquilados como el 3-hexiltiofeno tienen un punto de ebullición mucho mayor (221°C) lo que facilita su separación de la gasolina por medio de destilación.

El proceso OATS consiste en una sección de pretratamiento, un reactor OATS y una unidad de separación. Los compuestos tiofénicos son alquilados en presencia de catalizadores como BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 o SbCl_5 soportados en sílica o alúmina.

La eficiencia del proceso OATS esta limitado por dos procesos que entran en competencia: la alquilación de hidrocarburos aromáticos y la polimerización de las olefinas. Afortunadamente bajo las condiciones de reacción utilizadas, la alquilación de los compuestos azufrados ocurre mucho más rápido que la de los hidrocarburos aromáticos.

2.3.2. Desulfuración por Extracción.

La desulfuración extractiva esta basada en el hecho de que los compuestos azufrados son más solubles que los hidrocarburos en un disolvente apropiado. En un mezclador los compuestos azufrados son transferidos del combustible al disolvente debido a su mayor solubilidad en el disolvente, después la mezcla de combustible y disolvente es llevada a un separador.

La característica más atractiva de este proceso es que trabaja a bajas temperaturas y bajas presiones y que no existen cambios químicos durante el proceso. Debido a que los equipos utilizados no necesitan requerimientos especiales, este proceso se puede integrar al proceso HDS [Babich y col 2003].

2.3.3. Desulfuración por Precipitación.

La desulfuración por precipitación consiste en la formación y subsiguiente remoción de complejos de transferencia de carga. Estudios preliminares reportan para 4,6-DMDBT en hexadecano, al 2,3,5,7-tetranitro-9-fluoreno (TFN) como un π -aceptor más eficiente. Una suspensión de π -aceptor y el azufre contenido en el combustible son mezclados en un reactor donde el complejo de transferencia carga se forma a partir de

π -acceptor y DBT. El paso consecutivo es la filtración del complejo formado y su recuperación del π -acceptor usando un sólido adsorbente.

La eficiencia de este proceso es muy baja. Un tratamiento con este proceso remueve sólo el 20% de los compuestos azufrados presentes. Además, hay una competencia entre la formación del compuesto del DBT y otros compuestos no azufrados [Babich y col. 2003].

2.3.4. Desulfuración por Adsorción.

La desulfuración por adsorción (ADS) parte de la facilidad de un sólido para adsorber selectivamente a los compuestos azufrados presentes en el combustible. Basado en el mecanismo de interacción del compuesto azufrado y el adsorbente, la ADS puede ser dividido en dos grupos: desulfuración por adsorción y desulfuración, y desulfuración por adsorción reactiva. La desulfuración por adsorción emplea la interacción química entre el compuesto azufrado y el adsorbente, el compuesto azufrado se mezcla con el adsorbente, y el azufre es liberado del hidrocarburo y llevado a regeneración. La eficiencia de este proceso esta principalmente limitada por su capacidad para adsorber, su selectividad para los compuestos azufrados, durabilidad y regenerabilidad.

La desulfuración por adsorción se ha estudiado para remover compuestos azufrados de nafta [Babich y col. 2003] con 550 ppm de azufre al inicio en un reactor batch, utilizando carbón activado y zeolita como adsorbentes. El carbón activado ha presentado la mayor capacidad, pero la menor adsorción de compuestos azufrados.

2.3.5. Desulfuración Oxidativa (ODS).

Este método también llamado proceso de Oxidación y Extracción, ha sido de los más atractivos durante los últimos años como una alternativa para disminuir el contenido de azufre en combustibles, debido a que este proceso no requiere hidrógeno; además trabaja a presión atmosférica y temperaturas menores a 100°C.

Otra de las ventajas del proceso de ODS es la alta reactividad que presentan los compuestos benzotiofénicos, los cuales son considerados refractarios en el proceso de HDS.

El proceso de ODS de compuestos benzotiofénicos, en presencia de un disolvente de extracción y con un catalizador sólido, se lleva a cabo básicamente en dos pasos [Gómez y col. 2005]; primero los compuestos de azufre son extraídos y posteriormente oxidados a sus correspondientes sulfonas, conforme al siguiente esquema de reacción consecutivo $S_{(\text{diesel})} \rightarrow S_{(\text{disolvente})} \rightarrow \text{Sulfona}_{(\text{disolvente})}$: (S=compuesto azufrado). (Fig. 2.3).

La extracción de los compuestos de azufre se logra en pocos minutos, por lo que se considera que el paso determinante es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados, sin embargo, la cantidad extraída debe determinar el alcance de reacción, de tal forma que si se incrementa la cantidad extraída sería posible incrementar la eficiencia del proceso ODS.

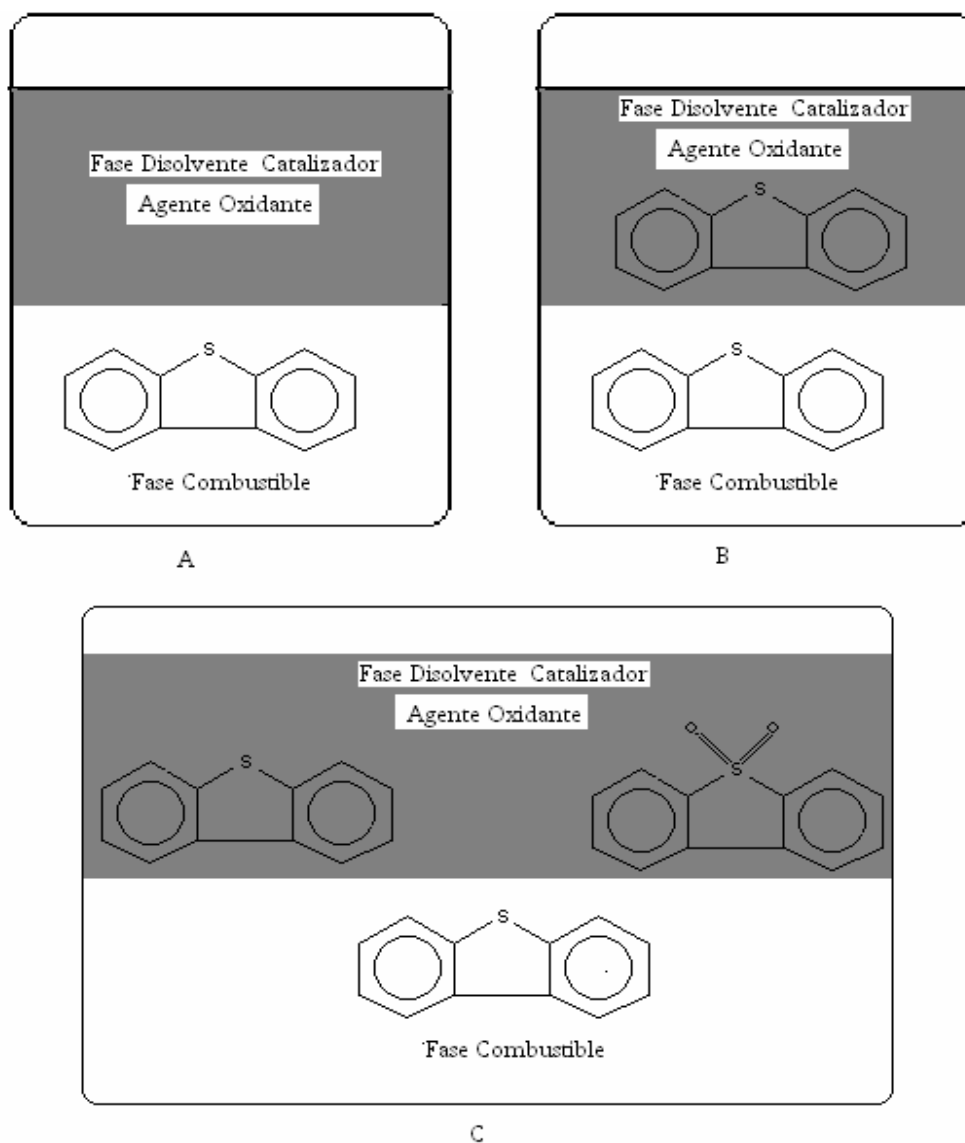


Fig. 2.3 Proceso de ODS: A) Inicio; B) Extracción de compuestos benzotiofénicos C) Oxidación de los compuestos azufrados presentes en la fase disolvente.

Las moléculas de sulfonas son más polares que los compuestos dibenzotiofénicos [Otsuki y col. 2000; Te y col. 2001; Murata y col. 2004], éstas se encuentran preferentemente en el disolvente y como éstas participan en un esquema de reacción consecutivo. El equilibrio de extracción (primera etapa) se desplaza debido a la

oxidación de los DBTs (segunda etapa), favoreciéndose la remoción total de los compuestos benzotiofénicos.

Se han realizado diversos estudios del proceso ODS, principalmente sobre el oxidante usado, el disolvente de extracción, el uso de catalizadores líquidos o sólidos, así como la influencia de otros compuestos presentes en el proceso.

El disolvente juega un papel muy importante en reacciones catalíticas llevadas a cabo en fase líquida. Este efecto es fuertemente dependiente de la naturaleza del catalizador y la naturaleza del sustrato.

La oxidación de algunos compuestos azufrados depende de la naturaleza del disolvente [Hulea y col. 1996]: los disolventes próticos (como en metanol y etanol) favorecen la reacción, mientras que los solventes apróticos (acetona y tetahidrofurano) la inhiben.

Gómez y col. [2005] reportan el efecto de varios disolventes en el proceso ODS. En este estudio se utilizaron como disolventes de extracción: acetonitrilo (MeCN), γ -Butirolactona (BuL), 2 Ethoxietanol (EEOH) y N,N-Dimetilformamida (DMF). El EEOH y la DMF no presentan alguna tendencia de remoción y fueron los disolventes de extracción que provocaron una baja remoción, mientras que con MeCN y BuL se obtiene una remoción mayor al 85%, teniendo la misma tendencia en los compuestos benzotiofénicos la cual es la siguiente: DBT > 4-DMDBT > 4,6-DMDBT.

La etapa de extracción dentro del proceso de ODS puede ser inhibida por la presencia de algún agente que tienda a cambiar la polaridad del disolvente [Reichardt C. 1990]. Por lo que la remoción total puede ser afectada por un cambio en la polaridad del disolvente. De los factores que afectan el proceso de extracción, la presencia del agua es el factor predominante. El agua tiende a cambiar la polaridad del disolvente [Gómez y

col. 2005], lo cual inhibe la extracción de compuestos organoazufrados y por ende la oxidación de los mismos.

Se han reportado el uso de varios catalizadores y agentes oxidantes para el proceso ODS: Wang y col. [2003] reportan el uso de Terbutil hidroperóxido en presencia de varios catalizadores soportados en alúmina (Al_2O_3), la actividad de los catalizadores decrece en el siguiente orden: $\text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{ZrO}_2 > \text{CrO}_3$, mientras que la reactividad de los compuestos azufrados muestra la siguiente tendencia: $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT} > \text{BT}$. La conversión de DBT máxima reportada para este estudio es del 86.13%.

En ausencia del oxidante y catalizador [Cedeño y col. 2006] se alcanza una remoción de los compuestos azufrados del 30% al 50%, sólo por el proceso de extracción física

Ishihara y col. [2005] reportan de desulfuración oxidativa gasoleo ultra ligero (LGO) usando $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y TBHP en un reactor continuo, llegando a conversiones mayores a 85% a una temperatura de 80°C y 100°C.

Uno de los agentes más utilizados en el proceso ODS es el Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) Al-Shahrani y col. [2007] analizaron la oxidación de compuestos dibenzotiofénicos con H_2O_2 y CH_3COH en presencia de catalizadores de tungsteno. Los resultados obtenidos muestran una conversión casi del 100% de los compuestos azufrados utilizados, el orden de reactividad reportado es: $4,6\text{-DMDBT} > \text{DBT}$. Al usar H_2O_2 en presencia de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ Cedeño y col [2005] reportan el siguiente orden de reactividad: $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$.

En los estudios anteriormente mostrados, las conversiones de los compuestos azufrados aumentan de manera proporcional con la temperatura de reacción. Cedeño y col. [2006] mencionan que a bajas temperaturas, el proceso de extracción y oxidación se desarrollan en serie-paralelo debido a la presencia de un exceso de agente oxidante; mientras que a temperaturas mayores a 60°C el esquema es consecutivo, a consecuencia de la alta descomposición térmica de los agentes oxidantes.

También se ha utilizado oxígeno molecular como agente oxidante en el proceso ODS: Xiaoliang y col. [2007] analizan la actividad de sales de Fe (III) al utilizar este agente oxidante. El nivel de conversión alcanzado es casi del 40%, además se menciona que el compuesto más reactivo en este sistema es el 2-metildibenzotiofeno.

El ozono es considerado como uno de los oxidantes más fuertes. En 1999 Otsuky y col. lo utilizaron para eliminar el azufre remanente en un gasoil ligero previamente hidrodesulfurado, utilizando ácido fórmico como catalizador. La relación de ozono a compuestos azufrados usada para este estudio fue de 210, logrando bajo estas condiciones una conversión mayor del 95% para los compuestos dibenzotiofénicos; además reportan al 4,6-DMDBT mucho más reactivo que el DBT.

Cabe señalar que al usar ozono u oxígeno como agentes oxidantes, los compuestos dibenzotiofénicos con grupos metilo son los más reactivos. Probablemente porque el grupo metilo que se encuentra en el anillo aromático es un donador de electrones lo cual aumenta la densidad electrónica del átomo de azufre atacado por el oxígeno [Xiaoliang y col. 2007]. También este cambio en el orden de reactividad puede atribuirse a que el radical oxidante formado logra atacar al átomo de azufre, sin el problema que genera el impedimento estérico de los grupos metilo en radicales oxidantes formados por H₂O₂ y TBHP.

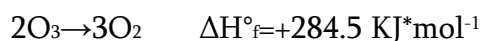
2.4. Ozono.

En la industria química se han utilizado varios agentes oxidantes como permanganatos, cloratos, peróxidos etc. Uno de los métodos más prometedores dentro de la industria química es el uso de ozono como agente oxidante. El ozono reacciona con mayor energía que los agentes oxidantes antes mencionados y además, el subproducto de la oxidación sólo es oxígeno molecular.

No se conoce lo suficiente sobre la química de las reacciones de ozono con compuestos orgánicos, debido a que la cinética de dichas reacciones sólo ha sido investigada en pocos casos. Esto es porque la mayoría de las reacciones donde el ozono se ve involucrado proceden a una gran velocidad y con una baja energía de activación, lo cual implica algunas dificultades experimentales. Algunos métodos modernos para estudiar reacciones con altas velocidades han mejorado dichos problemas [Razumovskii y col. 1994].

El ozono fue conocido por primera vez en 1840 por el químico alemán C. F. Schonbein (1799-1868), quien determinó que el olor producido por la explosión de un compuesto desconocido al que llamó ozono, del griego ozein (que significa oler). Pero fue hasta 20 años después que se reveló que el ozono era un alótropo triatómico del oxígeno. En 1863 Thomas Andrews demostró que el ozono está formado sólo por oxígeno, y en 1863 Soret estableció la relación entre el oxígeno y el ozono: “Tres volúmenes de oxígeno produce dos volúmenes de ozono”.

La formación del ozono es endotérmica:



El ozono es termodinámicamente inestable y regresa espontáneamente a oxígeno.

Comercialmente el ozono ha sido utilizado como agente químico, para purificación de agua potable, como desinfectante en el tratamiento de aguas residuales, y para tratar fibras naturales.

2.4.1. Propiedades Físico-Químicas del Ozono.

El ozono es un gas azul pálido muy irritante, más denso que el aire, muy reactivo e inestable, el cual no puede ser almacenado ni transportado, por lo tanto tiene que ser generado “in situ”. Es tóxico y explosivo, incluso a bajas concentraciones. En la estratosfera, la producción de ozono ocurre naturalmente (con concentraciones entre 5 y 10 ppm), protegiendo al planeta y a sus habitantes al absorber los rayos UV.

En base al análisis de su estructura electrónica, la molécula de ozono tiene la siguiente estructura resonante (Fig.2.4):

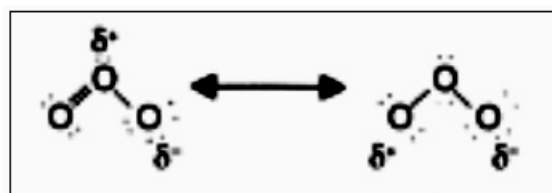


Fig. 2.4 Estructura resonante del ozono [Contreras 2002].

La solubilidad del ozono en varios solventes ha sido tema de muchos estudios. Algunos estudios [Pobedimiskii y col.1970] muestran que la solubilidad sigue la ley de Henry, sin embargo los coeficientes reportados en varios estudios no son consistentes. Además este estudio llega a las siguientes conclusiones: el ozono conserva el mismo estado tanto en mezcla gaseosa como en el solvente utilizado y la solubilidad del ozono no debe variar si no existe una interacción específica con el disolvente.

En la tabla 2.1 se observa un comportamiento anormal en la solubilidad del ozono en agua: es mucho más baja que en otros solventes (casi 7 veces menor). La baja solubilidad en agua es característica de gases no polares (H₂, He etc.), esto puede explicarse por los cambios en la estructura del agua ante la presencia del ozono (formación de radicales •OH).

Solubilidad O ₃ (mol/L)	Disolvente							
	H ₂ O	CH ₃ COO	H ₃	n-C ₆ H ₁₄	n-C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ COO	H	CCl ₄
	0.32	1.8	1.5	1.7	2.0			2.1

Tabla 2.1. Solubilidad del ozono en diferentes disolventes a 0°C [Razumovskii y col. 1994].

La estabilidad del ozono en algunos disolventes esta influenciada por la presencia de metales, impurezas y la temperatura; en agua [Contreras 2002] el ozono es aproximadamente 14 veces más soluble que el oxígeno y un incremento de la presión o una disminución de la temperatura mejoran la solubilidad del ozono en la fase acuosa (Tabla 2.2).

Temperatura (°C)	Solubilidad (Kg*m ⁻³)
0	1.09

10	0.78
20	0.57
30	0.40
40	0.27
50	0.19
60	0.14

Tabla 2.2 Solubilidad del ozono en agua [Contreras 2002].

La química del ozono es gobernada por su fuerte naturaleza electrofílica. La tabla 2.4 compara el potencial de oxidación del ozono con otros agentes oxidantes.

Especie	Potencial de Oxidación (eV)
Flúor	3.06
Radical Hidróxido	2.8
Radical Oxígeno	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.77
Radical Peróxido	1.7
Cloro	1.36

Tabla 2.3 Potencial de oxidación de algunos agentes oxidantes.

2.4.2. Generación de Ozono.

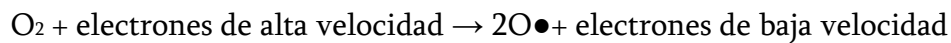
2.4.2.1. Generación Electrolítica.

La generación electrolítica de ozono tiene una importancia histórica, ya que por medio de este método Schöbein en 1840 logró sintetizar por primera vez ozono por medio de electrólisis de ácido sulfúrico. La simplicidad del equipo lo hace muy atractivo para generar ozono en pequeña escala.

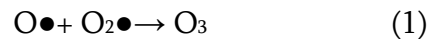
Algunas ventajas de este proceso son el uso de corriente directa de bajo voltaje, y no utiliza aire, una de sus desventajas es la corrosión de los electrodos.

2.4.2.2. Efecto Corona.

Cuando un electrón es acelerado a altas velocidades y contiene energía de 6 a 7 eV, ocurre una interacción entre moléculas de oxígeno y el electrón, la cual da lugar a dos átomos de oxígeno. La velocidad de disociación del oxígeno por corona-impacto del electrón depende de la distribución de la energía en la descarga.



La descarga corona esta compuesta de numerosas pulsaciones de descargas, las cuales, duran 10 ns. Los átomos activos reaccionan rápidamente con moléculas de oxígeno, de acuerdo a la ecuación 1.



La formación de ozono a través de descargas eléctricas en un gas procesado está basado en las descargas corona no homogéneas en el aire u oxígeno. Hay numerosas microdescargas distribuidas, las cuales efectivamente generan ozono, el cual aparece en cada microdescarga que dura aproximadamente algunos nanosegundos, durando entre 2.5 a 3 veces más tiempo en el aire, que en el oxígeno [Clemente y col. 2007]. La densidad de corriente varía entre 100 y 1000 A/cm².

El efecto corona es el más utilizado para la generación de ozono. El proceso generalmente consta de los siguientes equipos: Una fuente de gas (compresor ó tanque de oxígeno), filtros para eliminar polvo, deshumidificador y un generador de ozono.

Es de gran importancia que el gas (oxígeno o aire) se encuentre libre de humedad para el efecto corona. Esto limita la formación de ácido nítrico, además se protege al generador e incrementa la producción de ozono. Si se utiliza aire se obtiene un máximo de 3 a 5 g de ácido nítrico por kilogramo de ozono generado. Si se incrementa la presencia de agua durante el proceso, se generan grandes cantidades de óxidos de nitrógeno durante la descarga, también se forman radicales hidróxido que se combinan con radicales oxígeno y ozono. Ambas reacciones reducen la eficiencia de producción de ozono. Además al utilizar aire, los óxidos de nitrógeno pueden formar ácido nítrico, el cual puede causar corrosión al equipo.

Cuando se utiliza oxígeno o se añade al aire utilizado en el proceso, la generación de ozono se ve incrementada de 1.7 a 2.5 veces.

2.4.3. Descomposición del Ozono.

Aunque el ozono es considerado un agente oxidante fuerte para remover compuestos orgánicos tóxicos, tiene como limitante la selectividad de estos compuestos y su generación de sus óxidos correspondientes. Al usarse en agua, la ozonización forma los radicales $\bullet\text{OH}$, los cuales se sabe que son oxidantes no selectivos [Jung y col. 2006] una alternativa es el uso de un catalizador de óxidos metálicos en el proceso de ozonización.

Aunque el efecto del pH de la solución en ozonización en presencia de catalizadores sólidos es controversial, algunos estudios [Dionysiu y col. 2000] muestran que la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en la oxidación catalítica es independiente del nivel de pH en la solución.

Otros estudios [Andreozzi y col. 1996; Beltrán y col. 2003] se han enfocado en el estudio del mecanismo de la ozonización catalítica. Éstos sugieren que descomposición del ozono es iniciada por la adsorción en la superficie del catalizador, y las características de la superficie del catalizador tienen una gran influencia en la descomposición del ozono.

Aunque el efecto del catalizador en la descomposición del ozono depende de algunos factores tales como la distribución y morfología de las partículas, es evidente que al tener un tamaño menor de partículas en el catalizador, se presenta un aumento de sitios activos en la superficie.

2.4.4. Reacciones de Ozono con Compuestos Azufrados.

La gran diversidad de compuestos orgánicos azufrados usados en la química y en la ingeniería química crea un amplio espectro de problemas, en donde se discute la investigación de la cinética y el mecanismo de reacción del ozono con compuestos azufrados para obtener compuestos con una importancia técnica y práctica.

A partir de la tabla 2.4 se observa que los compuestos azufrados disueltos en tetracloruro de carbono reaccionan con el ozono de forma rápida, además por los valores tan parecidos entre el sulfuro de metilo y el sulfuro de dibutilo se puede asumir que la reacción se da principalmente con el átomo de azufre.

El producto principal de los primeros cuatro compuestos presentes en la tabla 2.4 es su correspondiente sulfóxido, el cual puede ser oxidado a su correspondiente sulfona, pero a una velocidad mucho menor. Las constantes presentadas en la tabla 2.4 están basadas en la producción de sulfóxidos.

Compuesto	Fórmula	Concentración (mol/L)			k (L*mol ⁻¹ *s ⁻¹)
		(O ₃) _{inicial} *	(O ₃) _{final} *	(Productos)*	
		10 ⁵	10 ⁵	10 ⁴	
Sulfuro de metilo	CH ₃ -S-CH ₃	1.72	0.75	2.7	1.5*10 ³
Di-n-butilsulfuro	C ₄ H ₉ -S-C ₄ H ₉	1.83	1.38	0.13	1.9*10 ³
Sulfuro de bis(β-oxiisopropil)	(OH-CH ₂ -CH ₂ -) ₂ S	4.00	0.47	29.4	7.9*10 ²
disulfuro de bis(β-oxiisopropil)	(HO-CH ₂ -CH-) ₂ S ₂	3.35	1.88	53.4	47
Dimetil sulfóxido	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-S-CH}_3 \end{matrix}$	2.12	1.79	4.33	7.6
Dibutil sulfóxido	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{-S-C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$	1.9	1.6	23.3	19

Tabla 2.4 Constantes de velocidad de reacciones con ozono y compuestos azufrados

[Razumovskii y col. 1994].

Para la ozonización del di-n-butil sulfuro (Fig. 2.5) se puede observar que la concentración de su correspondiente sulfóxido pasa a través de un máximo (curva 2), el cual corresponde a un pequeño cambio en la concentración de ozono en la reacción. La concentración de sulfona (curva 3) crece continuamente durante el tiempo de reacción. Es notorio que la sulfona es detectada casi al principio de la reacción, cuando su formación no puede ser explicada a partir de la oxidación del sulfóxido debido al valor de su constante de velocidad. Una pequeña parte se forma simultáneamente con el sulfóxido.

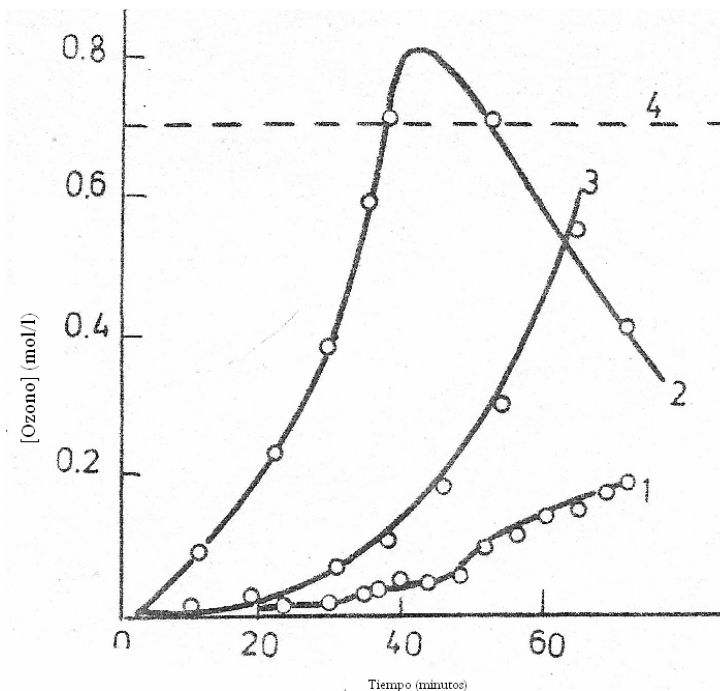


Fig. 2.5 Cinética de formación y consumo de sulfóxido y sulfona por medio de ozonización de una solución al 5% de $C_4H_9-S-C_4H_9$ en CCl_4 : (1)=[O_3]_{gas}; (2)=[Sulfóxido]; (3)=[Sulfona]; (4)=[O_3]_{inicial} [Razumovskii y col. 1994].

A partir de la información presentada anteriormente se pueden realizar conclusiones sobre el mecanismo de reacción, sin embargo, es difícil explicar la producción de sulfóxidos y sulfonas, sin la descomposición de los enlaces de C-S. Una posible explicación es la formación del un radical libre capaz de participar en la reacción en cadena, en donde el enlace C-S permanece (Ver fig. 2.6).

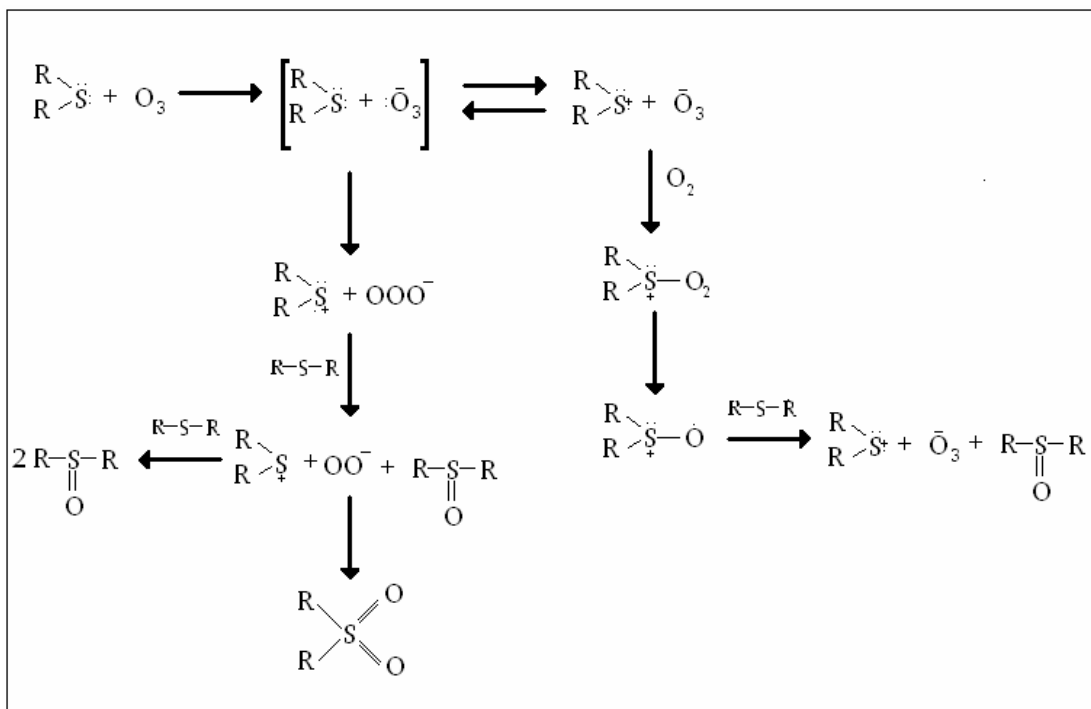


Fig. 2.6 Mecanismo de Oxidación de Compuestos Azufrados con Ozono [Razumovskii y col. 1994].

2.5. Objetivos.

2.5.1. Objetivo General.

Estudiar el proceso de desulfuración oxidativa en compuestos dibenzotiofénicos presentes en diesel utilizando combinaciones de agentes oxidantes.

2.5.2. Objetivos Particulares.

- Sintetizar el catalizador de pentóxido de vanadio sobre gamma alúmina (γ - Al_2O_3) por medio de la técnica de “Dispersión Térmica”.
- Caracterizar el catalizador preparado por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).
- Seleccionar las condiciones de trabajo para utilizar ozono como agente oxidante en el proceso de desulfuración oxidativa (tipo de reactor y disolvente de extracción).
- Analizar el efecto del catalizador durante la extracción física de los compuestos azufrados.
- Analizar el proceso ODS usando ozono como agente oxidante en presencia del catalizador preparado.
- Usar combinaciones de agentes oxidantes (TBHP/O_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), variar la cantidad de los mismos, así como la relación entre el disolvente de extracción y

el diesel; con el fin de encontrar las condiciones óptimas en base a la remoción de compuestos azufrados.

2.6. Hipótesis de Trabajo.

- Al usar ozono como agente oxidante, es preferible usar un reactor tubular empacado para mejorar el área de contacto entre las fases presentes.
- En estudios anteriores se ha demostrado que el ozono en grandes cantidades puede participar como agente oxidante en el proceso ODS, al utilizar un catalizador se espera que la cantidad de ozono necesaria sea menor.
- Al usar TBHP ó H_2O_2 en el proceso de ODS, el compuesto más reactivo es el DBT, mientras que al usar ozono es el 4,6-DMDBT. Si se usa TBHP ó H_2O_2 combinado con ozono, la reactividad del DBT y 4,6-DMDBT será modificada y por ende, el nivel de desulfuración será mayor.

Capítulo III.

Desarrollo Experimental.

En el presente capítulo se describe la metodología y justificación de las pruebas realizadas, así como la síntesis y caracterización del catalizador utilizado.

3.1. Descripción General.

Las pruebas realizadas se pueden dividir en cuatro grupos principales: pruebas blanco, pruebas blanco en presencia de catalizador, pruebas usando ozono como agente oxidante y pruebas usando combinación de agentes oxidantes en presencia del catalizador. A continuación se presentan los materiales y reactivos de dichas pruebas.

- **Diesel Modelo**

Los reactivos utilizados para el diesel modelo fueron n-hexadecano y 3 de los compuestos benzotiofénicos más refractarios en el diesel: Dibenzotiofeno (DBT), 4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4, 6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

El n-hexadecano utilizado es reactivo analítico de Sigma-Aldrich con una pureza de 99%.

El DBT utilizado como reactivo proviene de Fluka Chemika con una pureza de 98%.

El 4-MDBT utilizado como reactivo proviene de Aldrich con una pureza de 96%.

El 4,6-DMDBT utilizado como reactivo proviene de Aldrich con una pureza 97%.

Para las pruebas de actividad se utilizaron dos tipos de diesel modelo: el primero esta constituido por n-hexadecano y DBT que fue utilizado para las pruebas en blanco. Para las pruebas de actividad en las que se combinaron agentes oxidantes y las pruebas en blanco en presencia de catalizador se utilizó un diesel modelo con n-hexadecano y los 3 compuestos dibenzotiofénicos antes mencionados. Para algunas pruebas en las que el ozono es el agente oxidante no se utilizó diesel modelo, en su lugar, fue elaborada una mezcla de DBT con cada uno de los disolventes de extracción utilizados.

La preparación del diesel modelo (o “mezcla reactiva”) para las pruebas en blanco consiste de 0.5g de DBT en 500 mL. de n-hexadecano. La diferencia entre las dos mezclas reactivas utilizadas para las pruebas restantes, es la adición de 0.5g de 4-MDBT y 0.5 g de 4,6-DMDBT.

El uso de un diesel modelo y no un diesel comercial es debido a que se necesita que las pruebas realizadas puedan ser repetibles y comparables, con un diesel comercial la concentración y la naturaleza de los compuestos a oxidar pueden ser distintos lo cual nos llevaría a trabajar sin un marco de referencia fijo y confiable.

- **Disolventes**

Un criterio importante para la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos es la naturaleza del disolvente a utilizar. Para las pruebas presentadas se usaron dos disolventes, en búsqueda de una mayor remoción de compuestos benzotiofénicos: γ -Butirolactona (BuLa) y Acetonitrilo (MeCN) ya que con estos disolventes de extracción se obtiene la mayor remoción total y mayor conversión de compuestos benzotiofénicos a condiciones muy similares a las presentadas [Gómez y col. 2006].

- **Agentes Oxidantes**

Los agentes oxidantes utilizados fueron:

- Terbutil hidroperóxido (TBHP), provisto por Sigma-Aldrich en solución acuosa al 70%.
- Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), provisto por REPROQUIFIN en solución acuosa al 30%.
- Ozono (O_3), el cual se obtuvo por medio de tres generadores: Biozon 3l (3l), Biozon k-20 (K20) y Ikal-Ha 1000L (IH) los dos primeros fueron proporcionados por la empresa Basktek S. A. de C.V.; el generador IH fue proporcionado por la empresa Ikal-Ha S. A. de C.V.

- **Catalizador.**

El catalizador fue preparado por la técnica de dispersión térmica (Thermal Spreading), la cual hace uso de la alta movilidad del V_2O_5 sobre alúmina a temperaturas mayores a su temperatura Tamman ($370^\circ C$) [Weckhuysen y col. 2003]. El calentamiento de una mezcla física de V_2O_5 y alúmina llevará a la dispersión de los óxidos de vanadio sobre el soporte de alúmina y a la formación de diferentes configuraciones superficiales de óxido de vanadio [Gómez y col. 2006]. Para realizar esta técnica se molió el V_2O_5 y la alúmina por separado en un mortero de ágata después se mezcló el pentóxido de vanadio con la alúmina siguiendo con el proceso de molienda, al final esta mezcla se lleva a una temperatura de $500^\circ C$ por 12 horas.

Para conocer las la composición elemental y la textura superficial de los catalizadores, estos fueron analizados a Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX).

- **Reactor.**

Para las pruebas realizadas se utilizaron dos tipos de reactores: Para algunas de las pruebas en blanco se utilizó un reactor de vidrio por lotes con 3 bocas de 300mL con agitación y chaqueta para conservar la temperatura de reacción (Fig. 3.1), el generador de ozono fue conectado en una de las bocas, también se conectó a un refrigerante para evitar la pérdida de disolvente por medio de vapor.

Para las pruebas restantes se utilizó un reactor tubular con un plato de vidrio poroso (Fig. 3.2) empacado con perlas de vidrio para aumentar el área de contacto entre las fases presentes (mezcla reactiva-disolvente y el ozono). El generador de ozono fue conectado en la base del reactor para que el flujo de aire-ozono pasara por el plato de vidrio poroso, el cual distribuye el flujo dentro del reactor. Al poner en contacto el ozono con el disolvente de extracción, puede existir arrastre de éste, para evitar esto, se conectaron dos refrigerantes en serie.



Fig. 3.1 Reactor por lotes.

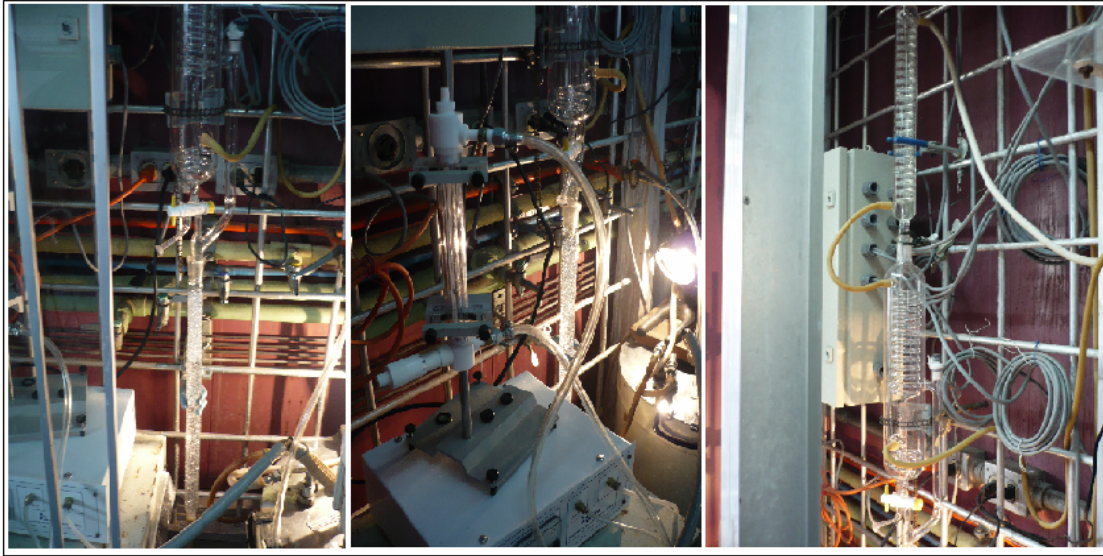


Fig. 2.2 Reactor tubular.

3.2. Generadores de Ozono.

A diferencia del generador HI, la generación de ozono del Biozon 3l y Biozon K-20 no es continua, por lo cual se tienen ciclos en cada uno de estos aparatos. Para el caso del Biozon 3l el ciclo es de 3 minutos de generación de ozono y 10 minutos de descanso, mientras que para el Biozon K-20 el ciclo es de 4 minutos de generación, 2 minutos de descanso, 4 minutos de generación y 10 minutos de descanso. Para determinar la cantidad de ozono generada por los equipos, se realizaron titulaciones por yodometría in situ, se prepararon soluciones ácidas de yoduro de potasio (KI) en las cuales se burbujeaba el ozono para formar yodo (I_2), el que posteriormente es titulado con solución de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$), como es descrito en el Apéndice B.

Para determinar el flujo de aire que generan 3l y K20 se conectaron a un matraz con 1 litro de agua y se tomó el tiempo que tardan en desplazarla en su totalidad.

3.3. Descripción de Pruebas de Actividad.

3.3.1. Pruebas en Blanco.

Estas pruebas fueron desarrolladas de la siguiente manera: en el reactor (tubular o por lotes) se conectó alguno de los generadores de ozono para inyectar sólo flujo de aire a fin de provocar un contacto íntimo entre la mezcla reactiva (la cual sólo contenía DBT) y el disolvente de extracción para promover la transferencia del compuesto benzotiofénico de la mezcla reactiva al disolvente de extracción. Estas pruebas se desarrollaron con una relación diesel/disolvente (D/D) de 1.

Al final de estas pruebas se tomaron muestras de ambas fases para determinar el grado de remoción promovido por el flujo de aire de los generadores de ozono. Estas pruebas se llevaron a cabo en ambos reactores para determinar si la geometría del reactor y el flujo de aire afectan la remoción del compuesto benzotiofénico al disolvente de extracción.

En estas pruebas sólo se utilizó el DBT como referencia de los compuestos benzotiofénicos, debido a que éste es el más reactivo y más fácil de remover en proceso de desulfuración oxidativa usando como agentes oxidantes TBHP [Wang y col. 2003] y H_2O_2 [Cedeño y col. 2005].

Para estudiar la remoción de los tres compuestos organozufrados el proceso se llevó a cabo en el reactor tubular y usando los generadores K-20 e IH.

3.3.2. Pruebas en Blanco en Presencia de Catalizador.

En estas pruebas se trabajó con el reactor tubular empacado con perlas de vidrio y conectado a dos refrigerantes. Las pruebas se realizaron de la siguiente forma: El reactor fue conectado al generador de ozono K20, con una relación D/D de 1, en presencia de 0.1g de V_2O_5/Al_2O_3 y se inyectó sólo el flujo de aire provocado por el generador en varios ciclos. Al final de la reacción se tomaron muestras de las dos fases para determinar el grado de remoción de compuestos azufrados.

La mezcla reactiva usada para estas pruebas estuvo constituida por los tres compuestos dibenzotiofénicos, con el fin de observar si la presencia del catalizador promueve el proceso de remoción de estos compuestos.

3.3.3. Pruebas con Ozono como Agente Oxidante.

Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de desulfuración oxidativa consta básicamente de dos etapas: la primera es la remoción de los compuestos benzotiofénicos a un disolvente de extracción y la oxidación de dichos compuestos en el disolvente (segunda etapa). Para que la oxidación de los compuestos azufrados arroje buenos resultados, el agente oxidante utilizado debe ser soluble en el disolvente de extracción propuesto, y debe tener la capacidad de oxidar los compuestos azufrados contenidos en dicho disolvente.

Para comprobar que el ozono puede ser utilizado en este proceso se desarrollaron pruebas simulando la segunda etapa del proceso ODS. Éstas fueron realizadas en el reactor tubular y sometidas a varios ciclos de ozono con el generador K20 usando como mezcla reactiva dos tipos de mezclas modelo: DBT en Acetonitrilo (DBT/MeCN)

y DBT en Butirolactona (DBT/BuLa). En estas pruebas se tomó muestra al inicio y al final de la reacción para determinar la cantidad de compuesto presente en el disolvente y la cantidad de sulfona. La cantidad de DBT añadida a cada uno de los disolventes de extracción fue distinta en cada una de las pruebas, así como el número de ciclos añadidos, esto fue con el propósito de variar la relación entre el agente oxidante y el compuesto benzotiofénico presentes en la mezcla modelo (Relación O/S_{inicial}).

3.3.3.1. Pruebas con Ozono en Presencia de Catalizador.

Con el fin de analizar el comportamiento del ozono en presencia del catalizador preparado, se realizó una prueba utilizando la mezcla reactiva con los tres compuestos dibenzotiofénicos y BuLa. La reacción se llevo a cabo utilizando el ozonificador continuo IH en el reactor tubular.

3.3.4. Pruebas con Combinación de Agentes Oxidantes.

En estas pruebas se utilizó el reactor tubular y las combinaciones de TBHP/O₃ y H₂O₂/O₃.

3.3.4.1. Pruebas con H₂O₂/O₃ y Catalizador.

Estas pruebas fueron desarrolladas en el reactor tubular usando los tres compuestos dibenzotiofénicos (DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) y como disolvente de extracción BuLa, en algunas pruebas se utilizó el generador de ozono 3l, mientras que en otras se utilizó el K20. En las primeras pruebas se utilizó el generador de ozono K20, en el reactor se colocó una relación diesel/disolvente de 0.75, 0.1g de V₂O₅/Al₂O₃ y al inicio de reacción 1mL. de H₂O₂. La diferencia entre estas pruebas fue el número de ciclos de

ozono a los cuales fueron sometidas. Se tomaron muestras de las dos fases al final de la reacción con el fin de observar si la producción de sulfonas aumenta conforme aumenta la adición de ozono.

En la segunda parte de esta sección se realizaron pruebas usando el generador de ozono 3l usando varias relaciones de diesel/BuLa pero bajo un mismo esquema de reacción: se añadió 0.1 g V_2O_5/Al_2O_3 , con 12 ciclos de generación de ozono. Al inicio y cada 3 ciclos se añadió 1 mL de H_2O_2 y se tomaron muestras de la mezcla reactiva y BuLa para monitorear la cantidad de compuestos benzotiofénicos, sulfonas y la cantidad de agente oxidante.

3.3.4.2. Pruebas con TBHP/ O_3 y Catalizador.

Estas pruebas se realizaron con el generador de ozono 3l y el reactor tubular, usando una mezcla reactiva con los tres compuestos dibenzotiofénicos y como disolvente de extracción BuLa. En cada una de las pruebas se varió la relación diesel/disolvente pero todas siguieron el mismo procedimiento: a todas las pruebas se les añadió 0.1 g de V_2O_5/Al_2O_3 , 12 ciclos de ozono. Al inicio de la reacción y cada tres ciclos se agregó 1.4 mL de TBHP, en esos mismos tiempos se tomaron muestras de las dos fases para monitorear la cantidad de compuestos tiofénicos en las fases presentes, la cantidad de sulfonas, y la cantidad de TBHP presentes en la reacción.

El hecho de utilizar 1.0 mL H_2O_2 y 1.4 mL de TBHP fue para que la cantidad de agentes oxidantes fuese igual y sólo variar la cantidad de ozono presente en las reacciones.

A partir de los resultados de las pruebas anteriores, se escogió la mejor relación diesel/disolvente para cada una de las combinaciones y se realizaron pruebas usando el

ozonificador HI y añadiendo 1.4 mL TBHP ó 1 mL H₂O₂ al inicio para variar la cantidad de agente oxidante en el proceso.

3.4. Determinación de Agentes Oxidantes.

En las pruebas donde se combinaron H₂O₂/O₃ y TBHP/O₃ se llevaron a cabo las técnicas de yodometría y permanganometría para determinar la cantidad de oxidante presente en la reacción. Debido a su alta reactividad y rápida descomposición de ozono, no se logró determinar si existe una cantidad remanente en las pruebas realizadas.

Los resultados de este apartado se reportan como relación de agente oxidante y compuestos azufrados en mezcla reactiva (Relación O/S_{inicial}), para garantizar que durante la reacción esta relación sea mayor que la estequiométrica (Relación O/S=2).

3.5. Análisis de Pruebas.

Tanto las muestras obtenidas de las pruebas, como las mezclas reactivas y mezclas modelo fueron analizadas por medio de cromatografía de gases, para determinar la cantidad de compuestos benzotiofénicos y sus correspondientes sulfonas. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo HP5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m.

Al tener las dos fases presentes en el sistema de reacción podemos hablar de los siguientes términos:

- **Remoción Total:** Se define como la cantidad de compuestos benzotiofénicos que se han eliminado del diesel modelo, y se calcula de la siguiente forma:

$$RT = 1 - \frac{[BT]_{final}}{[BT]_{inicial}}$$

Donde:

[BT]_{inicial}: Es la concentración de los compuestos benzotiofénicos presentes en el diesel modelo antes de iniciar la reacción, es decir, la concentración de la mezcla reactiva.

[BT]_{final}: Es la concentración de los compuestos benzotiofénicos en un tiempo de reacción determinado.

- Extracción: Se define como la cantidad de compuestos benzotiofénicos presentes en el disolvente de extracción que no han sido oxidados, la forma de calcularlo es la siguiente:

$$Extracción = \frac{[BT]_{disolvente}}{[BT]_{inicial}}$$

Donde:

[BT]_{disolvente}: Es la concentración de compuestos dibenzotiofénicos presentes en el disolvente de extracción.

- Rendimiento de sulfonas: Se define como la cantidad de compuestos dibenzotiofénicos que han sido oxidados a sus correspondientes sulfonas con respecto a la cantidad de compuestos benzotiofénicos presentes en el disolvente de extracción.

$$R.S. = \frac{[BT_{sulfona}]}{[BT]_{disolvente}}$$

Donde:

[BTsulfona]: Es la concentración de compuestos benzotiofénicos convertidos a sus correspondientes sulfonas presentes en el disolvente de extracción.

Las fórmulas anteriormente mostradas, sólo son válidas si la relación diesel a disolvente es igual a 1. Para las pruebas en las cuales esta relación es distinta, las concentraciones tienen que multiplicarse por el volumen del disolvente en los cuales está contenido.

Capítulo IV

Resultados y Discusión.

En el presente capítulo se muestran los resultados de las pruebas descritas en el capítulo anterior, así como la caracterización realizada al catalizador utilizado. Además se discutirán y analizarán los resultados para generar las premisas que lleven a las conclusiones del presente estudio.

4.1 Caracterización del Catalizador.

Al catalizador preparado se le realizó un análisis elemental por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX), mediante esta técnica se observa (Fig. 4.1) que el aluminio y el oxígeno están presentes en toda la muestra pues se trata de alúmina, además el vanadio (Fig. 4.1 C) se encuentra prácticamente en las zonas donde está el aluminio, con lo cual se comprueba que la técnica usada se desarrolló adecuadamente. El contenido de vanadio obtenido por esta técnica fue de 18.4%, en comparación a un contenido teórico de 15%.

El catalizador también mostró un patrón de energía de dispersión (Fig 4.2) en el cual se observa la existencia de aluminio, oxígeno y vanadio. La presencia de carbono se debe a la rejilla soporte de la muestra.

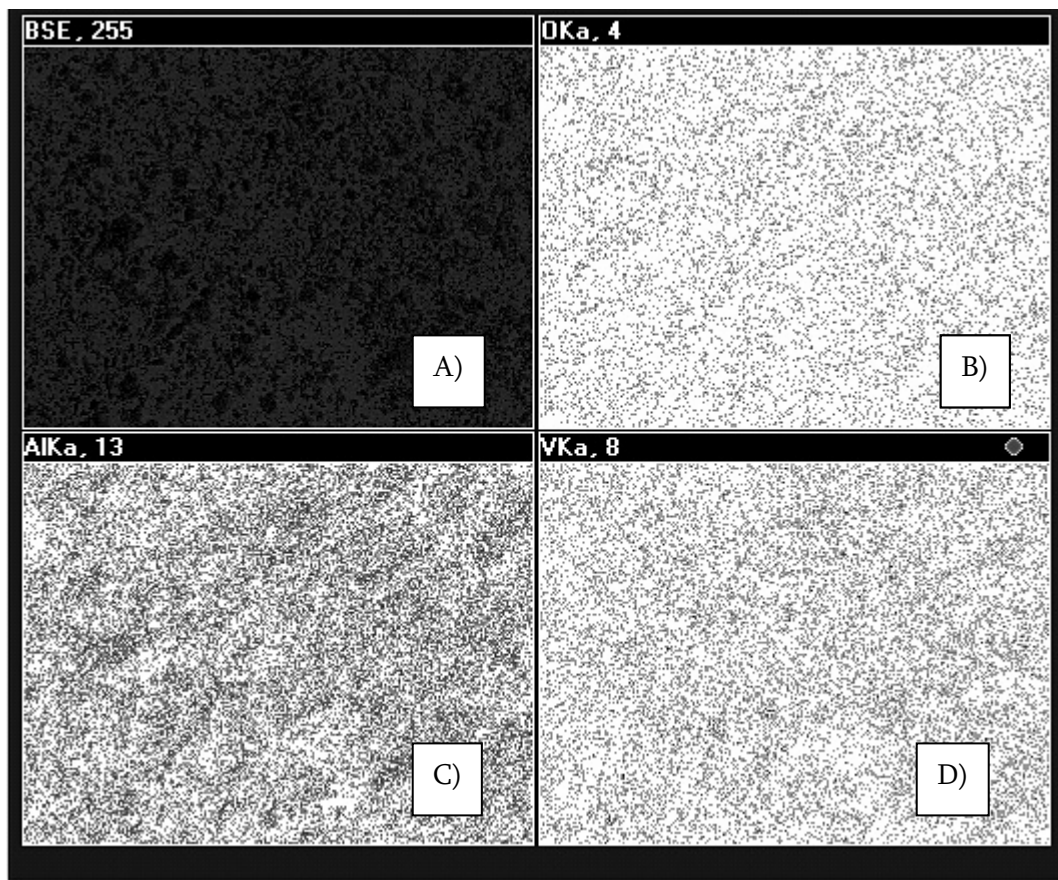


Figura 4.1 Micrografía del catalizador de V_2O_5/Al_2O_3 A) mapeos por análisis elemental de B) Oxígeno, C) Aluminio y D) Vanadio.

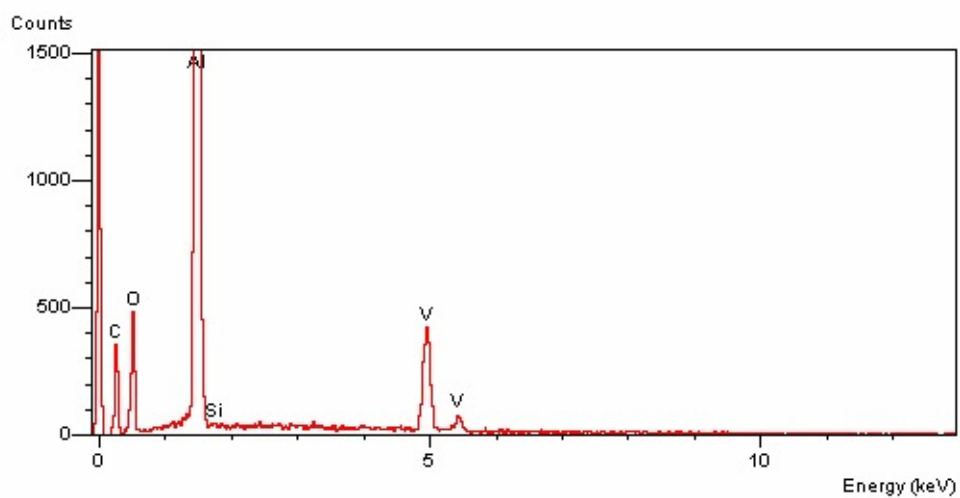


Fig. 4.2 Patrón de energía de de dispersión en el catalizador de vanadio.

4.2. Caracterización de los Generadores de Ozono.

4.2.1. Cantidad de Ozono Generado.

Para determinar la cantidad de ozono producida por los generadores 3l y K20, se llevó a cabo la técnica de yodometría durante un ciclo en 3 corridas para cerciorarse de que los resultados fuesen repetibles. En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos.

	Biozon 3l	Biozon K20
Corrida	mmol de O_3	mmol de O_3
1	0.125	0.175
2	0.120	0.170
3	0.115	0.150
Promedio	0.120	0.165

Tabla 4.1 Cantidad de ozono producida por los generadores 3l y K20.

En el caso del generador IH la generación de ozono es de 8 mg por cada litro de flujo de aire, es decir, la cantidad de ozono generado depende del flujo de aire al cual se trabaje.

4.2.2. Flujo de Aire.

Como se mencionó en el capítulo anterior, los generadores 3l y K20 no trabajan de manera continua, por lo cual se tuvieron que definir ciclos de trabajo para cada uno de ellos. Tomando en cuenta la definición de ciclos para cada uno de ellos podemos determinar el tiempo que trabajan ambos generadores en 1 hora: para el caso del

generador 3l es de 13.8 minutos por hora, mientras que para el generador K20 es de 24 minutos por hora.

Con base a lo anterior y a la técnica descrita para determinar el flujo de aire en el capítulo anterior se determinaron los siguientes flujos de aire: 29.3 L/h y 47.2 L/h para los generadores 3l y K20 respectivamente. Además se determinó la cantidad de ozono generada por hora en cada uno de los generadores. En el caso del generador 3l produce 26.5 mg/h y en el caso del K20 47.52 mg/h.

El generador HI trabaja con oxígeno, el flujo puede ser regulado y conocido por medio del rotámetro. Para las pruebas realizadas para este estudio se trabajó con un flujo de 60 L/h y un flujo de ozono de 480 mg/h.

Estos resultados se obtuvieron para proponer la cantidad de ozono utilizado en cada una de las pruebas y así determinar con qué relación de $O/S_{inicial}$ se trabajaba en cada una.

4.3. Pruebas de Actividad.

4.3.1. Pruebas en Blanco.

Las pruebas presentadas en esta sección fueron realizadas para determinar las condiciones de reacción para las pruebas subsecuentes. Se evaluó el grado de remoción utilizando sólo el flujo de aire producido por los generadores Biozon y el flujo de oxígeno por parte del generador IH con el fin de determinar si era necesario agregar al sistema propuesto algún tipo de agitación para lograr un contacto adecuado entre las fases.

En la tabla 4.2 se muestran los detalles de las pruebas realizadas para esta sección.

Prueba	Descripción	Ciclos
B-1	Hexadecano-(DBT) + Acetonitrilo, reactor batch con refrigerante	3
B-2	Hexadecano-(DBT) + Acetonitrilo, reactor batch con refrigerante ozonificador 3L	6
B-3	Hexadecano-DBT + Butirolactona en reactor tubular Con perlas de vidrio, sin refrigerante ozonificador K-20	10
B-4	Hexadecano-DBT + Butirolactona en reactor tubular Con perlas de vidrio, con refrigerante ozonificador K-20	18

Tabla 4.2 Descripción de pruebas en blanco usando DBT.

Los resultados de remoción total para las pruebas antes mencionadas se muestran en la figura 4.3.

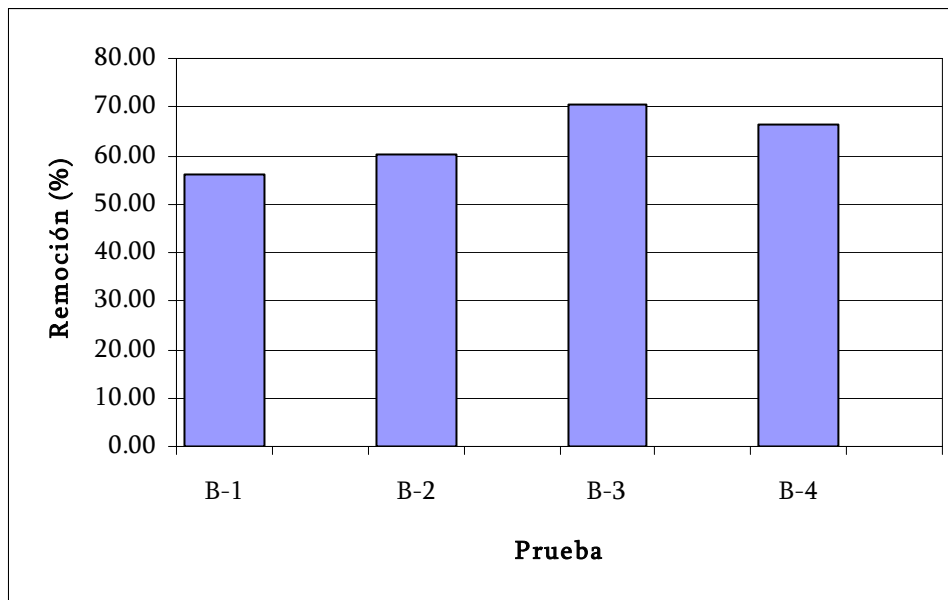


Fig. 4.3 Remoción total de DBT.

Con respecto a las pruebas en la que se usó el reactor tubular con perlas de vidrio, se obtuvo una mayor remoción del compuesto dibenzotiofénico (Fig. 4.3), es decir al aumentar dos ciclos de aire en el reactor batch, la remoción aumenta menos de 5%, mientras que al aumentar dos ciclos de aire y cambiar a un reactor tubular empacado con perlas de vidrio, la remoción aumenta más del 10%. Este hecho afirma que en este

tipo de reactor se aumenta el área de contacto entre las fases presentes y por lo tanto el proceso de remoción se ve favorecido. Al igual que en el reactor batch, al aumentar la cantidad de ciclos de aire en el reactor tubular (casi al doble) el proceso de remoción no presenta una variación importante, por lo que se puede afirmar que el proceso de remoción se lleva a cabo en los primeros ciclos.

En estudios anteriores [Gómez y col. 2005] se demostró que los valores de remoción son muy parecidos al utilizar MeCN o BuLa, por lo cual las pruebas anteriores se comparan de forma indistinta.

A partir de los resultados de las pruebas en blanco se decidió usar el reactor tubular y BuLa como disolvente de extracción. Al observar una buena remoción del DBT en las pruebas en blanco, se decidió que para las pruebas que se presentan a continuación se utilizara una mezcla reactiva con los tres compuestos benzotiofénicos (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) en orden de observar como varía la remoción del DBT en presencia de los otros compuestos azufrados.

La descripción de estas pruebas se presenta en la tabla 4.3.

Prueba	Descripción	# de ciclos	Relación D/D
B-5	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador K-20	6	1
B-6	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador K-20	12	0.75
B-7	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona reactor tubular con refrigerante, ozonificador IH, ozonización: 20 mín.	--	2.50

Tabla 4.3 Descripción de pruebas en blanco usando los 3 compuestos dibenzotiofénicos.

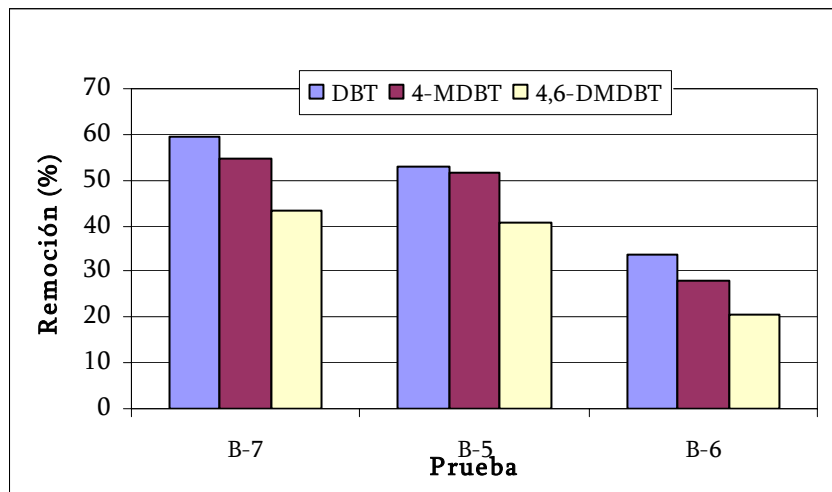


Fig. 4.4 Remoción de compuestos azufrados.

El orden de remoción de los compuestos dibenzotiofénicos (Fig. 4.4) sigue la siguiente tendencia $DBT > 4\text{-DMDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$. Esta diferencia puede ser atribuida a la menor polaridad del 4-DMDBT y el 4, 6-DMDBT ya que los grupos alquilo aumentan su tamaño molecular, lo que a su vez disminuye su polaridad [Otsuki y col. 2000]. Además se observa que al usar un flujo continuo, (generador IH) se logra una mayor remoción.

4.3.2. Pruebas en Blanco en presencia de Catalizador.

En estas pruebas se añadió el catalizador para determinar si éste es un factor determinante en el proceso de extracción. La cantidad de éste fue la misma para las pruebas presentadas en esta sección, en búsqueda de que dichas pruebas fuesen comparables.

En la tabla 4.4 se presenta la descripción de las pruebas realizadas.

Prueba	Descripción	Ciclos
BC-1	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona,	15

	0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador K-20	
BC-2	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador K-20	27

Tabla 4.4. Descripción de las pruebas Blanco en presencia de catalizador.

La adición de ciclos de aire en pruebas en blanco no representaba un aumento en el porcentaje de remoción de los compuestos benzotiofénicos, mientras que, al añadir cierta cantidad de catalizador al sistema, la remoción del DBT (Fig.4.5) aumenta considerablemente al aumentar los ciclos de aire.

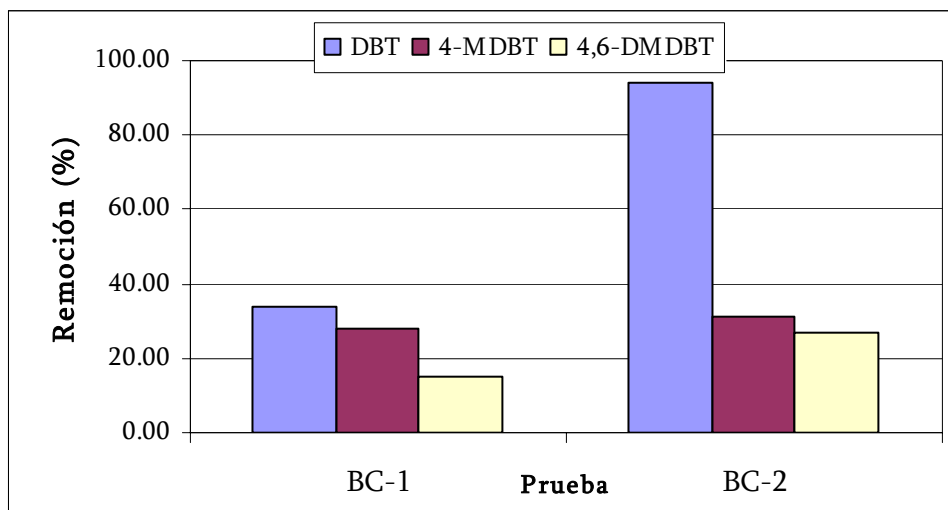


Fig. 4.5 Remoción de compuestos azufrados en presencia de catalizador.

La etapa de extracción dentro del proceso de desulfuración oxidativa puede ser promovida por la presencia de algún agente que tienda a cambiar la polaridad del disolvente [Cedeño y col. 2006], posiblemente el catalizador aumenta la polaridad por medio de la presencia de especies de vanadio, por ende tendría que aumentar la remoción de los tres compuestos dibenzotiofénicos, no sólo el DBT.

4.3.3. Pruebas con Ozono como Agente Oxidante.

Para probar que el ozono es capaz de utilizarse en el proceso ODS, se desarrollaron varias pruebas simulando la segunda etapa de la desulfuración oxidativa, para lo cual se usaron mezclas modelo de DBT (por ser el que presentó mayor remoción en las pruebas anteriores) en MeCN y BuLa.

En la tabla 4.5 se muestran las pruebas más representativas correspondientes a este apartado.

Prueba	Descripción	Relación O/S _{inicial}
O-1	Acetonitrilo + DBT reactor tubular con perlas de vidrio, ozonificador K-20	21.06
O-2	Acetonitrilo + DBT reactor tubular con perlas de vidrio, ozonificador K-20	21.9
O-3	Acetonitrilo + DBT reactor tubular con perlas de vidrio, ozonificador K-20	22.84
O-4	Butirolactona + DBT reactor tubular con perlas de vidrio, ozonificador K-20	22.0

Tabla 4.5 Descripción de las pruebas usando O₃ como agente oxidante.

Para el presente apartado sólo se muestran estas cuatro pruebas ya que sólo en las pruebas donde se utilizó una relación O/S_{inicial} mayor a 21 se obtuvo producción de sulfonas. Esto puede atribuirse a que el tiempo de residencia del ozono en el disolvente no es suficiente para que la oxidación del compuesto benzotiofénico se lleve a cabo.

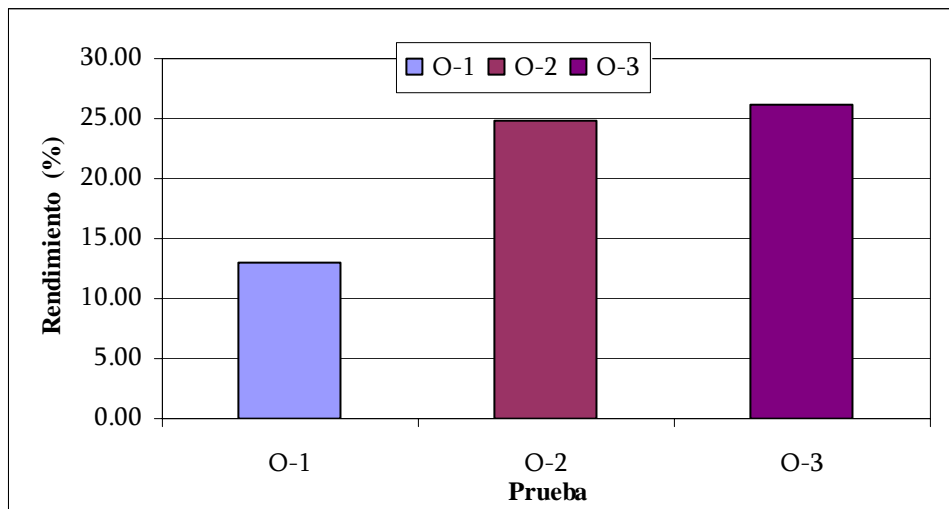


Fig. 4.6 Rendimiento de Sulfonas en mezcla modelo DBT/MeCN utilizando O₃.

Una desventaja que presenta el MeCN al usarlo como disolvente de extracción es la pérdida de volumen debido a su alta presión de vapor, lo que provoca una pérdida del 60 al 80% de volumen del disolvente en las pruebas realizadas.

Al existir una pérdida tan alta del disolvente en el proceso de desulfuración oxidativa, disminuye el proceso de extracción de los compuestos benzotiofénicos y como consecuencia, el proceso de oxidación se ve disminuido.

En la prueba realizada con la mezcla modelo DBT/BuLa no se presentó una pérdida apreciable del disolvente, y al compararla con una de las pruebas de DBT/MeCN con una relación O/S_{inicial} similar puede observarse que no hay gran diferencia entre la producción de sulfonas (Fig. 4.7).

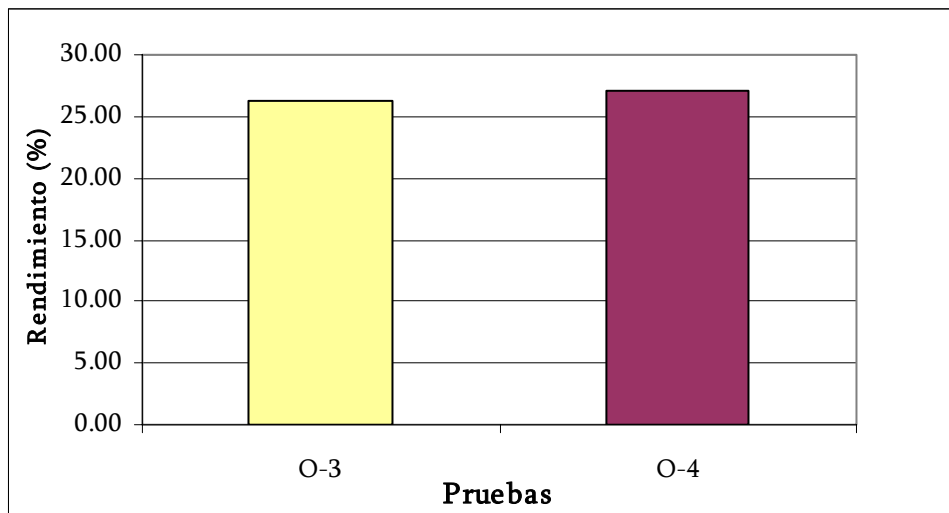


Fig. 4.7 Rendimiento de Sulfonas en diferentes disolventes de extracción.

4.3.3.1. Pruebas con Ozono en Presencia de Catalizador.

En la tabla 4.6 se presenta la descripción de la prueba realizada.

Prueba	Descripción	O/S _{inicial}	(D/D)
OC-1	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ reactor tubular con refrigerante, ozonificador Ikal-ha, ozonización: 20 mín.	4.41	2.50

Tabla 4.6. Descripción de prueba con ozono en presencia de catalizador.

Al utilizar el catalizador de vanadio el rendimiento de sulfonas se ve favorecido ya que su producción se da con una relación O/S_{inicial} mínima de 4.41; cinco veces menor que sin catalizador (Prueba O-4). Además se presenta el siguiente orden de reactividad 4,6-DMDBT>DBT>4-MDBT.

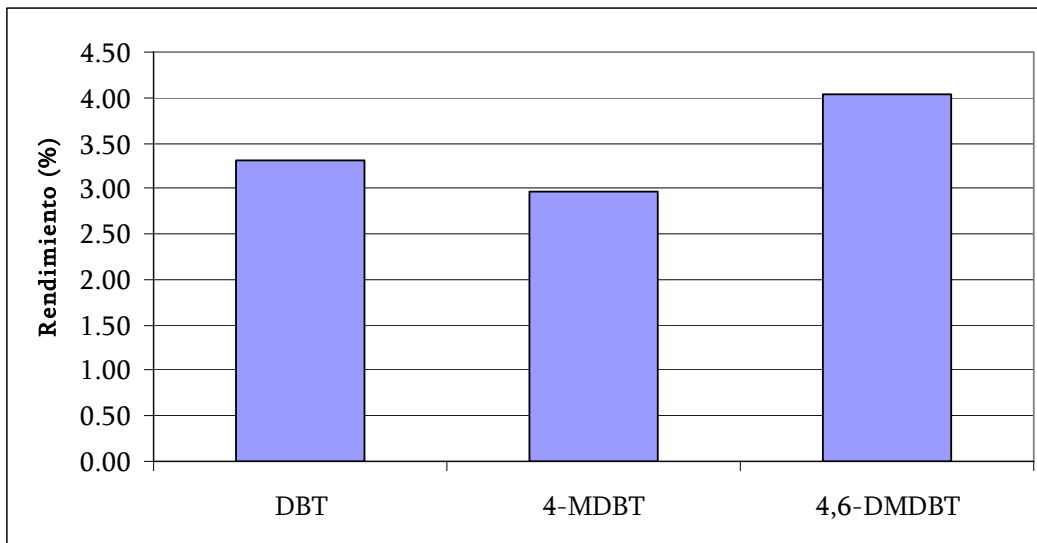


Fig. 4.8 Rendimiento de sulfonas usando O_3 y Catalizador.

4.3.4. Pruebas con Combinación de Agentes Oxidantes.

A partir de los resultados anteriores se propuso el siguiente objetivo: Utilizar las combinaciones H_2O_2/O_3 y TBHP/ O_3 en presencia de catalizador para observar cómo se comporta el proceso de desulfuración oxidativa ante la presencia de dos agentes oxidantes de distinta naturaleza.

4.3.4.1. Pruebas con H_2O_2/O_3 y Catalizador.

En las pruebas se decidió agregar el H_2O_2 al inicio debido a que éste promueve la descomposición del ozono permitiendo la formación del radical oxidante $\bullet OH$ [Contreras, 2002]. Además el H_2O_2 ha sido usado como agente oxidante en el proceso de desulfuración oxidativa [Cedeño y col. 2005].

En la tabla 4.7 se muestra la descripción de las primeras muestras de esta sección.

Prueba	Descripción	ciclos	Relación
--------	-------------	--------	----------

			O/S _{inicial}
H-1	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1 mL H ₂ O ₂ , reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador K-20	12	25.97
H-2	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1 mL H ₂ O ₂ , reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador K-20	15	27.66
H-3	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1 mL H ₂ O ₂ , reactor tubular con perlas de y refrigerante, ozonificador K-20	18	28.15

Tabla 4.7 Descripción de Pruebas con H₂O₂ y O₃.

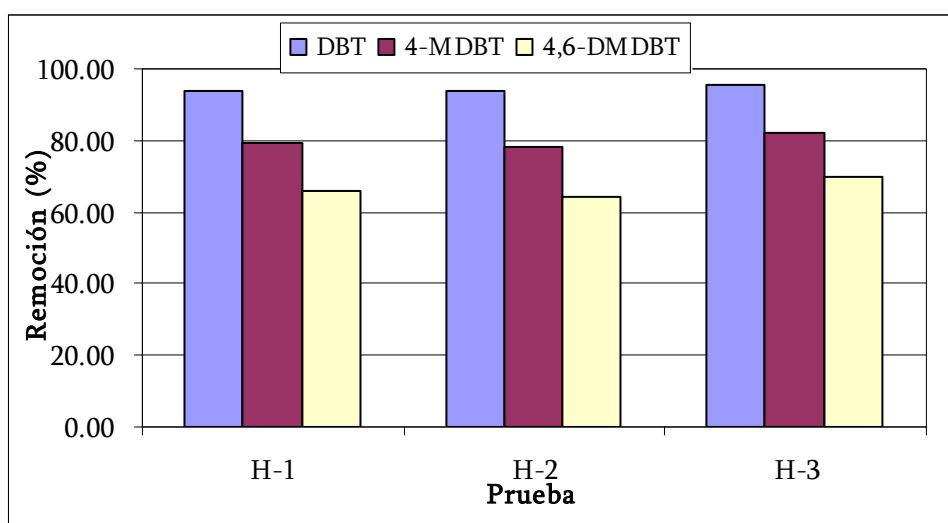


Fig. 4.9 Remoción de compuestos tiofénicos usando H₂O₂ y O₃.

Los resultados de remoción de las pruebas de este apartado (Fig. 4.9) muestran que este proceso es prácticamente constante, es decir, a pesar de que se aumenta la relación O/S_{inicial} añadiendo ozono y aire los valores de remoción son prácticamente los mismos. Para el caso de la extracción (Fig. 4.10) se observa una disminución muy pequeña conforme la relación O/S_{inicial} va en aumento, esta disminución y el aumento en el rendimiento de sulfonas (Fig. 4.11), permite explicar este sistema de reacción de la siguiente forma:

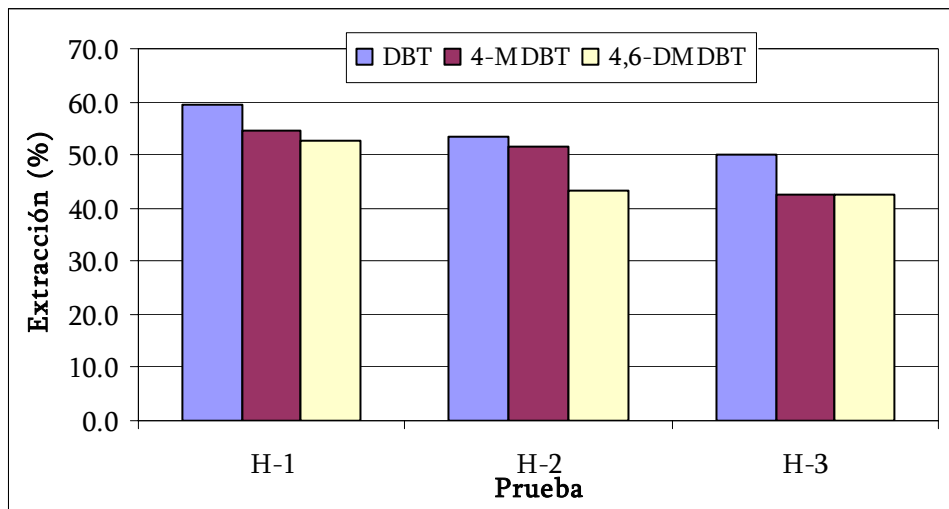


Fig. 4.10 Extracción de compuestos tiofénicos usando H_2O_2 y O_3 .

La remoción de los compuestos benzotiofénicos se lleva a cabo en los primeros ciclos hasta alcanzar un equilibrio entre las dos fases, y en los ciclos siguientes se lleva a cabo la oxidación de los compuestos azufrados. Debido a la baja eficiencia del ozono (el cual es el agente oxidante que se encuentra en menor proporción en estas pruebas) y a la rápida descomposición del peróxido de hidrógeno a agua y oxígeno (Fig. 4.12); el rendimiento de sulfonas es bajo y no es posible desplazar el equilibrio de remoción de los compuestos azufrados. Esta explicación puede justificarse con la figura 4.10; el porcentaje de compuestos azufrados presentes en la BuLa se mantiene prácticamente constante, sólo existe una pequeña disminución la cual es provocada por el rendimiento de sulfonas (Fig. 4.11).

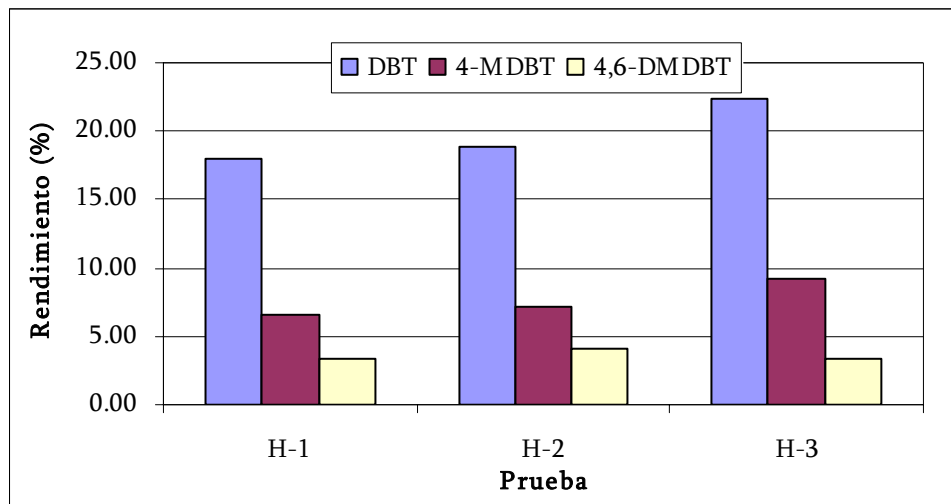


Fig. 4.11 Rendimiento de sulfonas usando H_2O_2 y O_3 .

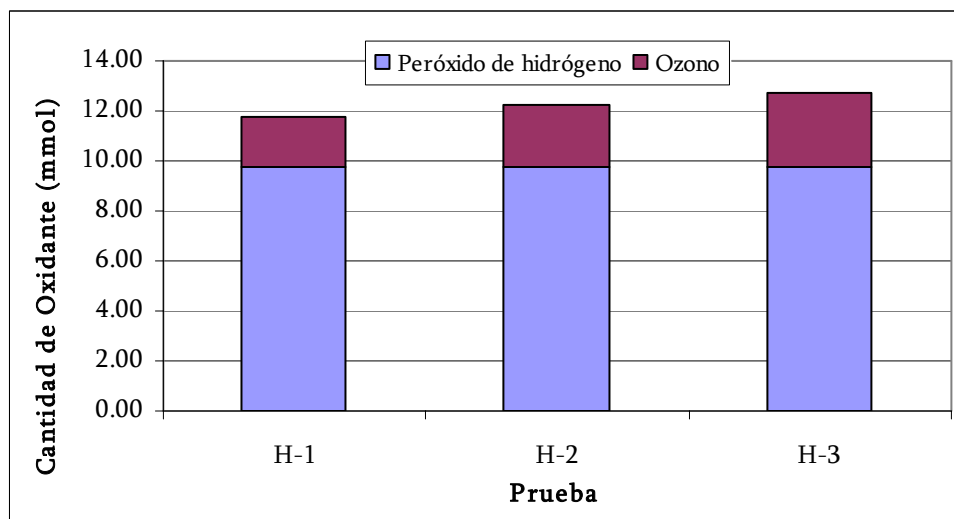


Fig. 4.12 Cantidad de agente oxidante usado en las pruebas H-1, H-2 y H-3.

En la segunda sección de este apartado se decidió disminuir la cantidad de ozono y aumentar la cantidad de H_2O_2 , por lo cual se trabajó con el generador 3l y se hicieron adiciones de H_2O_2 durante las reacciones. Además se propusieron diferentes relaciones de D/D en búsqueda de una mayor producción de sulfonas.

Las pruebas antes descritas presentaron comportamientos muy similares por lo que sólo se analizarán primero los resultados de la prueba H-4 y después se mostrará la comparación de las tres pruebas en base a su relación diesel/disolvente.

Prueba	Descripción	ciclos	(O/S) _{inicial}	(D/D)
H-4	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1 mL H ₂ O ₂ , @ c/3 ciclos reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador 3L	12	16.82	1.33
H-5	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1 mL H ₂ O ₂ , @ c/3 ciclos reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador 3L	12	13.34	2.50
H-6	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1 mL H ₂ O ₂ , @ c/3 ciclos reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador 3L	12	21.85	0.75

Tabla 4.8 Descripción de pruebas con adiciones de H₂O₂ y O₃.

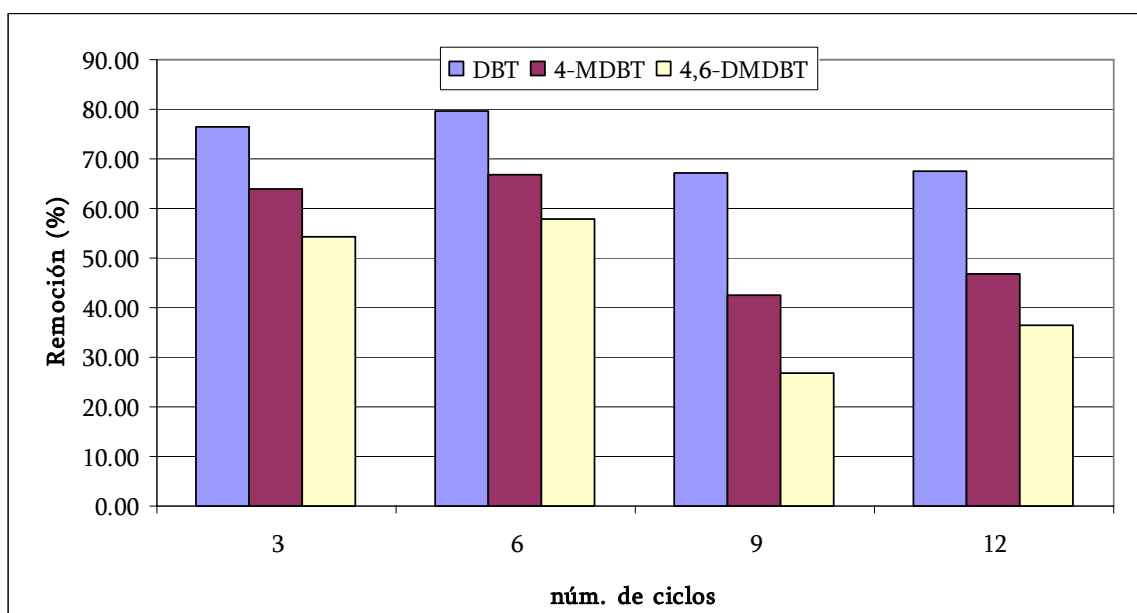


Fig. 4.13 Remoción de los compuestos azufrados en la prueba H-4.

En los primeros 3 ciclos de esta prueba, se desarrolla principalmente el proceso de extracción y al ciclo 3 llega a un valor máximo (Fig. 4.14), mientras que el rendimiento de sulfonas de todos los compuestos benzotiofénicos se da después del ciclo 3 (Fig.

4.15), es decir, a partir del tercer ciclo existe una cantidad de agentes oxidantes y compuestos benzotiofénicos en el disolvente de extracción suficiente para que el proceso de oxidación se lleve a cabo. Lo anterior se puede comprobar el aumento en el porcentaje de remoción de los compuestos del ciclo 3 al 6 (Fig. 4.13) y la baja relación $O/S_{inicial}$ en el ciclo 3 (Fig. 4.16).

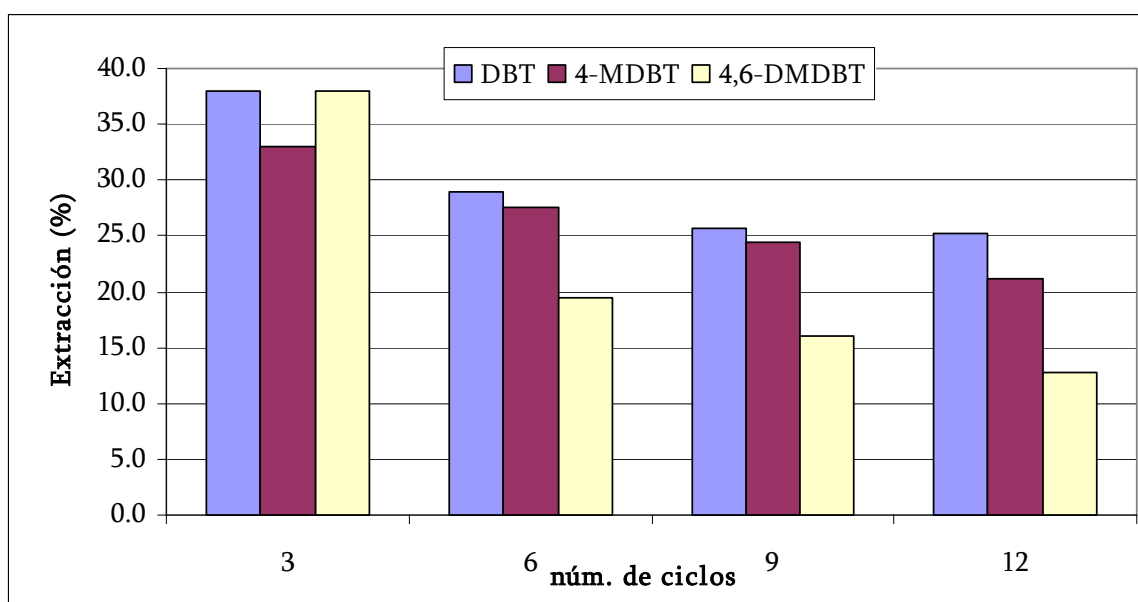


Fig. 4.14 Extracción de los compuestos azufrados en la prueba H-4.

Del ciclo 9 al 12 no aumenta el nivel de rendimiento de sulfonas (Fig. 4.15) a pesar de que el nivel de $O/S_{inicial}$ se mantiene mayor a 17 (Fig. 4.15) esto es debido al agua que se añade junto con el H_2O_2 , la cual desfavorece el proceso de oxidación de compuestos benzotiofénicos [Cedeño y col. 2006]. A pesar de esto, el agente oxidante sigue desapareciendo conforme se aumenta el número de ciclos debido a su descomposición térmica y no por la actividad del catalizador.

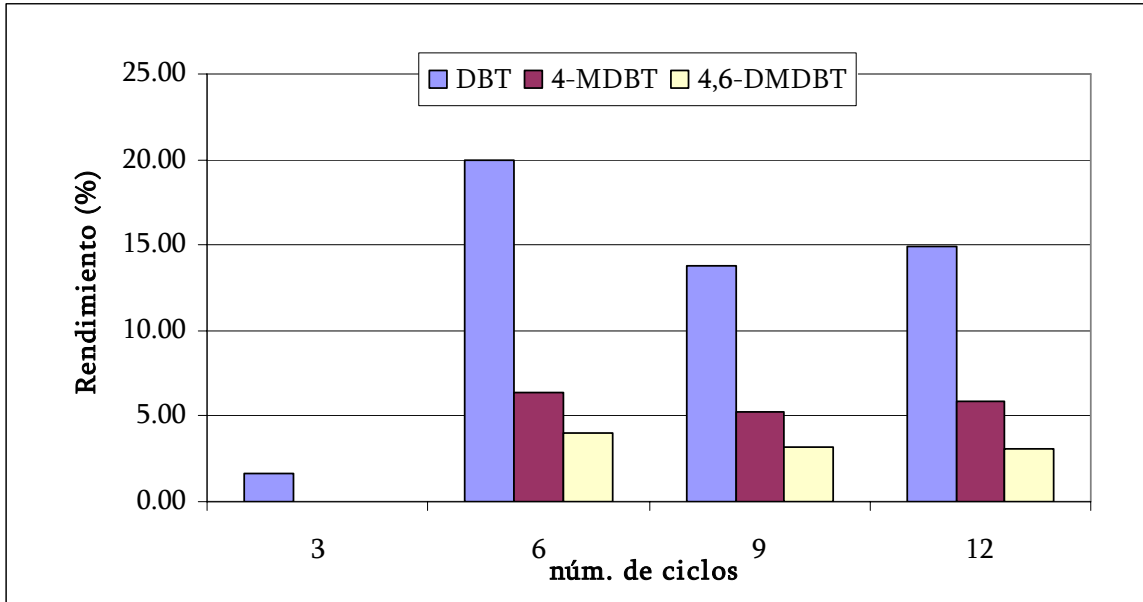


Fig. 4.15 Rendimiento de Sulfonas en la prueba H-4.

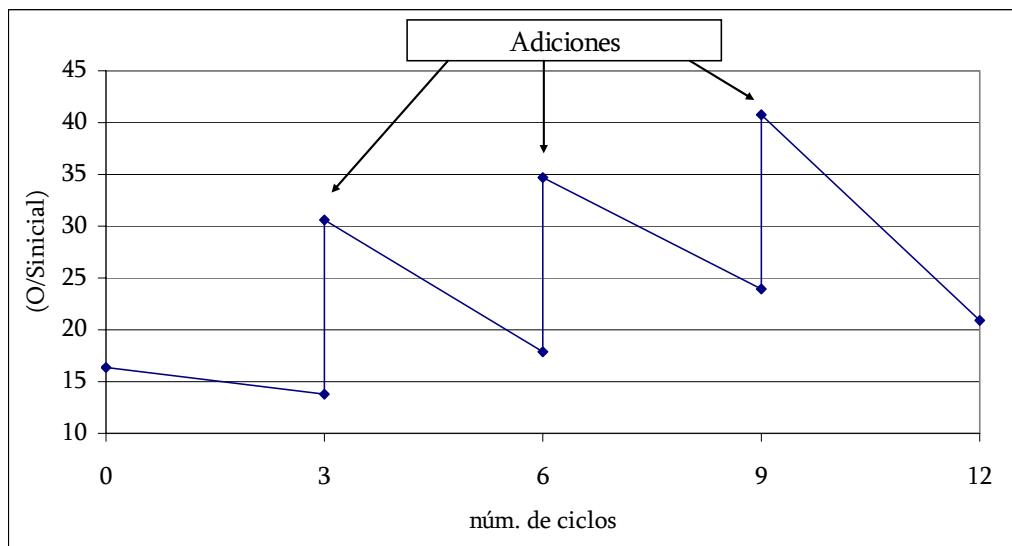


Fig. 4.16 Relación O/S_{inicial} presente en la prueba H-4.

Con el fin de escoger la mejor relación diesel a disolvente se comparó la producción de sulfona en las pruebas H-4, H-5 y H-6 (Fig 4.17).

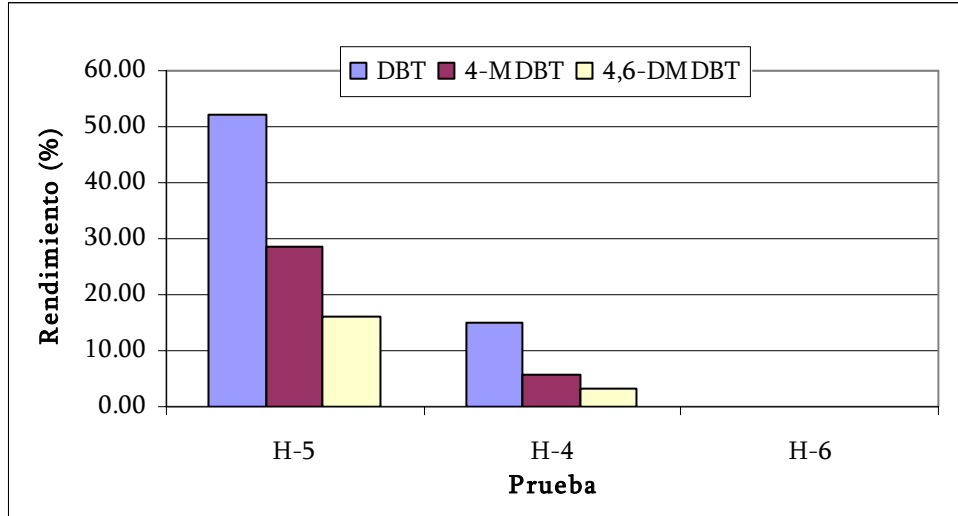


Figura 4.17 Rendimiento de sulfonas en diferentes relaciones de diesel/disolvente usando H_2O_2/O_3 .

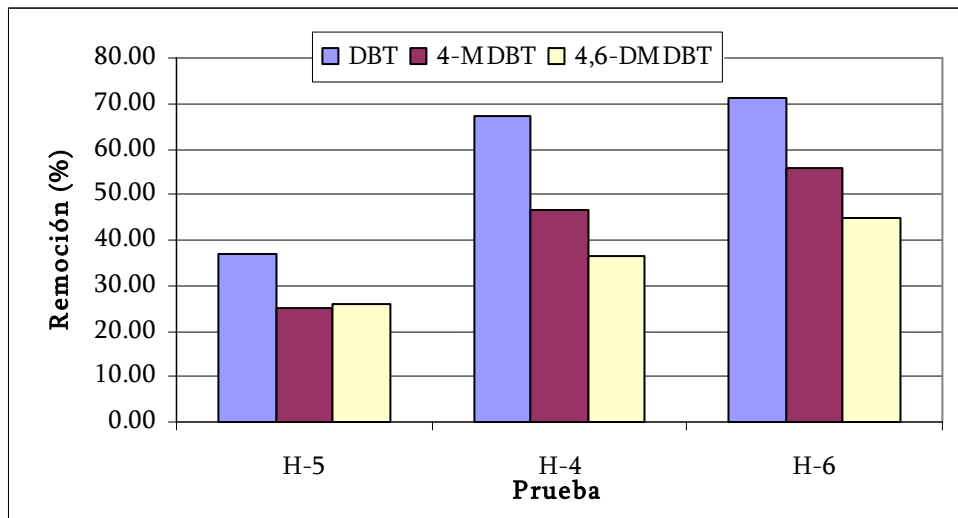


Fig. 4.18 Remoción de compuestos benzotiofénicos en diferentes relaciones diesel/disolvente usando H_2O_2/O_3 .

A partir de las figuras 4.17 y 4.18 se puede observar que la prueba H-5 presenta la mayor producción de sulfonas, es decir, la mejor relación de diesel/disolvente para este sistema de reacción es de 2.5.

Conforme se disminuye la cantidad de disolvente de extracción en las pruebas anteriores, la cantidad de compuestos azufrados que son removidos del diesel al

disolvente aumenta, por lo que existen mucho más compuestos dibenzotiofénicos en el medio (disolvente) y en consecuencia aumenta probabilidad de que dichos compuestos sean oxidados.

La baja producción de sulfonas para estas pruebas se debe a que la agitación del diesel, disolvente y el peróxido de hidrogeno se ven acotadas por el flujo de aire por parte del generador de ozono. El tiempo total de estas pruebas es de 2 horas y 36 minutos de los cuales, sólo durante 36 minutos se burbujea aire (el cual provoca el contacto entre las fases y el peróxido de hidrógeno) y ozono, durante el tiempo restante la oxidación de los compuestos azufrados se ve drásticamente disminuida.

4.3.4.2. Pruebas con TBHP/O₃ y Catalizador.

Estas pruebas fueron realizadas para encontrar la mejor relación diesel/disolvente usando TBHP y O₃ como agentes oxidantes. En la tabla 4.9 se muestra la descripción de las pruebas realizadas.

Prueba	Descripción	Ciclos	(O/S) _{inicial}	(D/D)
T-1	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1.4 mL TBHP @ c/3 ciclos, reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador 3L	12	21.85	0.75
T-2	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1.4 mL TBHP @ c/3 ciclos, reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador 3L	12	16.42	1.33
T-3	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1.4 mL TBHP @ c/3 ciclos, reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador 3L	12	13.34	2.50

Tabla 4.9 Descripción de pruebas con adiciones de TBHP y O₃.

A continuación se analizarán los resultados de la prueba T-2 ya que las pruebas T1 y T3 mostraron el mismo patrón en el proceso de desulfuración oxidativa. En la segunda

sección de este apartado se analizarán las pruebas en conjunto para definir la mejor relación diesel/disolvente bajo estas condiciones de reacción.

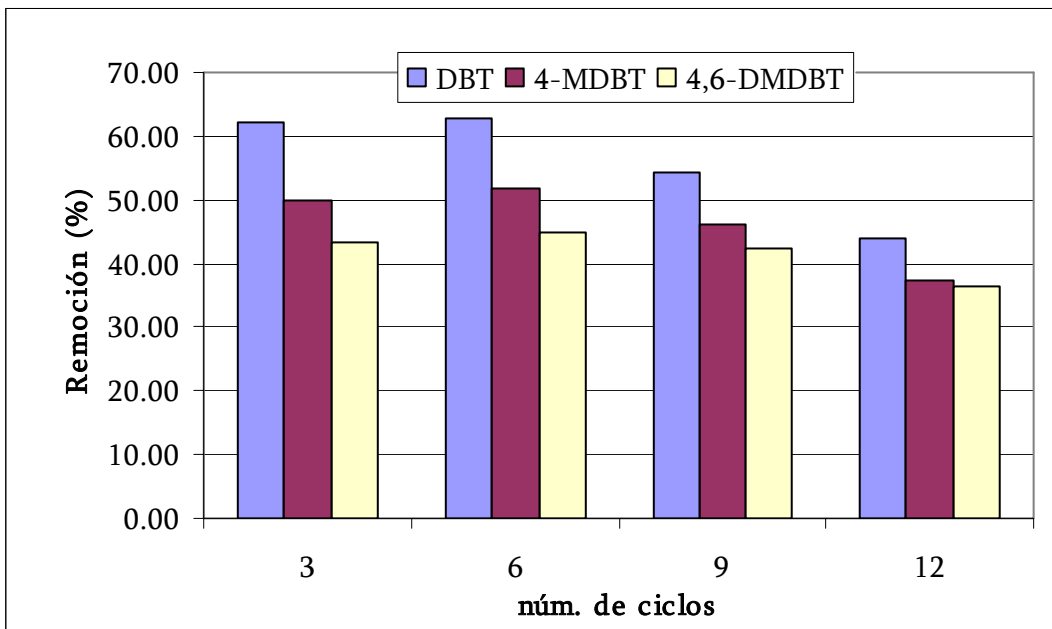


Fig. 4.19 Remoción de los compuestos azufrados en la prueba T-2.

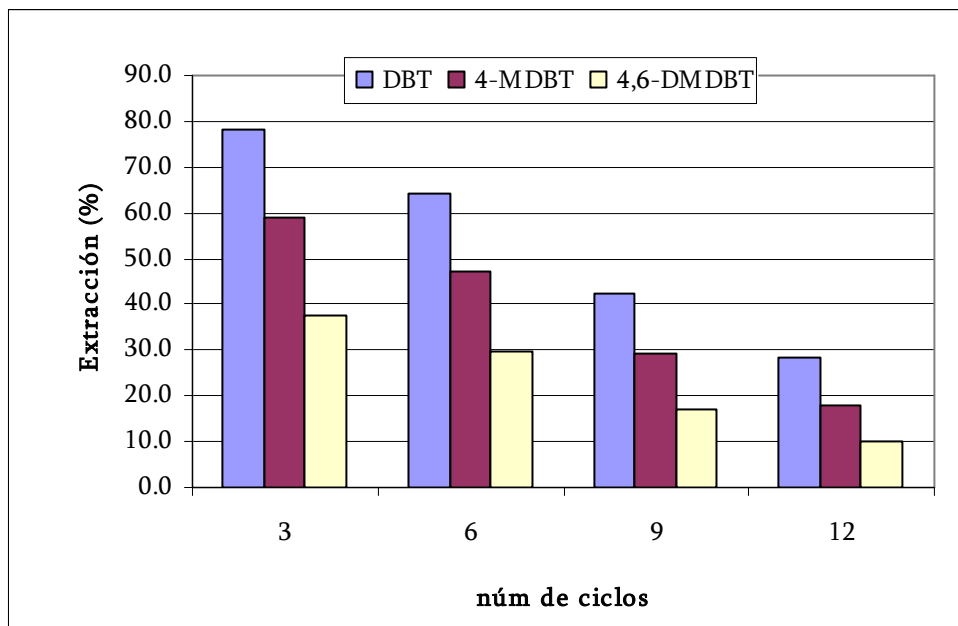


Fig. 4.20 Extracción de los compuestos azufrados en la prueba T-2.

En los primeros 3 ciclos se lleva a cabo el proceso de remoción (Fig. 4.19) y de extracción (Fig. 4.20). Del ciclo 3 al 6 existe la suficiente cantidad de agente oxidante (Fig.4.22) para que la producción de sulfonas aumente y en consecuencia, el esquema de reacción: $S_{(diesel)} \rightarrow S_{(disolvente)} \rightarrow \text{Sulfona}_{(disolvente)}$ (S= compuesto azufrado) se vea favorecido. A pesar de que la cantidad de compuestos benzotiofénicos oxidados va en aumento conforme se aumentan los ciclos, la producción de sulfonas no es suficiente para que aumente el porcentaje de remoción. En la figura 4.20 se observa una disminución en la extracción de los compuestos azufrados, lo que concuerda con el aumento en el rendimiento de sulfonas.

En la figura 4.22 se presenta las relaciones $O/S_{inicial}$ cada 3 ciclos de ozono. En ella se puede observar que la descomposición del TBHP no es tan rápida y como consecuencia aumenta la relación de $O/S_{inicial}$ considerablemente en cada adición, lo que permite que siempre exista un exceso de agente oxidante en el sistema y por lo tanto, una mayor producción de sulfonas.

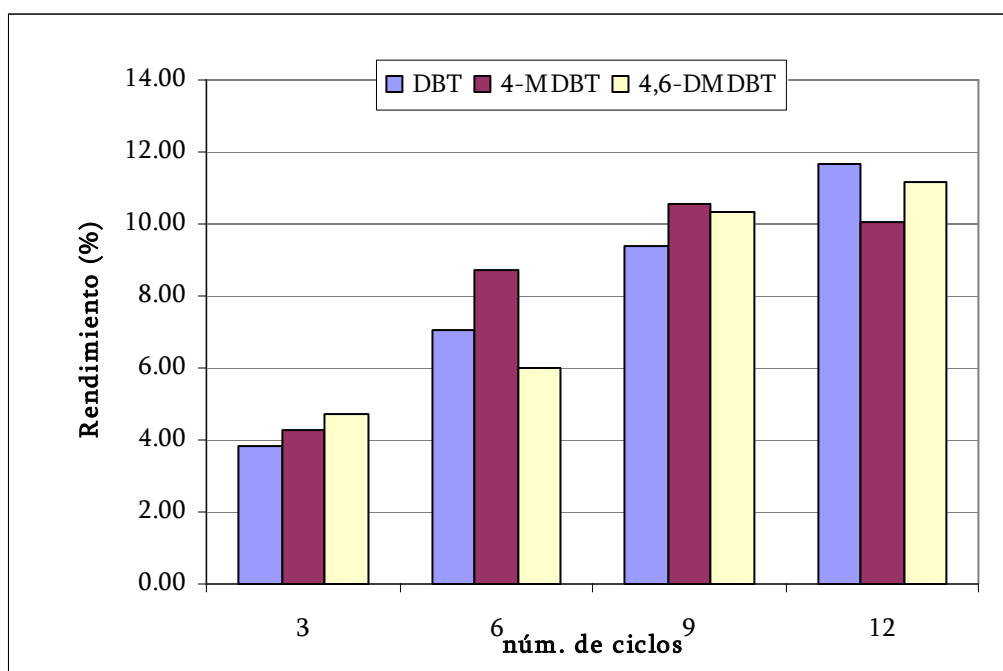


Fig. 4.21. Rendimiento de Sulfonas en la prueba T-2.

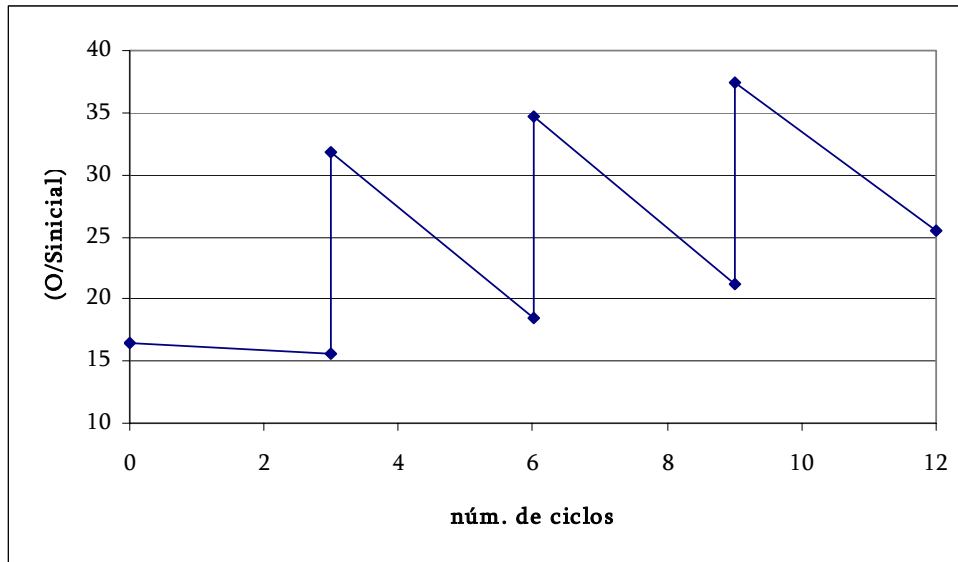


Fig. 4.22 Relación O/S_{inicial} presente en la prueba T-2.

Las figuras 4.22 y 4.23 muestran la producción de sulfona a diferentes relaciones O/S_{inicial} y de D/D.

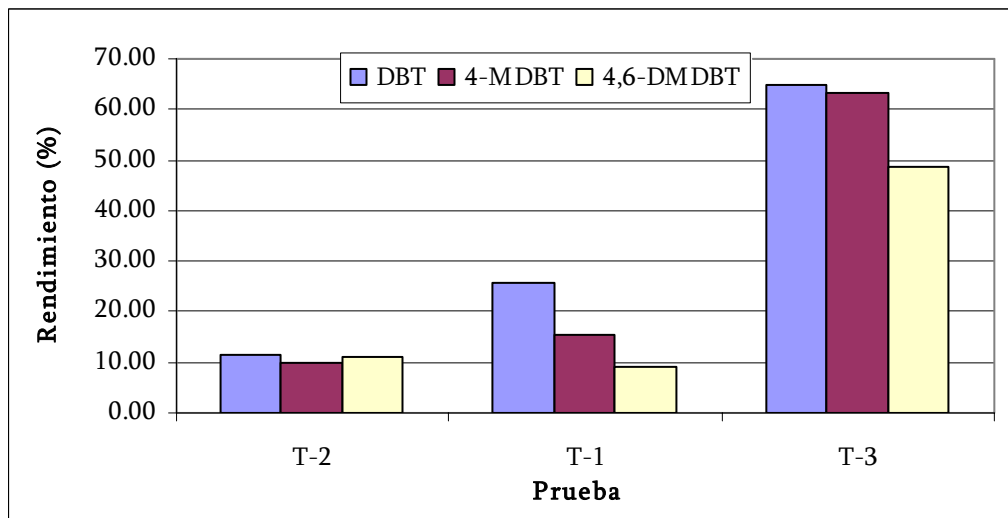


Fig. 4.23 Rendimiento de sulfonas en diferentes relaciones de diesel/disolvente usando TBHP/O₃.

Al igual que en las últimas pruebas de la sección anterior, la mejores relaciones fueron 2.5 y 13.34 para diesel/disolvente y O/S_{inicial} respectivamente (prueba T-3), con lo cual

se comprueba que es conveniente tener menor cantidad de disolvente para promover la producción de sulfonas para estas condiciones de reacción.

4.3.4.3. H₂O₂/O₃ vs. TBHP/O₃.

En este apartado se compara a detalle el comportamiento del DBT en las dos pruebas con mayor producción de sulfona con las distintas combinaciones de agentes oxidantes propuestas, ya que este compuesto fue el que presentó mayor actividad durante las dos pruebas.

Prueba	Descripción	# de ciclos	O/Sinicial	(D/D)
H-5	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1 mL H ₂ O ₂ , @ c/3 ciclos reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador 3L	12	13.34	2.50
T-3	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1.4 mL TBHP @ c/3 ciclos, reactor tubular con perlas de vidrio y refrigerante, ozonificador 3L	12	13.34	2.50

Tabla 4.10 Descripción de pruebas H-5 y T-3.

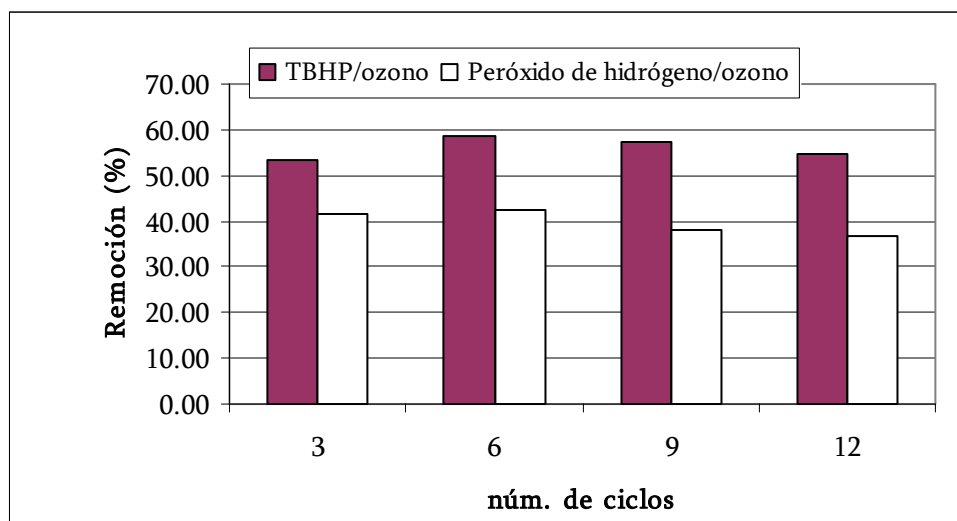


Fig. 4.24 Remoción del DBT con diferentes combinaciones de agentes oxidantes.

En las dos pruebas la remoción se mantuvo prácticamente (Fig. 4.24) constante, pero usando la combinación TBHP/ozono los valores de remoción son prácticamente 20% mayores con respecto a la combinación de H₂O₂. Esto se debe a que al usar combinación TBHP/ozono el rendimiento del DBT es mayor (Fig. 4.26), además el agua presente en el sistema H₂O₂/O₃ inhibe el proceso de ODS.

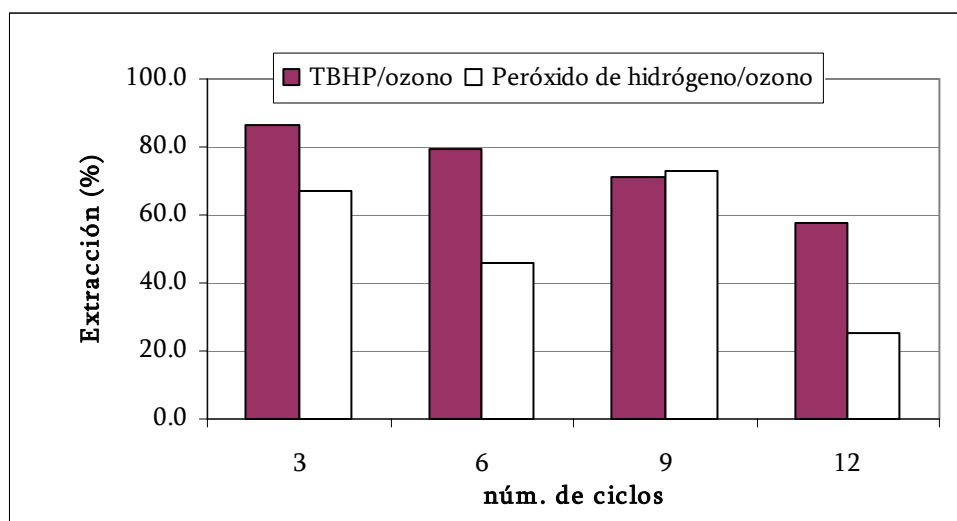


Fig. 4.25 Extracción del DBT con diferentes combinaciones de agentes oxidante.

El proceso de extracción (Fig. 4.25) de la combinación H₂O₂/O₃ no presenta una tendencia definida: del ciclo 3 al ciclo 6 los compuestos azufrados presentes en el disolvente han disminuido, pero del ciclo 6 a 9 aumentan. Del 3 al 6 la cantidad la relación O/S_{inicial} es menor a 10 (Fig. 4.27), es decir, la cantidad de agente oxidante no es la suficiente para que la oxidación se vea favorecida.

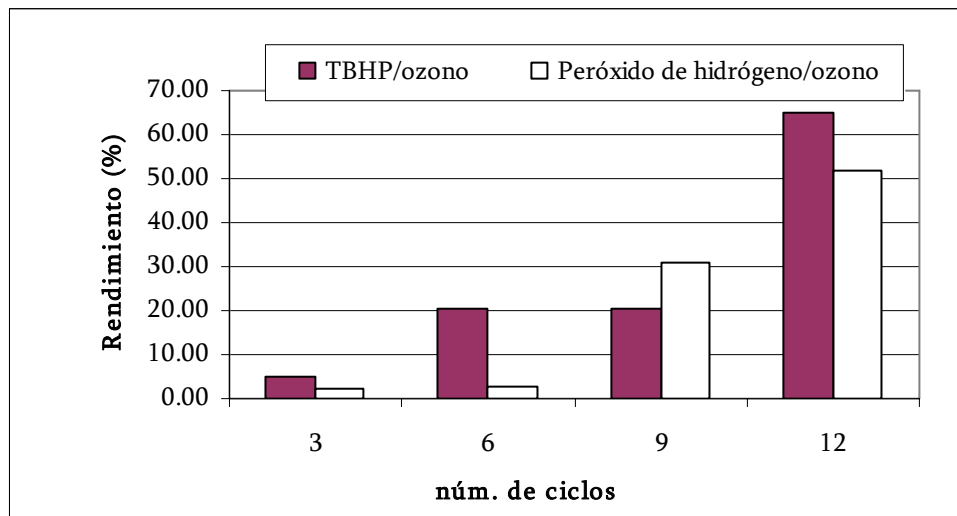


Fig. 4.26 Rendimiento de DBT- sulfona con diferentes combinaciones de agentes oxidantes.

Cuando se usa la combinación H_2O_2/O_3 , la descomposición del oxidante es mayor (Fig. 4.27) mientras que la producción de sulfonas es menor con respecto a la combinación $TBHP/O_3$, por lo tanto la actividad del catalizador al usar H_2O_2/O_3 es más baja que al usar $TBHP/O_3$.

La baja producción de sulfonas en la prueba H-5 y T-3 puede ser por la temperatura en la cual se efectuó la reacción ($T \approx 25^\circ C$), ya que en estudios anteriores [Gómez y col. 2006] se observa que al utilizar peróxido de hidrogeno ó TBHP como agente oxidante y pentóxido de vanadio sobre alúmina como catalizador, la producción de sulfonas decrece conforme se disminuye la temperatura de reacción en un rango de $60^\circ C$ a $30^\circ C$.

A pesar de que se añade la misma cantidad de agente oxidante en ambas pruebas (Fig. 4.27), se observa que la descomposición del H_2O_2 es más rápida que la descomposición del TBHP, pero la oxidación de los compuestos azufrados es mayor al usar $TBHP/O_3$, por lo tanto la actividad del catalizador no esta totalmente relacionada con la descomposición del peróxido de hidrogeno.

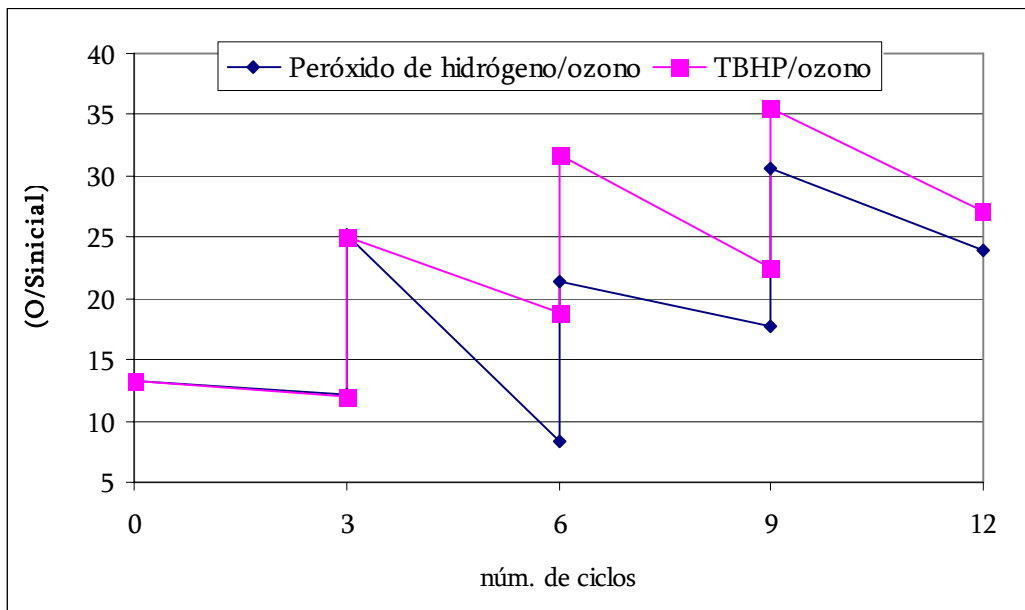


Figura 4.27 Relación O/Sinicial en diferentes combinaciones de agentes oxidantes

En la segunda sección de este apartado se realizaron las pruebas descritas en la tabla 4.11.

Prueba	Descripción	O/Sinicial	(D/D)
H-7	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1 mL H ₂ O ₂ al inicio reactor tubular con refrigerante, ozonificador Ikal-ha, ozonización: 20 mín.	17.40	2.50
T-4	Hexadecano-(DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) + Butirolactona, 0.1 g V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ 1.4 mL TBHP al inicio reactor tubular con refrigerante, ozonificador Ikal-ha, ozonización: 20 mín.	17.40	2.50

Tabla 4.11. Descripción de Pruebas con Ozonificador IH.

En estas pruebas la ozonización es continua y constituye el 25% del total de agentes oxidantes presentes en la reacción, mientras que en las pruebas H-5 y T-3 el ozono representa menos del 2%.

La prueba H-7 presenta una mayor remoción de compuestos azufrados (Fig. 4.28), pero un menor rendimiento de sulfonas (Fig. 4.30), mientras que la prueba T-7 tiene un

comportamiento contrario, esto puede atribuirse a que a la temperatura de trabajo ($T \approx 25^\circ\text{C}$) el proceso sigue un esquema en serie-paralelo [Cedeño y col. 2006].

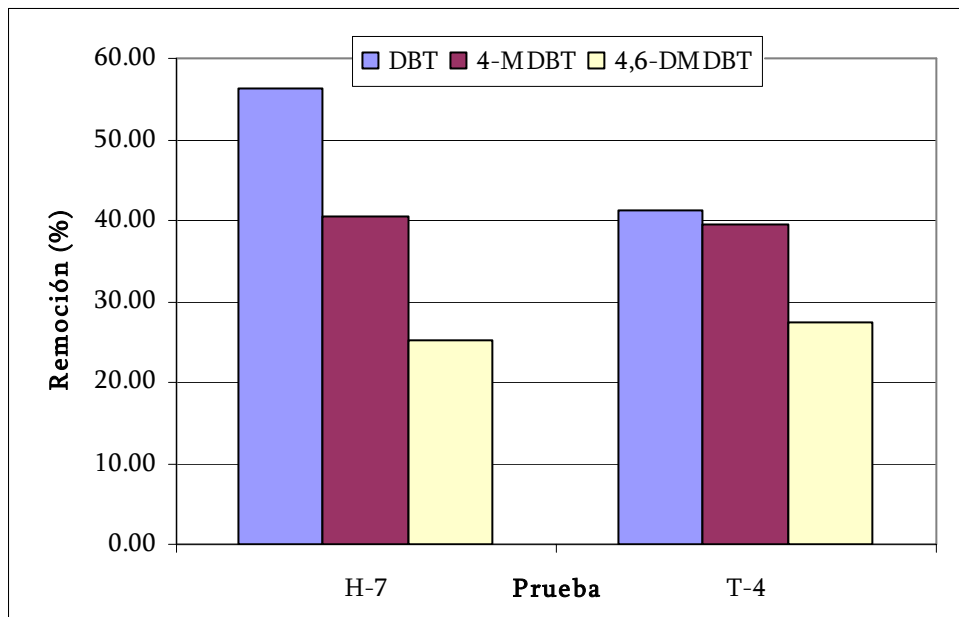


Fig. 4.28 Remoción de Compuestos Azufrados.

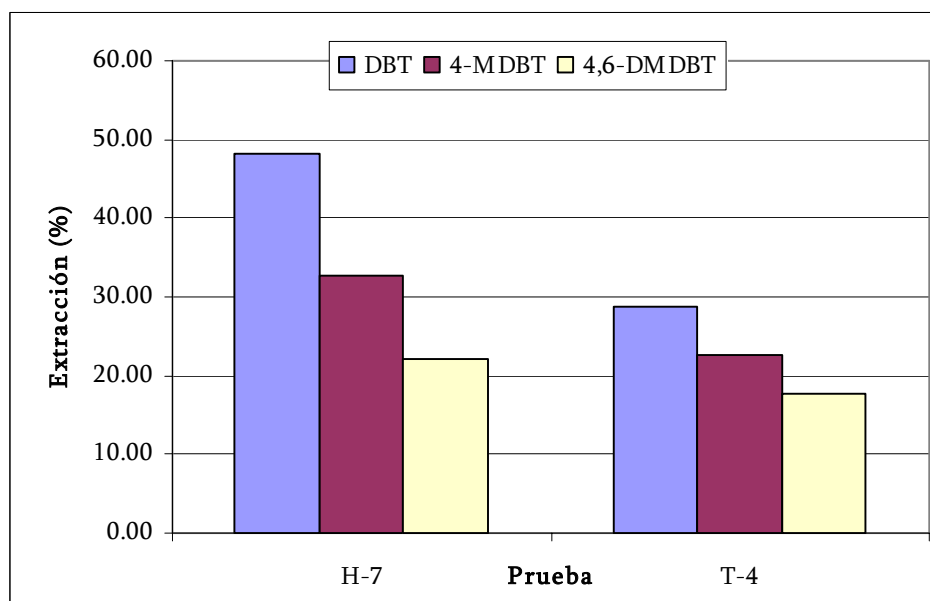


Fig. 4.29 Extracción de compuestos azufrados.

A pesar de que se agregó mucho más cantidad de ozono en estas pruebas el orden de reactividad es el mismo que al usar sólo H₂O₂ ó TBHP de forma independiente (Fig. 4.30); además al igual que las pruebas en donde la ozonización no es continua se presenta que la mejor combinación de agentes oxidantes es TBHP/O₃.

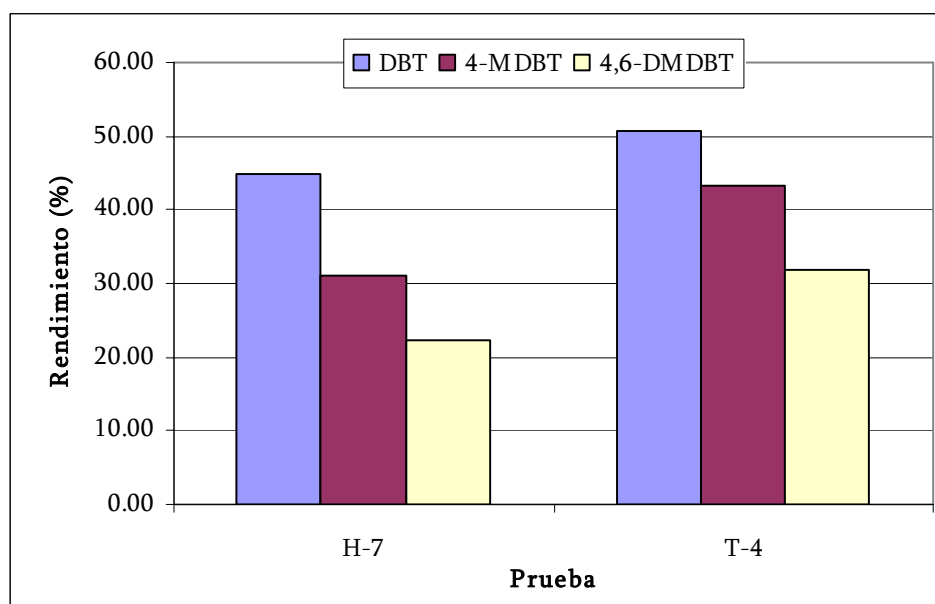


Fig. 4.30 Rendimiento de sulfonas de las Pruebas H-7 y T-4.

En este capítulo se discutieron las posibles condiciones de reacción para usar ozono como agente oxidante en ODS, usando como parámetro sólo la extracción física de los compuestos azufrados en dos tipos de reactores. Además se analizó la capacidad del ozono para ser usado en el proceso ODS llevando a cabo sólo la segunda etapa de este proceso con MeCN y Bula como disolventes de extracción.

Se analizó la actividad del catalizador usando ozono como agente oxidante, en la cual se observó que con sólo el doble de la cantidad estequiométrica de la reacción, existe producción de sulfonas. Además al usar ozono como agente oxidante el compuesto más reactivo es el 4,6-DMDBT.

Al usar TBHP/O₃ y H₂O₂/O₃ como agentes oxidantes en el proceso ODS se observó que éste sigue un esquema de serie-paralelo, esto es debido a la temperatura de trabajo, al usar menos cantidad de disolvente de extracción la producción de sulfonas se ve favorecida. La mejor combinación fue TBHP/O₃, esto se debe a que al usar esta combinación, no se produce agua en el sistema, la cual inhibe el proceso ODS.

Conclusiones

A partir del análisis de las pruebas presentadas para este estudio se llegó a las siguientes conclusiones:

- Un método viable para el proceso de remoción de compuestos benzotiofénicos es inyectar flujo de aire al sistema de reacción, además de llevarse a cabo en pocos minutos, el proceso se ve favorecido al usar un reactor tubular empacado, ya que éste provoca un aumento en el área de contacto de las fases involucradas.
- El ozono se presenta como una alternativa más en el proceso de oxidación de compuestos benzotiofénicos en presencia de catalizador de vanadio ya que con una relación $O/S_{inicial}$ relativamente baja, la producción de sulfonas se ve favorecida. El orden de reactividad en este sistema es: 4,6-DMDBT > DBT > 4-MDBT.
- A pesar de que los dos disolventes de extracción usados para este trabajo presentaron prácticamente los mismos porcentajes de producción de sulfonas, la Butirolactona es el disolvente más indicado para las condiciones de reacción presentadas debido a su mayor temperatura de ebullición.
- Al usar H_2O_2/O_3 en presencia del catalizador, se logra la oxidación a sulfonas, pero al agregar una mayor cantidad de peróxido de hidrógeno la producción baja considerablemente, esto es debido a la presencia de agua en el sistema de reacción.

- La combinación TBHP/O₃ presenta mejores resultados que al usar H₂O₂/O₃, es decir, la actividad del catalizador es mayor al usar la combinación TBHP/O₃, lo cual puede ser atribuido al efecto inhibitorio que produce el agua en el sistema H₂O₂/O₃.
- Al usar las combinaciones de agentes oxidantes presentadas, la producción de sulfonas aumenta conforme se disminuye la cantidad de disolvente de extracción, esto se debe a que al tener una menor cantidad de disolvente la cantidad de compuesto azufrados en el medio es mayor, con lo cual también es mayor la probabilidad de que sean oxidados.
- El orden de reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos en las pruebas con combinación de agentes oxidantes es: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, es decir, la adición de otro agente oxidante de distinta naturaleza (ozono) no cambia el orden de reactividad de los compuestos azufrados al usar como agente oxidante TBHP o H₂O₂ de forma independiente. Claro que esto puede atribuirse a el ozono participa minoritariamente en el sistema

Referencias Bibliográficas

Aída T., Yamamoto D., Iwata M., Sakata K., “Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel”. *Rev. Heteroam. Chem.* 22, 241-256 (2000).

Al-Shahrani F., Xiao T., Llewellyn S., Barri S., Jiang Z., Shi H., Martinie G., Green M., “Desulfurization of diesel via the H₂O₂ oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst”, *Ap. Cat. B: Enviromental* 73, 311-316, (2007).

Babich I. V., Moulijn J. A. “Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: A review”, *Fuel* 82, 607-631. (2003).

Cedeño L, Gómez H., “Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos en diesel” *Rev. Mex. de Ing. Química* 5, núm 3, 269-277, (2006).

Cedeño L., Hernandez E., Pedraza F., Murrieta F., “Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Cat. Today* 107-108, 564-569 (2005).

Cedeño L., Navarro J. and Gutiérrez A. “Oxidative desulfurizarion of synthetic diesel using supported catalyst Part II. Efect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process” *Catal. Today* 116, 562-568 (2006).

Cedeño L., Navarro A., Gómez H., “Oxidesulfuración de compuestos organozufrados presentes en diesel y turbosina, con catalizadores de V₂O₅ soportados”. *Revista Mexicana de Ingeniería Química.* 5, 293-300 (2006).

Contreras Iglesias, Sandra, "Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone" Dr. en Ingeniería Química, noviembre del 2002, tesis experimental Universidad de Barcelona.

Gomez H., Cedeño L., "Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic compounds from fuels" *Int. J. Chem. React. Eng.* 3, A28 (2005).

Guiza M., Ouederni A., Ratel A., "descomposition of dissolved ozone in the presence of activated carbon: An experimental study", *Ozone Science and Engineering* 26, 299-307 (2004).

Hulea V., Moreau P., "The Solvent effect in the sulfoxidation Ti-Containing zeolites as Catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 113, 499-505 (1996).

Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Weihua E., Kabe T. "Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light Gas oil Using An Oxidation/Adsorption continuous flow process" *Ap. Catal. A: General* 279, 279-287 (2005).

Jung H., Choi H., "Catalytic decomposition of ozone and para-Chlorobenzoic acid (*p*CBA) in the presence of nanosized ZnO", *Ap. Cat. B: Environmental* 66, 288-294 (2006).

Kellner R, J.M. Mermet, M. Otto, M Valcárcel, H.M. Widmer, "Analytical chemistry: A Modern approach to analytical science". WileyVCH, Second Edition, Germany (2004).

Langais B., Reckhow D. A., Brink D. R., "Ozone in water treatment: Application and Engineering". Lewis Publisher. MI (1991).

Lin S. S., Gurol M. D. Environmental Science Technology 32, 1417 (1998).

Otsuki S., Nonaka T., Weihua Q., Ishihara A., Kabe T., "Oxidative desulfurization of middle distillate using ozone" Journal of the Japan Petroleum Institute 42 5, 315-320 (1999)

Pobedimiskii D. G., Razumovskii S. D., "Solubility of ozone in organics solvents", Serika Khim. 609, (1970).

Razumovskii S. D., Zaikov G. E. "Ozone and its reaction with organic compounds, studies in organic chemistry", *Elsevier*. Vol. 15 (1994).

Song C., "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", *Cat. Today* 86, 211-263 (2003).

Song Ch., Ma X., Zohu A., "A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption" *Catal. Today* 123, 276-284 (2003).

Te M., Fairbridge C., Ring Z., "oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems", *Ap. Cat. A: General* 219, 267-280, (2001).

Wang D., Weihua Q., Amano H., Okata W., Ishihara A., Kabe T., “Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using Tert-Butyl Hydroperoxide” *Ap. Catal A: General* 253 91-93 (2003).

Weckhuysen B., Keller D., “Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis”, *Cat. Today* 78, 25-46, (2003).

Apéndice A.

Propiedades Físicas y Químicas de los Compuestos Utilizados.

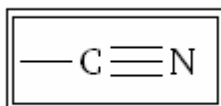
- **Acetonitrilo.**

Fórmula: CH₃-CN.

Peso Molecular: 41.05g/mol.

CAS No. 75-05-08.

Sinónimos: cianuro de metilo, cianometano, Etanonitrilo, Metilcianida.



Aspecto: Líquido transparente e incoloro.

Olor: Característico.

Punto de ebullición: 81,6°C.

Punto de fusión: -48°C.

Temperatura de auto ignición: 525°C.

Límites de explosión (inferior/superior): 4.4 / 16% vol.

Presión de vapor: 97 HPa (20°C).

Densidad: 0.78 g/cm³

Miscibilidad: Miscible con agua, metanol, metil-acetato, etil-actato, acetona, éter, soluciones de acetamida, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de etileno, así como hidrocarburos insaturados y saturados.

Ficha de Seguridad Química.

Tipos de Peligro	Peligros	Prevención	Lucha contra incendio
Incendio	Inflamable.	Evitar llamas, no producir chispas y no fumar.	Espuma resistente al alcohol, polvo, dióxido de carbono.
Explosión	Por encima de los 12.8 °C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire.	Por encima de 12.8°C: sistema cerrado, ventilación.	En caso de incendio mantener fríos los alrededores con agua.

Exposición			
	Síntomas	Prevención	Primeros Auxilios
Inhalación	Dolor de garganta, vómitos, dificultad respiratoria, debilidad, dolor abdominal, convulsiones, pérdida del conocimiento.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
Piel	Enrojecimiento.	Guantes Protectores.	Quitar las ropas contaminadas, lavar la piel con agua abundante.
Ojos	Enrojecimiento, dolor.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
Ingestión	(véase inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante, provocar el vómito (únicamente en personas conscientes) y proporcionar asistencia médica.

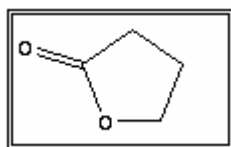
- **γ -Butirolactona.**

Fórmula: C₄H₆O₂.

Peso molecular: 86.1 g/mol.

CAS No. 96-48-0.

Sinónimos: Lactona del ácido butírico, Tetrahidro-2(3H)-furanona, Dihidro-2(3H)-furanona.



Aspecto: Líquido transparente e incoloro.

Olor: Característico.

Punto de ebullición: 205°C.

Punto de fusión: -44°C.

Temperatura de auto ignición: 455°C.

Límites de explosión (inferior/superior): 3.6 / 16% vol.

Presión de vapor: 1.5 HPa (20°C).

Densidad (20/4): 1.290 g/cm³.

Miscibilidad: Miscible con agua, etanol y éter.

Ficha de Seguridad Química.

Tipos de Peligro	Peligros	Prevención	Lucha contra incendio
Incendio	Evitar llamas.	Evitar llamas, no producir chispas y no fumar.	Espuma resistente al alcohol, agua pulverizada, dióxido de carbono.

Exposición			
	Síntomas	Prevención	Primeros Auxilios
Inhalación		Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
Piel		Guantes Protectores.	Quitar las ropas contaminadas, lavar la piel con agua abundante.
Ojos	Enrojecimiento, dolor.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos.
Ingestión	Somnolencia. Dificultad respiratoria. Pérdida del conocimiento. Vómito.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.

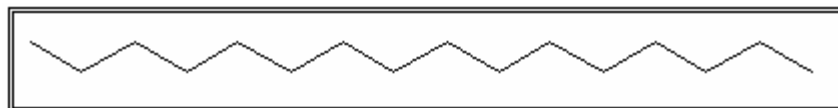
- **n-Hexadecano.**

Fórmula: $C_{16}H_{34}$.

Peso molecular: 226.45g/mol.

CAS No. 544-76-43.

Sinónimos: n-Cetano, Hexadecano, Cetano.



Aspecto: Líquido transparente e incoloro.

Olor: Ninguno.

Punto de ebullición: 287°C.

Punto de fusión: 18°C.

Temperatura de auto ignición: 205°C.

Límites de explosión (inferior/superior): No establecido.

Presión de vapor: 1.33 HPa (20°C).

Densidad: 0.733 g/cm³.

Miscibilidad: Miscible con líquidos no polares, hidrocarburos saturados.

Ficha de Seguridad Química.

Tipos de Peligro	Peligros	Prevención	Lucha contra incendio
Incendio	Combustible.	Evitar llamas, no producir chispas y no fumar.	Espuma resistente al alcohol, polvo, dióxido de carbono.

Exposición			
	Síntomas	Prevención	Primeros Auxilios
Piel	Irritación.	Guantes Protectores.	Quitar las ropas contaminadas, lavar la piel con agua abundante.
Ojos	Enrojecimiento, dolor.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos.
Ingestión		No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.

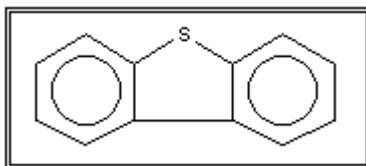
- **Dibenzotiofeno:**

Fórmula: $C_{12}H_8S$.

Peso Molecular: 184.26 g/mol.

CAS No. 132-65-0.

Sinónimos: Dibenzo[b,d]tiofeno, Difenilen-sulfuro.



Punto de ebullición: 332°C.

Punto de fusión: 97°C.

Polaridad:

Esta molécula es ligeramente polar pues existen electrones libres del átomo de azufre que genera un momento bipolar.

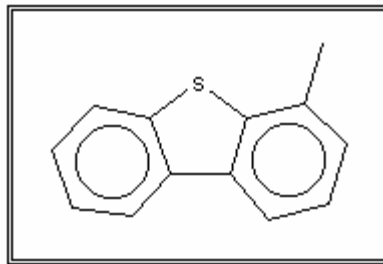
- **4-Metil-Dibenzotiofeno.**

Fórmula: $C_{13}H_{10}S$.

Peso Molecular: 198.28 g/mol.

CAS No. 7372-88-5.

Sinónimos: 4-Metildibenzo[b,d]tiofeno.



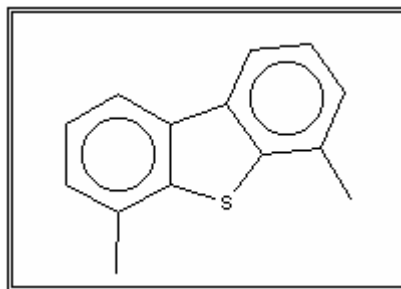
Polaridad:

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

- **4,6-Dimetildibenzotiofeno.**

Fórmula: $C_{14}H_{12}S$.

Peso Molecular: 212.31g/mol.



Polaridad:

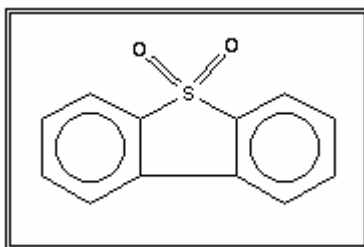
Es una molécula que genera un momento bipolar por los electrones libres del azufre además de la descentralización de sus dos grupos metilo respecto de los anillos.

- **Dibenzotiofeno sulfona.**

Fórmula: $C_{12}H_8SO_2$.

Peso Molecular: 216.26 g/mol.

Sinónimos: 5,5-dióxido Dibenzotiofeno, S,S-dióxido Dibenzotiofeno.

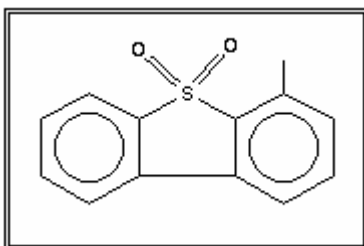


- **4-Metildibenzotiofeno sulfona.**

Fórmula: $C_{13}H_{10}SO_2$.

Peso Molecular: 230.24 g/mol.

CAS No. no encontrado.

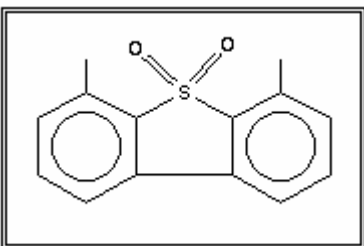


- **4,6 Dimetildibenzotiofeno sulfona.**

Fórmula: $C_{14}H_{12}SO_2$.

Peso Molecular: 244.31 g/mol.

CAS No. 31859-90-2.

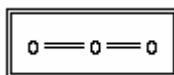


- **Ozono.**

Fórmula: O_3 .

Peso Molecular: 48 g/mol.

CAS No. 10028-15-6.



Punto de Ebullición (101 kPa): -111.9°C.

Punto de Fusión: -192°C.

Temperatura Crítica: -12.1°C.

Presión Crítica: 5.53 MPa.

Densidad, gas (0°C, 101 kPa): 2.144 kg*m⁻³.

Densidad, líquido (-112°C): 1358 kg*m⁻³.

Viscosidad, líquido (-183°C): 1.57*10⁻² Pa*s.

Tensión Superficial, líquido (-183°C): 3.84*10⁻² N*mm⁻¹.

Capacidad Calorífica, líquido (-183°C a -145°C): 1884 J*kg⁻¹*K⁻¹.

Capacidad Calorífica, gas (25°C): 818 J*kg⁻¹*K⁻¹.

Calor de vaporización: 15.2 kJ*mol⁻¹.

Ficha de Seguridad:

Tipos de Peligro	Peligros	Prevención	Lucha contra incendio
Incendio	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. Inflamable.	Evitar llamas, no producir chispas y no fumar.	En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
Explosión	Riesgo de incendio y explosión al calentarlo o al entrar en contacto con sustancias combustibles.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones	En caso de incendio mantener fríos los alrededores con agua

Exposición			
	Síntomas	Prevención	Primeros Auxilios
Inhalación	Tos, dolor de cabeza, jadeo, dolor de garganta.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
Piel	En contacto con líquido: congelación.	Guantes Protectores.	Lavar la piel con agua abundante.
Ojos	Enrojecimiento, dolor, pérdida de la visión	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.

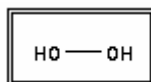
- **Peróxido de Hidrógeno.**

Fórmula: H₂O₂.

Peso Molecular: 34.01 g/mol.

CAS No. 7722-84-1.

Sinónimos; Hidroperóxido, Agua oxigenada, Perhidrol.



Aspecto: Líquido incoloro transparente.

Olor: Característico.

Punto de ebullición: 151°C.

Punto de fusión: -0.4°C.

Densidad: 1.11 g/cm³.

Presión de vapor: 1. HPa (20°C).

Ficha de Seguridad:

Tipos de Peligro	Peligros	Prevención	Lucha contra incendio
Incendio	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. Inflamable.	NO poner en contacto con combustibles, agentes reductores o superficies calientes.	En caso de incendio en el entorno: agua en grandes cantidades, agua pulverizada.
Explosión	Riesgo de incendio y explosión en contacto con calor o catalizadores metálicos.		En caso de incendio mantener fríos los alrededores con agua.

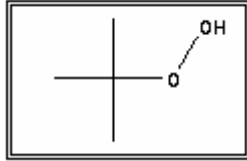
Exposición			
	Síntomas	Prevención	Primeros Auxilios
Inhalación	Corrosivo. Tos, vértigo, dolor de cabeza, dificultad respiratoria, náuseas, jadeo, dolor de garganta. (Síntomas no inmediatos).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
Piel	Corrosivo. Enrojecimiento, quemaduras cutáneas, dolor.	Guantes Protectores.	Quitar las ropas contaminadas, lavar la piel con agua abundante.
Ojos	Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, visión borrosa, quemaduras profundas graves, ulceración de la cornea, perforación.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Dolor abdominal, náuseas, dolor de garganta, vómitos, distensión abdominal.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante, provocar el vómito (únicamente en personas conscientes)

- **Terbutilhidroperóxido.**

Fórmula: C₄H₁₀O₂.

Peso Molecular: 90.12 g/mol.

CAS No. 75-91-2.



Aspecto: Líquido transparente e incoloro.

Olor: Inodoro.

Punto de fusión: -3°C .

Punto de inflamación: 60°C .

Presión de vapor: 232 HPa (60°C).

Densidad: 0.945 g/cm^3 .

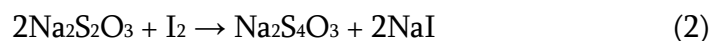
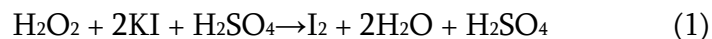
Solubilidad: Miscible con agua, etanol, acetona.

Apéndice B

Yodometría.

A pH igual a cero, 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.

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



Al conocerse el volumen de tiosulfato gastado y su concentración y tomando en cuenta la relación estequiométrica (2:1), se puede determinar la cantidad de yodo formado y con ello la cantidad de peróxido de hidrógeno (ecuación 1).

El color de una solución de yodo antes de su punto de equivalencia no es suficientemente intenso para permitir una autoindicación. Se prefiere por lo tanto emplear un indicador, siendo el almidón el más común. El almidón forma un complejo de color azul intenso con el yodo. Bastan cantidades minúsculas de yodo para producir un color visible.

Cuando el yodo se titula con tiosulfato, el almidón se añade cuando ya ha reaccionado la mayor parte de tiosulfato; de otra forma, la desaparición del color azul en el punto de equivalencia resulta poco definida.

Preparación de Reactivos

- El ácido sulfúrico se prepara en una relación volumétrica de ácido concentrado y agua destilada de 1:20.
- Para la solución de yoduro de potasio se pesan 4 g de KI y se aforan a 100 mL con agua destilada.
- La solución de tiosulfato de sodio se prepara pesando 25 g y 1 g de sodio anhidro aforados a 100 mL con agua recién hervida (para eliminar el gas carbónico). Esta solución es fotosensible por lo que se debe almacenar en un frasco ámbar.
- Como catalizador se usa molibdato de amonio al 20% y almidón como indicador. El almidón se prepara con 0.1 g aforado a 50 mL de agua hirviendo, la solución se deja en ebullición durante unos minutos y después se deja enfriar.

Procedimiento:

Se toma una alícuota de 0.5 mL de la fase disolvente del sistema de reacción, se coloca en un matraz que contenga 15 mL de ácido sulfúrico y 2.5 mL de la solución de KI, se agregan tres gotas de la solución de molibdato de amonio y se titula la solución con tiosulfato de sodio.

En caso de que exista presencia de yodo, la solución se ira tornando de café a amarillo durante la titulación, cuando el color de la solución sea amarillo pálido (antes del punto de equivalencia), se deberá agregar 2 mL de la solución de almidón, unas gotas mas de la solución de tiosulfato de sodio nos llevará al punto de equivalencia.

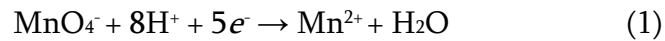
En caso de que no haya H_2O_2 en el matraz a titular, la solución se mantendrá incolora.

Apéndice C

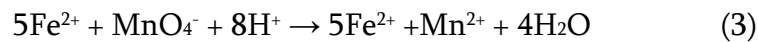
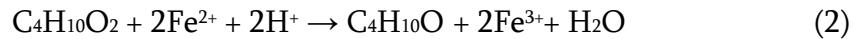
Permanganometría.

El ión permanganato es un oxidante fuerte que se usa con mucha frecuencia como titulante en forma de una solución de permanganato de potasio. Puesto que el ión permanganato es intensamente colorido, existe la posibilidad de una autoindicación.

En medios fuertemente ácidos, el permanganato produce una reducción de cinco electrones a ión manganeso (II):



Por lo tanto a partir de las siguientes semireacciones se puede valorar la cantidad de TBHP en la reacción.



Al llevar a cabo la titulación vamos a determinar el exceso de Fe^{2+} presente en la solución y al conocer la concentración inicial de Fe^{2+} se puede determinar la cantidad de TBHP presente en la solución.

El Fe^{2+} contenido en la solución a tratar proviene del sulfato de hierro amoniacal hexahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) también conocida como sal de Mohr.

Preparación de reactivos.

- El ácido sulfúrico se prepara en una relación volumétrica de ácido concentrado y agua destilada de 1:20.
- El permanganato de Potasio se prepara pesando 0.9 g de permanganato de potasio aforados a 100 mL de solución de ácido sulfúrico. La concentración de esta solución es de 0.05666 M (KMnO_4 , P.M. 158.04 g/mol, pureza 99.5%).
- Se prepara una solución con sal de Mohr pesando con exactitud 7.3407 g aforar a 100mL con la solución ácida.

Procedimiento de la valoración de TBHP.

Se toma una alícuota de 0.5 mL de la fase disolvente y se coloca en un matraz que contenga 10 mL de la solución de sal de Mohr, se titula con la solución de permanganato de potasio hasta que la coloración cambie de incolora a rosada.

Apéndice D.

Microscopía Electrónica de Barrido.

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 capa fina 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, se 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 televisión.

Los electrones del haz pueden dispersarse en la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por dispositivos electrónicos situados 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 más 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 en el monitor. Se puede ampliar la imagen hasta 200 000 veces o más. Además de darnos imágenes superficiales de partes muy pequeñas de nuestra muestra, el microscopio de barridos nos puede presentar análisis elemental de la misma superficie de la muestra.

La figura C-1 muestra esquemáticamente los haces involucrados en la microscopía electrónica de barrido

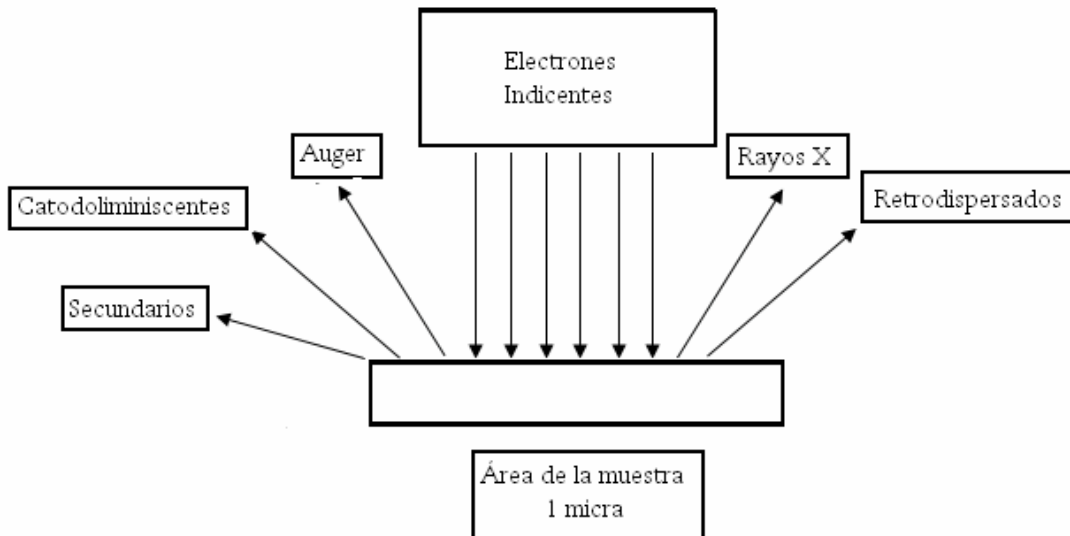


Figura C1 Esquema de los haces de electrones involucrados en la microscopía electrónica de barrido.

Los electrones retrodispersados llevan información de los topografía y e la diferencia de composición del área de la muestra analizada; los electrones secundarios sirven 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.

Curvas de Calibración DBT y DBT sulfona.

Una curva de calibración es una gráfica que se construye utilizando los datos de respuesta de una prueba con concentraciones conocidas. En Cromatografía de Gases, las curvas de calibración correlacionan el área de los picos con la masa de sustancia eluída que llega al detector.

Para relacionar la cantidad de DBT y DBT sulfona presentes en el diesel modelo, mezclas modelo, hexadecano y acetonitrilo con las mediciones provenientes del cromatógrafo se realizaron las siguientes curvas de calibración.

Para determinar la cantidad del compuesto benzotiofénico o su correspondiente sulfona, se toman los conteos de la prueba a analizar y se calcula la concentración del compuesto a partir de las ecuaciones provenientes de las curvas de calibración.

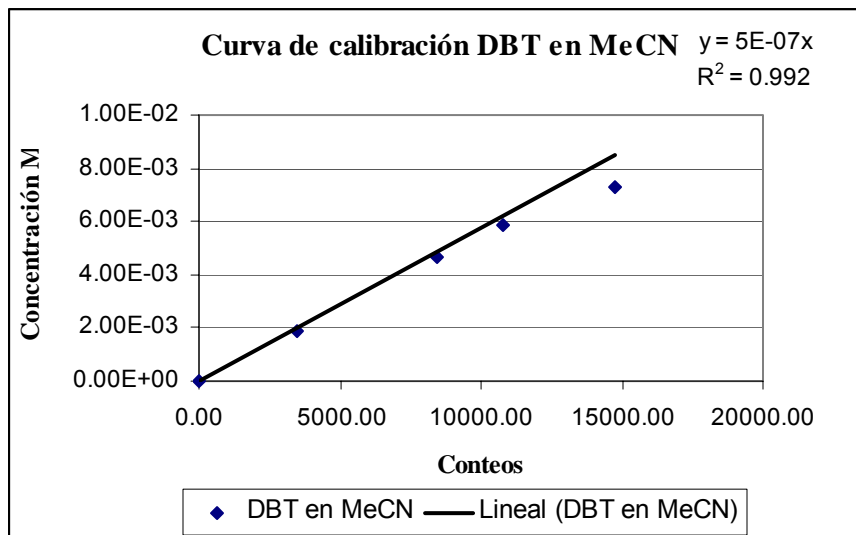


Figura D1 Curva de Calibración DBT en Acetonitrilo.

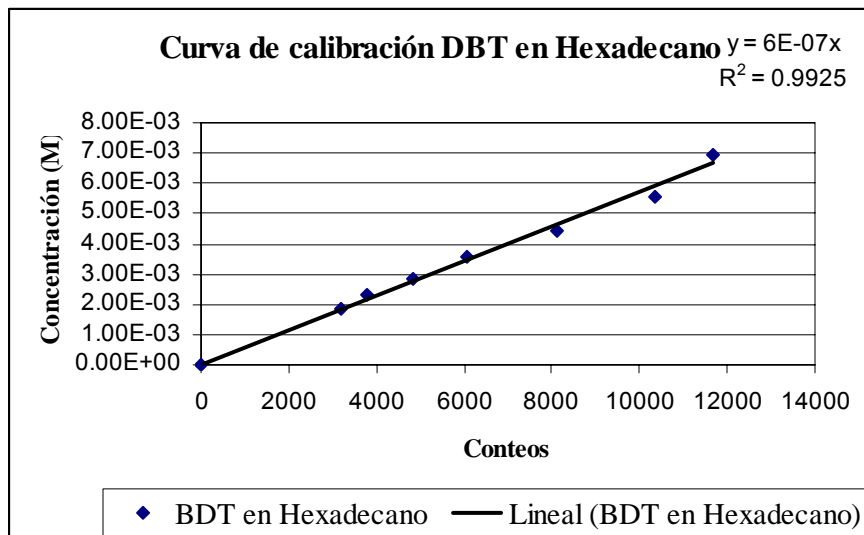


Fig. D2 Curva de calibración DBT en Hexadecano.

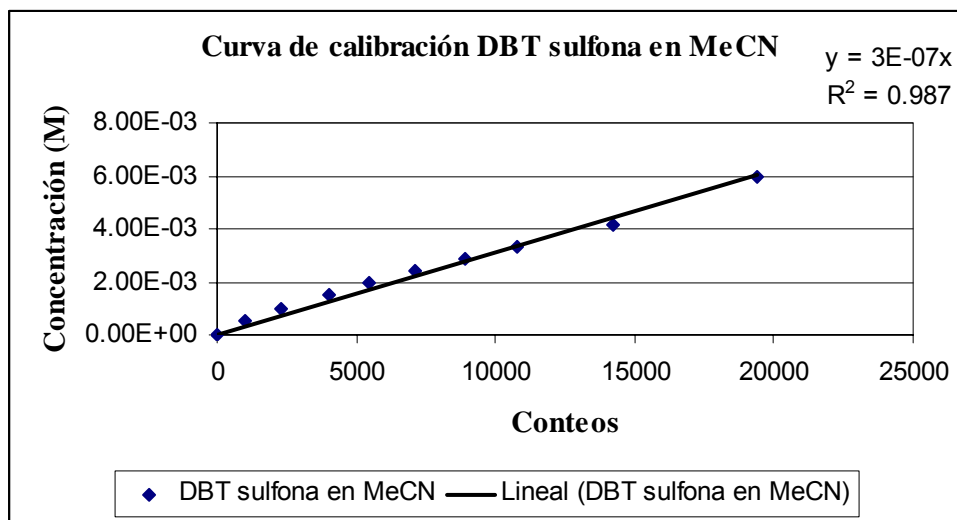


Figura D3 Curva de Calibración DBT sulfona MeCN.

Apéndice F.

Cromatografía de Gases.

La cromatografía de gases es uno de los métodos que permite separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible realizar por otros medios.

La cromatografía gas-sólido tiene una fase estacionaria sólida en la cual se produce la retención de los analitos debido a la adsorción física sobre la superficie del sólido.

La cromatografía gas-líquido-sólido se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte (soporte) o en las paredes interiores de la columna, si ésta es capilar.

Las partes esenciales de un equipo cromatográfico de gases son:

- Fuente de gas portador.
- Sistema de electrónico de caudales (regulación automática).
- Bloque termostatado de inyección de las muestras.
- Columna termostatada, conteniendo la fase estacionaria.
- Detector termostatado, con amplificador de señal y registro gráfico.
- Caudalímetro de precisión.

El gas portador es un gas inerte, generalmente helio, nitrógeno o argón, de elevado grado de pureza. El caudal del mismo que pasa por la columna, ha de ser conocido y controlado. El bloque de inyección, para introducir los solutos en la corriente de gas

portador y vaporizar las muestras cuando éstas no son gaseosas. Así, la temperatura del bloque ha de ser superior a la del punto de ebullición del componente de la mezcla menos volátil.

Las columnas pueden ser con relleno, en las que la fase estacionaria líquida está retenida sobre un sólido inerte (soporte) y capilares ó semicapilares, en las que la fase estacionaria se fija sobre las paredes interiores del capilar. La temperatura de la columna depende de los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla.

El detector tiene por objeto medir la variación de alguna propiedad física del gas portador originada por la elución de los compuestos. La temperatura del detector ha de ser mayor o igual que la de columna para evitar la condensación de algún compuesto eluido.

Apéndice G.

Características Técnicas de los Generadores de Ozono.

- **Generador Biozon 3L**
 - Voltaje: 127 Vca.
 - Consumo: 18W.
 - Frecuencia: 60 Hz.
 - Peso: 1.5 Kg.
 - Dimensiones: 28 X 15 X 8 cm.
 - Producción de O₃: 22 mg/h.
 - Color: Blanco.
 - Material: ABS de alto impacto ignifugo.
 - Es un equipo totalmente electrónico.
 - Operación: 3 minutos de trabajo y 10 de descanso
 - Flujo de aire-ozono: 29.3 l/h

- **Generador Biozon K 20.**
 - Voltaje: 127 Vca.
 - Consumo: 18W.
 - Frecuencia: 60 Hz.
 - Peso: 1.5 Kg.
 - Dimensiones: 28 X 15 X 8 cm.
 - Producción de O₃: 220 mg/hr
 - Color: Blanco
 - Material: ABS de alto impacto ignifugo.
 - Es un equipo totalmente electrónico.

- Operación: 4 minutos de trabajo, 2 de descanso, 4 de trabajo y 10 minutos de descanso
- Flujo de aire ozono: 47.2 l/h

- **Generador Ikal.-Ha 1000L**
 - Equipo para uso Médico y de Laboratorio.
 - Dimensiones: 30 X 23 X 12 cm.
 - Consumo de Energía: 30 W.
 - Control para ajustar el nivel de generación de ozono.
 - Voltaje: 127 V.
 - Producción de ozono: de cero a 1 g de ozono por litro de aire