



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE  
VANADIO-MAGNESIO PARA LA REDUCCIÓN DE AZUFRE EN  
DIESEL.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A :**

**MARTHA LETICIA ISLAS RIVERA**



**MÉXICO, D.F.**

**2008**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE** Profesor: Martín Guillermo Hernández Luna.

**VOCAL:** Profesor: Luis Cedeño Caero.

**SECRETARIO:** Profesor: Rogelio Cuevas García.

**1 er SUPLENTE:** Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo.

**2° SUPLENTE:** Profesor: María de los Ángeles Vargas Hernández.

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:** Unidad de Investigación en  
Catálisis, Conjunto E, Facultad de Química

**ASESOR DEL TEMA:** Dr. Luis Cedeño Caero.

**SUSTENTANTE:** Martha Leticia Islas Rivera.



<b>ÍNDICE</b>	i
<b>RESUMEN</b>	1
<b>INTRODUCCIÓN</b>	2
<b>CAPITULO I - GENERALIDADES</b>	7
1.1 Introducción	7
1.2 Reactividad de compuestos azufrados.	11
1.3 Desulfuración.	13
1.3.1 Biodesulfuración de combustibles con microorganismos	14
1.3.2 Oxidación catalítica combinada con irradiación ultrasónica y extracción con disolventes	15
1.3.3 Adsorción con carbón activado	17
1.3.4 Adsorción reactiva	17
1.4 Función del soporte.	18
1.5 Propiedades de la magnesia como soporte.	19
1.6 Catalizadores de oxido de vanadio	20
<b>CAPITULO II - DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL</b>	23
2.1 Síntesis de catalizadores y soporte	23
2.1.1 Soporte catalítico	23
2.1.2 Serie V- Pentóxido de vanadio como catalizador	23
2.1.3 Serie VM - Catalizadores con 10 % en vanadio sobre MgO- método de Mojado incipiente	24
2.1.4 Serie VT - Catalizadores con 10 % en vanadio sobre MgO - Sintetizados por el método de <i>Termal Spreading</i>	24
2.1.5 Serie VC - Catalizadores con distinta composición de vanadio sobre MgO – Método del Citrato	25



2.1.6 Serie VC-K Catalizadores con distinta composición de vanadio sobre MgO – Método del Citrato ,con presencia de contaminantes y calcinación	27
2.1.7 Serie VCK-TP Catalizadores con distinta composición de vanadio sobre MgO sometidos a tratamientos redox	29
2.2 Caracterización	30
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	30
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	31
2.2.3 Pruebas de temperatura programada	31
2.3 Evaluación de la actividad catalítica (Reacción de oxidación)	33
2.3.1 Pruebas catalíticas realizadas en la investigación	36
2.3.2 Técnicas para la evaluación del consumo de agente oxidante	40
<b>CAPITULO III- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>41</b>
3.1 Caracterización	41
3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)	41
I- Difracción de Rayos X de la serie VM	42
II- Difracción de Rayos X de la serie VT	44
III- Difracción de Rayos X de la serie VC y VCK	45
IV- Difracción de Rayos X de la serie VCK-TP	50
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	54
3.1.3 Pruebas de temperatura programada	60
3.2 Evaluación de la actividad catalítica	68
3.2.1 Evaluación catalítica comparativa de la serie V	68
3.2.2 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VM	72
3.2.3 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VT	74
3.2.4 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VC-K	75
3.2.4.1 Evaluación catalítica de la serie d catalizadores VC-K en presencia	75



de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agente oxidante	
3.2.4.2 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VC-K en presencia de TBHP com agente oxidante	79
3.2.5 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VCK-TP	80
3.2.6 Consumo de agente oxidante (relación O/S)	83
<b>DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES</b>	<b>87</b>
<b>APENDICE</b>	<b>89</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>97</b>



## RESUMEN

El tema central de la presente tesis esta enfocado a la actividad catalítica que presentan los catalizadores de vanadio soportados en magnesia, en la reacción de oxidesulfuración de compuestos tiofénicos.

La actividad catalítica se evaluó con una mezcla de compuestos benzotiofénicos representativos del diesel (diesel modelo). Dichos compuestos son BT (benzotiofeno 98%), DBT (dibenzotiofeno 98%), 4-MDBT (4 metil-dibenzotiofeno 96%), y 4,6-DMDBT (4,6 dimetil- dibenzotiofeno 97%). En presencia de catalizadores de composición variable de vanadio soportados en magnesia, con acetonitrilo como disolvente de extracción y como agentes oxidantes TBHP (terbutil hidroperóxido al 70%) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrógeno al 30%). Se hizo uso de las técnicas de yodometría y permanganometría para determinar el consumo de agente oxidante, y cromatografía de gases para determinar el avance de reacción, esta última con un cromatógrafo automatizado. El soporte catalítico fue preparado a partir de diferentes sales precursoras; (MgCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Mg(OH)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O y MgNO<sub>3</sub>. La incorporación de vanadio sobre estos soportes se llevó a cabo mediante los métodos de dispersión térmica (*thermal spreading*), mojado incipiente y a partir de citrato. Dichos catalizadores fueron clasificados en cinco series, de acuerdo al método de síntesis utilizado, así como las variaciones realizadas a éste y al tratamiento aplicado a cada una, como son; calcinación y los ciclos de óxido-reducción. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por técnicas físico químicas, como lo son, difracción de rayos X (DRX), análisis térmico mediante pruebas de temperatura programada para la reducción (TPR) y oxidación (TPO) de especies presentes en catalizadores y microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX).

La presente tesis se estructura de la siguiente forma: En el capítulo I se presentan los antecedentes del tema. En el capítulo II se describe el desarrollo experimental realizado durante la investigación. En el capítulo III se muestra el resultado de las pruebas descritas en el capítulo II así como la discusión, posteriormente se presenta una discusión general y finalmente se reportan las conclusiones.



## INTRODUCCIÓN

La protección ambiental es en la actualidad uno de los temas que presentan mayor importancia. Haciendo un análisis respecto a la protección del medio ambiente se puede notar que desde 1989 se ha venido regulando el contenido de azufre en combustibles [Babich and Moulijn; 2003, C. Song; 2003], a su vez que la calidad del petróleo se ha ido deteriorando. En la tabla 1 se presenta una breve reseña histórica de los requerimientos de contenido máximo de azufre contenido en combustibles a lo largo del tiempo [C. Song, 2003]

**Tabla 1.** Concentración de azufre en combustibles

Categoría	Año			
	1989	1993	2006	2010
Gasolina (ppm)	5000	500	15	15
Diesel (ppm)	20000	5000	500	15
Combustible para aviones(ppm)	3000	3000	3000	<3000

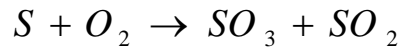
Para el año 2006 la EPA (Environmental Protection Agency) ha propuesto disminuir el contenido de azufre en diesel a 15 ppm, lo que al comparar con el nivel actual que es de 500ppm implica una reducción drástica.

Uno de los problemas más importantes causados por el contenido de azufre en los combustibles es la llamada "lluvia ácida", la cuál se considera ácida si tiene un pH inferior a 5.5. Parte de este fenómeno es provocado por el azufre contenido en los combustibles, que al ser quemados; principalmente en termoeléctricas, autos, aviones y otras industrias se transforma en dióxido de azufre. Este compuesto en presencia del ozono, los rayos ultravioleta y la humedad de las altas capas de la atmósfera, a través de reacciones fotoquímicas, se convierte en ácido sulfúrico que se precipita con las lluvias siendo el principal causante (en más del 70 %) de la lluvia ácida. Por un mecanismo similar también se produce ácido nítrico a partir del nitrógeno de la atmósfera durante la combustión, el cuál desde luego también contribuye a la lluvia ácida.

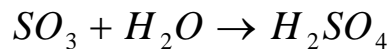
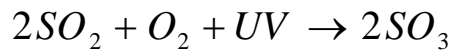




Un esquema de este comportamiento se muestra con las reacciones que se llevan a cabo:



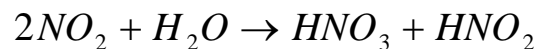
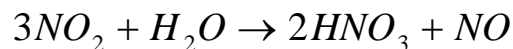
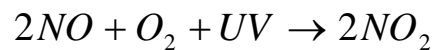
En esta reacción de combustión se produce el contaminante primario  $SO_2$ . Posteriormente se llevan a cabo reacciones que generan ácido sulfúrico:



De forma semejante el nitrógeno del aire al reaccionar con oxígeno a alta temperatura durante la combustión produce óxido nítrico:



Mientras que el dióxido de nitrógeno se produce con la reacción del óxido nítrico con el oxígeno del aire:



El agua de estas lluvias es muy ácida, lo que provoca la destrucción de especies vegetales, la acidificación de los suelos y la pérdida de nutrientes como magnesio y calcio en adición a la solubilidad en el suelo del aluminio, también causado por la lluvia ácida. Este último dificulta la absorción de agua por los árboles. Toda esta pérdida de nutrientes disminuye la resistencia de los bosques a infecciones e insectos y a las condiciones climáticas adversas.

La lluvia ácida también daña las especies animales, principalmente las acuáticas, al aumentar la acidez de los lagos y ríos, lo cuál suele ser mortal para muchas especies de vida acuática como las truchas, ranas, salamandras, cangrejos de río, el salmón e incluso el fitoplancton. Al ser éste la base de la cadena alimenticia, su disminución afecta a los demás eslabones reduciendo la disponibilidad del alimento para las demás especies incluido el hombre. Todos estos problemas se agravan con las



lluvias fuertes o el escurrimiento de nieve en zonas frías, a estos períodos cortos pero muy dañinos se los denomina acidificación episódica.

Sin embargo, la destrucción provocada por la lluvia ácida no sólo llega a afectar la flora, fauna y edificios, sino que también alcanza a los seres humanos al contaminar el agua “potable” que todos bebemos. ¿Cómo es esto posible? La explicación es la siguiente: El agua ácida se filtra a través del suelo y forma sales de metales tóxicos como el arsénico, el cobre, el mercurio, etc., que son solubles en agua. Estas sales acaban en los ríos y lagos subterráneos que proveen el agua que consumimos, y provocan una contaminación que no es fácil de eliminar con los procesos usuales de potabilización.

Aunado a esto la lluvia ácida puede causar enfermedades respiratorias tales como asma o bronquitis; o agudizarlas si ya se padecen, provoca debilitamiento en el sistema de defensa de los pulmones, efecto aún más agudo en personas con problemas cardiovasculares o pulmonares; irrita los ojos y los conductos respiratorios. Los óxidos de nitrógeno (NOx) a nivel del suelo pueden reaccionar y producir ozono el cuál es muy contaminante a este nivel.

Debido a todas estas razones el tratamiento de los combustibles es una necesidad para la raza humana y una responsabilidad de la industria de la refinación. En México se ha estado revisando la modificación de la norma NOM-086-SEMARNAT-2003 y se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 30 ppm para gasolina magna y de 15 ppm para diesel a partir del 2008. Como consecuencia de esta propuesta, el Sistema Nacional de Refinerías ha considerado algunas mejoras al proceso de HDS, por ejemplo:

- Incrementar la actividad de los catalizadores
- Alimentar hidrógeno de recirculación con mayor pureza al reactor
- Operar a una mayor temperatura y presión
- Mejorar la distribución del flujo y el perfil térmico en el reactor mediante el uso de internos de nueva tecnología.
- Desarrollo de nuevos procesos



Sin embargo el costo de operación y la inversión necesaria para dichas alternativas son muy elevadas, adicionalmente, la incertidumbre de las especificaciones del producto final en variables como el contenido de aromáticos, número de cetano, etc., enfatizarán la necesidad de disponer de soluciones flexibles.

Lo anterior ha motivado la investigación y desarrollo de tecnologías alternas que permitan obtener diesel con ultra bajo contenido de azufre (ULS), minimizando los costos de inversión y de operación [Ito and Van Veen; 2006]. De entre los nuevos procesos que se proponen sobresale la desulfuración oxidativa (ODS), este proceso aun cuando no es totalmente nuevo ha sido de interés creciente para dar solución a la necesidad de producir combustibles libres de azufre.

En este proceso los compuestos benzotiofénicos son oxidados a su correspondiente sulfóxido y luego a su sulfona, con agentes oxidantes como: peróxido de hidrógeno, perácidos, hidroperácidos u ozono, siendo el oxidante más común el peróxido de hidrógeno [Aida y col. 2000].

El proceso de ODS de compuestos benzotiofénicos en presencia de un disolvente de extracción y con un catalizador sólido se lleva a cabo en dos pasos, primero los compuestos de azufre son extraídos y posteriormente oxidados a sus correspondientes sulfonas [Gomez y col. 2005]. La extracción de los compuestos de azufre se logra en poco tiempo (10 minutos a 60°C), por lo que se considera que el paso determinante es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados. Sin embargo la cantidad extraída debe determinar el alcance de la reacción, de tal forma que si esta se incrementa sería posible aumentar la eficiencia del proceso de ODS.

En estudios previos [Gómez y col.; 2005] se seleccionó al acetonitrilo como el mejor disolvente para el proceso. La reacción catalítica de desulfuración oxidativa (ODS) fue realizada con un catalizador de vanadio soportado en alumina. Se analizó el efecto de las variables del proceso ODS, como la temperatura, la relación diesel a disolvente y la cantidad de agente oxidante.



A partir de los resultados obtenidos [Gómez y col.; 2005] se mostró que con bajas relaciones diesel a disolvente y exceso estequiométrico de agente oxidante, se pueden obtener altas remociones de los compuestos benzotiofenicos presentes en el diesel; debido a que en estas condiciones el equilibrio de oxidación y extracción se ve favorecido. Sin embargo el exceso de  $H_2O_2$  afecta considerablemente la reactividad de los componentes. El oxidante se descompone térmicamente en cantidad apreciable, formándose agua como producto de descomposición, la cuál inhibe el proceso catalítico.

La reacción ODS puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como el W, Mo y V (Wang y col.; 2003), y se ha tratado de mejorar la actividad depositando los catalizadores en diferentes soportes, ya que este influye en dicha actividad debido a cambios en la dispersión de las fases activa y a la interacción del metal con el soporte.

Por lo antes mencionado, este trabajo se enfoca al estudio de catalizadores de vanadio soportado en magnesia, esperando aprovechar las propiedades hidrofílicas que presenta el soporte para disminuir y en lo posible desaparecer los efectos de inhibición sobre la reacción de ODS, causados por la presencia del agua producida durante la reacción por la descomposición del peróxido de hidrógeno.



# Capitulo I

## GENERALIDADES

En este capítulo se presentan los temas de importancia para el estudio, revisados en la bibliografía, como son; los procesos de desulfuración, la reactividad de los compuestos azufrados, el método de desulfuración utilizado en la investigación, así como las propiedades de los materiales evaluados en la selección del catalizador.

### 1.1 INTRODUCCIÓN

A pesar de la existencia de fuentes alternas de energía como la solar, eólica, fisión nuclear, mareomotriz, geotérmica, biomasa y celdas de combustible de hidrógeno; aún falta mucho desarrollo e investigación para que dichas energías alternativas (excepto la fisión nuclear) puedan competir con el uso de combustibles fósiles como el gas natural y el petróleo principalmente.

Dichos combustibles son llamados fósiles porque la teoría más aceptada acerca de su formación implica que provienen de la descomposición de restos fósiles de plantas y animales acumulados en el fondo de lagunas y en el curso inferior de ríos.

En el caso específico del petróleo esta materia orgánica se cubrió paulatinamente con capas cada vez más gruesas de sedimentos, bajo las cuales, en determinadas condiciones de temperatura y presión a través de millones de años se transformaron en petróleo. El cuál es una mezcla en la que coexisten en fases sólida, líquida y gas, compuestos denominados hidrocarburos, constituidos por átomos de carbono e hidrógeno y pequeñas proporciones de heterocompuestos con presencia de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales tales como hierro, cromo, níquel y vanadio, cuya mezcla constituye el petróleo crudo, ocurriendo en forma natural en depósitos de roca sedimentaria.

El azufre es un producto que se encuentra en abundancia en el petróleo crudo y en el gas natural, en la forma de sus principales derivados como el ácido sulfhídrico y los mercaptanos; además en compuestos aromáticos como el tiofeno y sus



derivados. Estos derivados del azufre se encuentran presentes en todas las fracciones de destilación del crudo.

En México el 59 % del petróleo producido es de tipo Maya el cuál es un crudo pesado con alto contenido de azufre, la proporción de este tipo de crudos se está incrementando en las refinerías mexicanas. El petróleo producido en la zona sureste del país tiene un alto nivel de compuestos orgánicos sulfurados, tales como; mercaptanos, sulfuros, tiofeno y sus derivados; de los cuales los principales son el benzotiofeno, el dibenzotiofeno y sus derivados de sustitución alquílica. El proveniente de la zona norte de esa región contiene alquilbenzotiofenos mientras que el de la parte sur contiene alquildibenzotiofenos.

Es de suma importancia la eliminación de los derivados del azufre de las fracciones que van desde el gas hasta los gasóleos pesados, incluyendo gasolina y diesel. Si éstos derivados no son extraídos de dichos productos de refinación del petróleo, se tienen como consecuencia muchos problemas tanto de índole industrial como ambiental afectando a plantas y animales, así como la salud humana.

La calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), material particulado, monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) y oxidantes fotoquímicos-ozono ( $\text{O}_3$ ).

Actualmente la mayor parte de los transportes emiten contaminantes similares, si bien la abundancia relativa de éstos depende de la composición exacta del combustible y detalles de las condiciones de combustión. Las emisiones en masa más significativas del transporte a la atmósfera son de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) provenientes de la quema completa del combustible. Sin embargo, si la combustión es incompleta, también se formará monóxido de carbono



(CO) y será emitido junto con hidrocarburos volátiles y partículas de carbón. Adicionalmente a la mezcla de hidrocarburos, todos los combustibles contienen impurezas, con la posible excepción del hidrógeno obtenido de una celda de combustible, y de los combustibles de los hidrocarburos más ligeros como el metano el cual está disponible con niveles muy bajos de impurezas.

El azufre contenido en el combustible se oxida casi totalmente a dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) durante la combustión, con el primero de ellos representando entre el 95%-98% del total. También debemos recordar que sumado a la emisión de azufre por la quema de combustibles, está el hecho de la producción de emisiones naturales de compuestos azufrados como dióxido de azufre y ácido sulfhídrico, entre otros, debido a fuentes geotérmicas y volcánicas principalmente.

La protección ambiental contra la polución por emisiones de  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  establece la necesidad de refinar las fracciones de petróleo antes de su uso en combustibles. El proceso de refinación involucra diversas tecnologías, algunas efectúan la desulfuración de las fracciones en presencia de hidrógeno, otras no, pero todas hacen uso de catalizadores para llevar a cabo dicha transformación. El azufre que se obtiene de las fracciones petroleras es de una excelente calidad, en muchos casos la pureza alcanzada es superior al 99 %, y se puede usar directamente para fines farmacéuticos.

La tecnología de hidroprocesamiento fue desarrollada en los años veinte en Alemania para hidrogenación de gas y sus derivados. Y en este momento ha llegado a ser uno de los más importantes procesos catalíticos en la industria del petróleo en términos de consumo de catalizadores. La hidrodeshulfuración (HDS) de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria del petróleo para producir combustibles limpios.

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDS, está compuesto



por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Tradicionalmente se han empleado catalizadores convencionales  $\text{Co(Ni)-Mo(W)/Al}_2\text{O}_3$  con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación.

En los últimos años, ha habido un aumento sustancial de la investigación básica en HDS en aspectos como: la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, nuevas fases activas y la existencia de diferentes sitios activos. A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles, en cuanto a contenido de aromáticos y de azufre se refiere.

Para cumplir los requerimientos en el futuro, se necesitará una nueva generación de catalizadores los cuales deberían presentar una mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento, esta última debido al deterioro en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo.

Los procesos de HDS son usados comúnmente en las refinerías para hidrogenar los compuestos orgánicos sulfurados y extraer el azufre en la forma de sulfuro de hidrógeno. Tales procesos utilizan catalizadores bi-metálicos y tri-metálicos, los cuales están hechos frecuentemente de Ni, Co y Mo, con condiciones termodinámicas severas de altas presiones y temperaturas, dependiendo del combustible a tratar.

En los tratamientos de HDS tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno).





El conjunto de reacciones complejas que designa el hidrotratamiento comprende los procesos de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK).

Las nuevas regulaciones ambientales en cuanto al contenido de azufre en combustibles han motivado la búsqueda de métodos alternativos para la eliminación de los compuestos azufrados. Las tecnologías actualmente empleadas con este fin, tienden a alcanzar niveles de 500 a 150 ppm de azufre y la meta de las nuevas especificaciones ambientales es lograr una concentración máxima de 15 ppm para el 2006 (Babich y col.; 2003; EPA, 2000).

En México se ha estado revisando la modificación a la norma NOM-086-SEMARNAT-2003 y se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 30 ppm para gasolina magna y 15 ppm para diesel a partir de 2008. Como consecuencia de la propuesta, el Sistema Nacional de Refinerías ha considerado algunas mejoras al proceso de HDS, por ejemplo: incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrógeno de recirculación con una mayor pureza al reactor, operar a una mayor temperatura y presión, mejorar la distribución del flujo y el perfil térmico en el reactor mediante el uso de internos de nueva tecnología, etc. Sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé sean muy elevados. Adicionalmente, la incertidumbre de las especificaciones del producto final en las variables como el contenido de aromáticos, número de cetano, etc., enfatizarán la necesidad para disponer de soluciones flexibles, que den opciones de inversión para cumplir con las especificaciones futuras de los combustibles con una inversión mínima.

Lo anterior ha motivado la investigación de tecnologías alternas que permitan obtener diesel con bajo contenido de azufre, minimizando los costos de operación y de inversión. De entre los nuevos procesos que se proponen, sobresale la desulfuración oxidativa (ODS) posteriormente al proceso de HDS, para alcanzar los bajos niveles de azufre requeridos. La ODS presenta ventajas dado que opera a



condiciones suaves de temperatura y presión y no requiere del consumo de hidrógeno.

## 1.2 REACTIVIDAD DE COMPUESTOS AZUFRADOS

Al existir una gran variedad de especies sulfuradas presentes en el petróleo, las reactividades varían de acuerdo con las especies, lo cual hace más difíciles los procesos de desulfuración.

Se han encontrado 42 especies benzotiofénicas alquiladas y 29 dibenzotiofénicas alquiladas. En estudios anteriores [C. Song y col, 2003] se ha afirmado que las reactividades de los anillos sulfurados presentan un comportamiento variable, como se muestra a continuación:

**Benzotiofeno (BT) > Dibenzotiofeno (DBT) > 4 metil- Dibenzotiofeno (4-MDBT) > 4,6 dimetil- Dibenzotiofeno (4,6-DMDBT)**

En dichos estudios [B. C. Gates y col. 1997] se señaló que el 4- MDBT y el 4,6- DMDBT son moléculas modelo para estudiar las reacciones de desulfuración a nivel laboratorio. Este tipo de moléculas se denominan refractarias, ya que son resistentes al proceso. Como consecuencia directa de este fenómeno, la conversión de estas moléculas es la clave de las condiciones de reacción, puede decirse que las condiciones que gobiernan son las del 4,6- DMDBT, debido a que es el compuesto más refractario.

Gracias a estudios recientes [C. Song y col. 2003], se ha podido clasificar a los compuestos organoazufrados en 4 grupos de acuerdo a la reactividad que presentan, dichos grupos son:

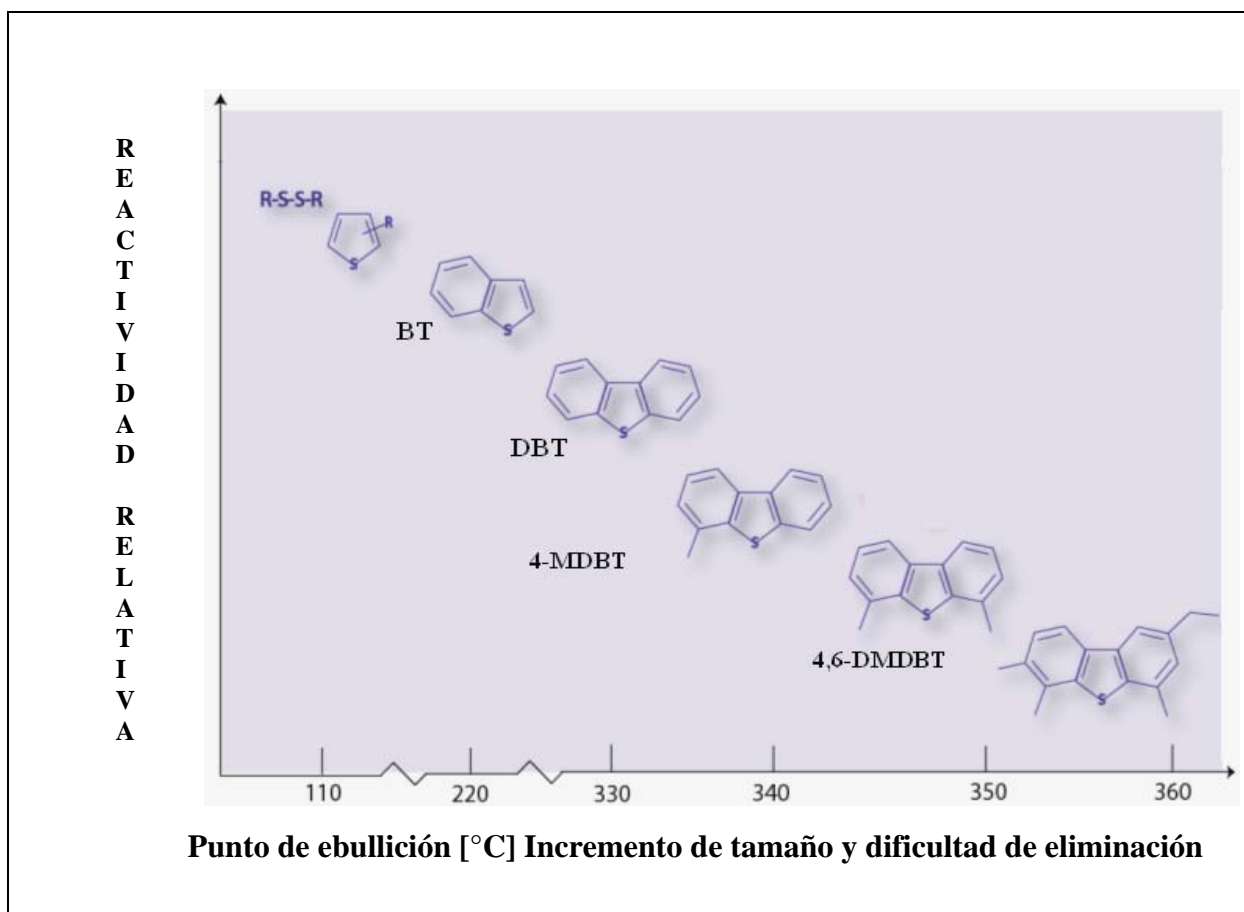
- 1) Alquil benzotiofenos
- 2) Dibenzotiofenos
- 3) Dibenzotiofenos alquilados con 1 sustituyente
- 4) Dibenzotiofenos con sustituyentes en posiciones 4 y 6

Dichos grupos se encuentran en diferentes proporciones en los combustibles, en la Tabla 1.1 se muestra la distribución de éstas especies.

**Tabla 1.1** Moléculas mas refractarias presentes en la refinación de combustible

Grupo	% presente en los combustibles
1	39
2	20
3	26
4	15

En la Figura 1.1 se muestra la reactividad relativa de éstas especies, así mismo puede visualizarse las especies organoazufradas que se encuentran en los diferentes combustibles y en las fracciones obtenidas de la destilación primaria.

**Figura 1.1** Reactividad de compuestos organoazufrados



### 1.3 DESULFURACIÓN

En los últimos años, ha habido un aumento sustancial sobre la investigación básica en HDS, en aspectos como: la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, nuevas fases activas y la existencia de diferentes sitios activos. A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto a contenido de aromáticos y de azufre se refiere. Para cumplir los requerimientos en el futuro, se necesitará una nueva generación de catalizadores los cuales deberían presentar una mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento, esta última debido al deterioro en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo.

El hidrotreamiento es una serie de procesos que se utilizan en la industria de la refinación para tratar las corrientes del petróleo para que estas se puedan utilizar en procesos subsecuentes, estos procesos se dividen en; procesos de hidropurificación e hidroconversión.

- La hidropurificación corresponde a eliminar partículas de S, N, V, Ni, etc., aquí se encuentran localizados los procesos de HDS, HDN, HDO e HDM.
- La hidroconversión permite cambiar el peso molecular y estructura de compuestos orgánicos, los cuales son: hidrogenación (HYD), hidrodesaromatización (HDA), isomerización (ISM), e hidrocracking (HCK).

Los procesos de HDS se llevan a cabo de 1.38 a 20.70 MPa y de 560 a 700 K, dependiendo del combustible a tratar.

Enfoques alternativos para separar los compuestos sulfurados de los combustibles, son los que a continuación se mencionan:



### 1.3.1 Biodesulfuración de combustibles con microorganismos (BDS)

La bacteria aeróbica *Rhodococcus erythropolis* IGST8 es usada para remover selectivamente el azufre del dibenzotiofeno (DBT) sin degradar el esqueleto de carbón de esta molécula. Esta bacteria ha sido la más ampliamente estudiada y es la base de los procesos comerciales propuestos por la *North American Energy Biosystems Corporation*. *R. erythropolis* IGST8 y todos los procesos de BDS derivados de esta cepa están patentados. El valor energético de combustibles tratados con esta cepa no es afectado ya que el DBT sólo se transforma en 2-hidroxibifenil y sulfato. En la última década se han reportado muchos otros microorganismos para la BDS tales como *Corynebacterium* [H. Ohta y col. 2002].

Otras bacterias de desulfuración que siguen el mismo camino metabólico de *R. erythropolis* IGST8 han sido cultivadas. Éstas incluyen principalmente muchas otras cepas de *R. erythropolis*, *Paenibacillus* sp., *Gordona* sp., *Nocardia* sp., *Sphingomonas* sp. Y *Bacillus subtilis* [G. Castorena, 2002 ] fue una nueva bacteria de desulfuración nativa de México. La cuál fue capaz de desulfurizar DBT exactamente igual a *R. erythropolis* IGST8 y también pudo desulfurizar 4,6-dimetildibenzotiofeno obteniendo una remoción de azufre de más de 60 %.

### 1.3.2 Oxidación catalítica combinada con irradiación ultrasónica y extracción con disolventes

Los compuestos sulfurados son conocidos por ser escasamente más polares que los hidrocarburos de estructura similar. Sin embargo, los compuestos sulfurados oxidados tales como sulfonas o sulfóxidos son substancialmente más polares que los sulfuros. Esto permite la eliminación selectiva de compuestos sulfurados presentes en los hidrocarburos por un proceso combinado de oxidación selectiva junto con extracción con disolventes o adsorción en fase sólida. La aplicabilidad de un esquema de desulfuración oxidativa depende de la cinética y de la selectividad de la oxidación de compuestos orgánicos sulfurados a sulfonas. En síntesis química el procedimiento más común para preparar sulfonas es por oxidación de sulfuros, generalmente por una reacción con un ácido peroxicarboxílico generado *in situ* por peróxido de hidrógeno y el ácido carboxílico apropiado.



Es bien sabido que el uso de ultrasonido puede aumentar significativamente la eficiencia de la reacción bajo condiciones de transferencia de fase. La mayoría de los agentes de transferencia de fase son especies con superficie activa que tienen una baja tensión superficial y permiten fácilmente la formación de microburbujas bajo ultrasonido [H. Mei y col, 2003].

El ultrasonido ayuda a incrementar el área interfacial líquido-líquido a través de un proceso de emulsificación, lo cuál es importante para la viscosidad de las películas que contienen burbujas llenas de gas y burbujas de cavitación. Las burbujas llenas de gas dentro de las películas oscilan por causa del ultrasonido y son movidas por la oleada acústica saliendo algunas de la película. Simultáneamente las burbujas de cavitación rocían el disolvente en la película que cubre la amplificación de las burbujas de gas. La acción amplificadora de las burbujas de gas es perturbada y el líquido se dispersa en sus superficies, conduciendo a emulsiones altamente dispersadas.

Dichas emulsiones son muy finas, mucho más pequeñas y estables que aquellas obtenidas convencionalmente, con gran aumento del área interfacial disponible para la reacción, con incremento en la concentración local efectiva de las especies reactivas y aumento de la transferencia de masa en la región interfacial. Por tanto, esto conduce a un marcado incremento en la velocidad de la reacción bajo condiciones de transferencia de fase. Además la cavitación durante la irradiación sónica produce condiciones locales extremas y un microambiente con altas temperatura y alta presión, el cuál también puede crear intermediarios activos que permiten que la reacción proceda instantáneamente.

Usando oxidantes y catalizadores apropiados con la asistencia de irradiación ultrasónica, compuestos modelo tales como el DBT pueden ser cuantitativamente oxidados en minutos. Para combustibles diesel que contienen varios niveles de contenido de azufre y a través del uso de oxidación catalítica y ultrasonido seguida de extracción con solventes, la eficiencia de eliminación del contenido de azufre en



los compuestos sulfurados puede alcanzar o exceder el 99 % en un tiempo de contacto corto a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La descomposición sonoquímica [K. Kim y col, 2001] de contaminantes orgánicos es resultado de la formación y colapso de burbujas de cavitación de alta energía.

En el colapso, el disolvente en fase vapor está sujeto a enormes incrementos en temperatura (arriba de 5000 K) y presión (arriba de varios miles de atmósferas). Bajo tales condiciones extremas las moléculas del disolvente experimentan rompimiento de enlaces homolíticos generando radicales. Cuando el agua es sometida a este tratamiento se producen iones  $H^+$  y  $OH^-$ , este último es un fuerte agente oxidante y puede reaccionar con contaminantes orgánicos.

Alternativamente, compuestos orgánicos en la vecindad de una burbuja colapsada pueden experimentar descomposición pirolítica debido a las altas temperaturas y presiones locales. Kim and Huang [2001] reportaron que el DBT se descompone rápidamente por sonización en solución acuosa. La descomposición de DBT fue una reacción que siguió una cinética de primer orden. Su análisis cinético sugiere que aproximadamente un 72 % de la descomposición de DBT ocurrió vía la adición de radicales  $OH^-$ .

### 1.3.3 Adsorción con carbón activado

Esta técnica es ampliamente usada en la purificación de gases y líquidos. Sheldon *et al.* [2002] reportaron en sus datos de la adsorción en el equilibrio con varios tipos de carbón activado, que hubo un incremento lineal en la captura de azufre con la concentración del azufre, en el metanol usado en sus pruebas. Su estudio sugiere que un lecho mezclado de carbón activado granular puede ser usado para remover azufre en combustibles diesel.

### 1.3.4 Adsorción reactiva

También se usa en la extracción de azufre; usando metales u óxidos metálicos que al reaccionar con el azufre forman sulfuros metálicos, se lleva a cabo a elevadas temperaturas en atmósfera de hidrógeno, sin hidrogenación de aromáticos. Un



ejemplo de este tipo de tratamiento fue anunciado hace un par de años por Phillips Petroleum (ahora Conoco Phillips), se trata de un proceso de desulfuración de diesel llamado S-Zorb Diesel [C. Song, 2003], dicho proceso pone en contacto flujos de combustible diesel con un adsorbente sólido en un reactor de lecho fluidizado a presiones y temperatura relativamente bajas en presencia de hidrógeno. Los átomos de azufre de los compuestos sulfurados son adsorbidos por el adsorbente y reaccionan con él.

Estudios similares muestran que los compuestos orgánicos sulfurados pueden ser extraídos selectivamente usando procesos de extracción supercrítica [B. Simadi y col, 2000]. La extracción supercrítica puede constituir una alternativa a la destilación de vapor y la extracción con solventes para obtener los compuestos esenciales de diversas fuentes, incluyendo compuestos sulfurados. Béla Simandí *et al.* [2000] diseñaron experimentos y los llevaron a cabo para generar un mapa de los efectos cuantitativos de la presión y temperatura en el rendimiento de la extracción y la remoción de azufre. La extracción con dióxido de carbono fue comparada con la destilación convencional y la extracción con hexano y alcohol etílico. Basándose en sus resultados, las condiciones óptimas de extracción de azufre fueron una presión de 300 bar y una temperatura de 65 °C.

#### 1.4 FUNCIÓN DEL SOPORTE

El primer componente básico de cualquier catalizador y que marca la actividad catalítica del mismo, pues la sola presencia de él puede llevar a cabo la reacción, bajo las condiciones establecidas es la fase activa.

Se necesita un segundo componente que disperse la fase activa, estabilice y dé buenas propiedades mecánicas. Este es el soporte catalítico al que se ha definido tradicionalmente de la siguiente manera:

- Provee la superficie para la dispersión e incrementa la estabilidad térmica de la fase activa, permitiendo su uso constante a temperaturas elevadas.
- Debe ser inerte y sólo la fase metálica depositada es catalíticamente activa





Recientemente se ha reconocido que las propiedades físicas y químicas del soporte contribuyan a incrementar la actividad catalítica, consecuentemente el soporte catalítico es considerado como la matriz sobre la cual se coloca la fase activa y su función puede estar relacionada con la optimización de sus propiedades catalíticas y la mejora de sus propiedades mecánicas.

La mayoría de los soportes son sólidos porosos, lo que indica que su área específica es elevada, esto hace que la fase activa pueda dispersarse sobre una superficie mayor, lo que redundaría en una mayor área de reacción. Esta característica es muy importante cuando la reacción química es lenta. Sin embargo, en algunos casos se emplean sólidos no porosos para minimizar la interacción con la fase activa.

En algunos casos se puede aprovechar las características propias del soporte y emplearlo también como componente de la fase activa, de modo que el material final mejore las propiedades catalíticas de la fase activa.

## 1.5 PROPIEDADES DE LA MAGNESIA COMO SOPORTE

El óxido de magnesio [Othmer, D., 1992], es el producto final de la descomposición térmica de numerosos compuestos y minerales de magnesio. Se presenta raramente en la naturaleza como periclase, por lo general incluido en yacimientos de caliza cristalina. Sus propiedades varían según la naturaleza del material inicial, el tiempo y temperatura de descomposición y las impurezas presentes. El MgO es uno de los productos más importantes a nivel comercial, y se obtiene por descomposición térmica de magnesita ( $MgCO_3$ ) e hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ). Tiene sus aplicaciones más importantes en la industria refractaria como material de relleno, en la fabricación de magnesio metálico, cementos de oxiclорuros, además es de gran importancia en soportes catalíticos.

Es sabido que las innovaciones tecnológicas en la industria se deben en gran medida al desarrollo de nuevos catalizadores y soportes catalíticos. En los últimos años se han desarrollado soportes catalíticos a base de óxidos mixtos de transición, encontrando buenas propiedades catalíticas las cuales son determinadas por sus



propiedades térmicas y estructurales las que a su vez se verán variadas por parámetros como el área superficial, temperatura de cristalización, estructura porosa y sitios ácidos y básicos.

## 1.6 CATALIZADORES DE OXIDO DE VANADIO

Los óxidos de vanadio y molibdeno son los elementos más utilizados en la oxidación selectiva de hidrocarburos. En el caso de los alcanos, el vanadio aparece como el elemento clave para la formulación de catalizadores. Este comportamiento catalítico de los sistemas basados en óxido de vanadio se debe a su papel específico sobre la activación de los enlaces C-H de las parafinas y en algunos casos, a su especificidad de la inserción del oxígeno de la molécula activada.

El sistema óxido de vanadio soportado sobre MgO difiere en su comportamiento catalítico y estructural con otros sistemas de vanadio soportado (tales  $V_2O_5/Al_2O_3$  o  $V_2O_5/TiO_2$ ) en la gran interacción entre el vanadio y el magnesio, hasta el punto que más que un catalizador de vanadio soportado habría que considerarlo como un método para la obtención de vanadatos de magnesio. Por otra parte, todos los estudios indican que el vanadio, en su estado de oxidación más alto ( $V^{5+}$ ) es el elemento activo.

Para explicar el comportamiento de este sistema hay que considerar las características propias de los elementos que lo componen: el  $V_2O_5$  es ácido y el magnesio es básico, la unión de ambos da como resultado la disminución de la acidez del pentóxido, lo que da al catalizador propiedades básicas y el resultado es una disminución de la actividad en la oxidación selectiva de hidrocarburos.

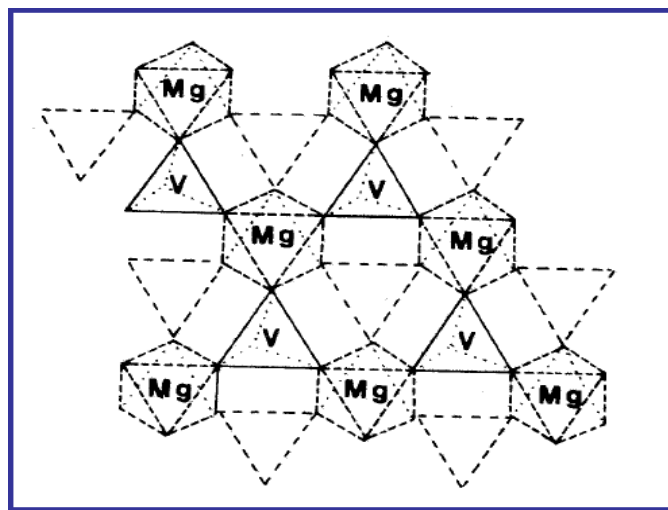
La actividad específica de este sistema está íntimamente unida a la cantidad de vanadio presente en el catalizador. Mucho se ha dicho acerca de las especies responsables por la actividad catalítica de este sistema. Sin embargo, parece claro que hay más de una fase presente, pues solo esto explica la actividad catalítica del sistema. Las diferentes fases que se pueden obtener dependen del contenido de vanadio, del precursor empleado, hasta del soporte catalítico. Tales fases presentan diferentes comportamientos catalíticos en las reacciones.



La fase considerada más activa, en la oxidación selectiva de hidrocarburos, es la especie  $Mg_3(VO_4)_2$  dispersa sobre óxido de magnesio, esto se debe a la presencia de unidades  $VO_4$  aisladas, separadas entre si por octaedros de  $MgO_6$ , de esta forma los átomos de oxígeno están atrapados entre iones  $V^{5+}$  y  $V^{2+}$  formando enlaces V-O-Mg.

El sistema V-O-Mg presenta diferentes fases cristalinas según la relación V/Mg y/o el estado de oxidación del vanadio. Se conocen cuatro fases binarias cristalinas: el ortovanadato de magnesio,  $Mg_3V_2O_8$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ - $Mg_2V_2O_7$  que son dos fases polimorfitas de pirovanadato de magnesio y por último el  $MgV_2O_6$ . Las Figuras 1.2 a 1.4, muestran las diferencias estructurales de estos vanadatos.

En la Figura 1.2 se muestra la estructura del ortovanadato, que se puede definir como una serie de círculos compactos de oxígeno, casi cúbicos, en los cuales los iones de vanadio se disponen en posiciones tetraédricas y los de Mg en posiciones octaédricas, esta especie cristaliza con estructura ortorrómbica.

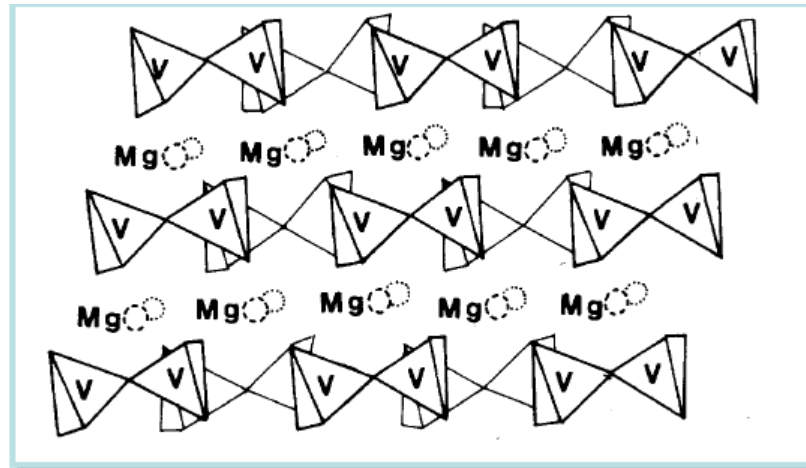


**Figura 1.2** Estructura del ortovanadato de magnesio ( $Mg_3V_2O_8$ ).

Los dos polimorfos de pirovanadato se cristalizan con estructura monoclinica; estos forman unidades de  $V_2O_7$  y puentes de oxígeno con dos iones de vanadio V-O-V. La

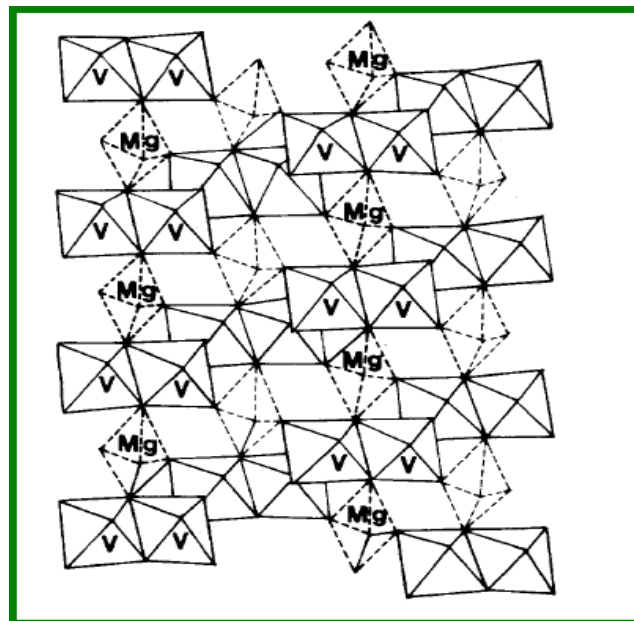


estructura final esta basada en capas de  $V_2O_7$  con enlaces de V-O más largos, con octaedros  $MgO_6$  que las separan entre sí como se muestra en la Figura 1.3.



**Figura 1.3.** Estructura del  $\alpha$ - pirovanadato de magnesio

En este sistema también cristaliza el metavanadato de magnesio ( $MgV_2O_6$ ) en el que los átomos de vanadio presentan coordinación octaédrica. La combinación de las aristas y los vértices, que comparten entre sí los octaedros de vanadio, dan lugar a capas zigzagueantes infinitas en la que los iones Mg están ubicados entre dichas láminas, en posiciones octaédricas como se muestra en la Figura 1.4.



**Figura 1.4.** Estructura del metavanadato de magnesio ( $MgV_2O_6$ ).



Los catalizadores más efectivos (en términos de actividad y selectividad para la oxidación selectiva de hidrocarburos) encontrados hasta el momento son aquellos con contenidos de vanadio del 10 al 60% en peso de  $V_2O_5$ , en los que las fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X son: el ortovanadato de magnesio y el óxido de magnesio.

### **OBJETIVOS DEL TRABAJO**

El objetivo central de esta investigación es desarrollar catalizadores de vanadio empleando como soporte al óxido de magnesio, modificando las técnicas de síntesis. Evaluar la actividad de los catalizadores de óxido de vanadio soportados en óxido de magnesio, en la reacción de desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos. Estudiar la relación entre la actividad de los catalizadores para oxidación y sus propiedades físico-químicas de éstos materiales catalíticos.



## Capitulo II

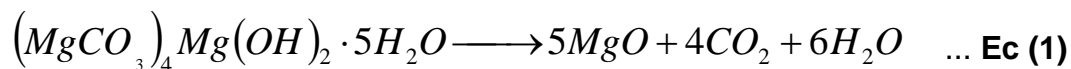
### DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental para la síntesis y caracterización de los catalizadores por los diferentes métodos y técnicas, así como el procedimiento para las pruebas de actividad catalítica.

#### 2.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES Y SOPORTE

##### 2.1.1 Soporte catalítico

El soporte se sintetiza a partir de una sal precursora, carbonato hidróxido de magnesio pentahidratado  $[(MgCO_3)_4 Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O]$ , se calcina a  $500^\circ C$  durante 4h con el fin de eliminar agua y carbonatos, la ecuación (1) muestra dicha reacción.



El soporte será utilizado en la síntesis de los catalizadores, que mas adelante se clasifican en cinco series según los métodos de obtención y condiciones a las que se someten.

Para el caso de la serie VC (caso I), se utiliza magnesia sintetizada mediante el precursor de nitrato de magnesio.

##### 2.1.2 Serie V – Pentóxido de vanadio como catalizador

Se utiliza como catalizador  $V_2O_5$  sin soportar, calcinado a  $500^\circ C$  durante 4, 21 horas y sin calcinación. En la Tabla 2.1 se muestra el nombre de los catalizadores, indicando el tratamiento realizado a cada uno.

**Tabla 2.1** Catalizadores de la serie V

Catalizador	Condiciones
V	Pentóxido de vanadio (R.A.) sin calcinación
V500-4	Pentóxido de vanadio calcinado a 500°C durante 4 horas
V500-21	Pentóxido de vanadio calcinado a 500°C durante 21 horas

### **2.1.3 Serie VM - Catalizadores con 10 % en vanadio sobre MgO- Método de Mojado incipiente**

Se impregnó el soporte con soluciones de metavanadato de amonio, en solución de ácido oxálico 2M, en las proporciones requeridas, mediante la técnica de mojado incipiente durante 4 horas con agitación constante y a temperatura ambiente, posteriormente se eliminó el disolvente por evaporación a 70°C, se terminó de secar en la estufa a 120°C durante 8 horas y finalmente se calcinó a diferentes temperaturas durante 4 horas, obteniendo los cuatro catalizadores que se muestran en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Catalizadores de la serie VM obtenidos mediante el método de mojado incipiente

Catalizador	Condiciones
V1M-300	Con 10% de vanadio y calcinado a 300°C
V1M-400	Con 10% de vanadio y calcinado a 400°C
V1M-500	Con 10% de vanadio y calcinado a 500°C
V1M-600	Con 10% de vanadio y calcinado a 600°C

### **2.1.4 Serie VT - Catalizadores con 10 % en vanadio sobre MgO – Sintetizados por el método de dispersión térmica (*Thermal Spreading*).**

Se llevó a cabo la síntesis de dos catalizadores de pentóxido de vanadio (10% en vanadio) soportados en magnesia por el método de *Thermal Spreading* y al cuál se



realizaron dos variantes, mostradas en la Tabla 2.3 y que son explicadas a continuación para cada caso:

### Preparación I

Es mezclado el pentóxido de vanadio requerido (para obtener un catalizador con 10% de vanadio) con el soporte (MgO) agregando pequeñas cantidades de acetona, con el objetivo de lograr una mezcla homogénea, para luego calcinar durante 24 horas a 500°C. El catalizador obtenido es nombrado V1T-A.

### Preparación II

Son mezclados directamente el precursor de MgO, la sal de carbonato hidróxido de magnesio pentahidratado, y el  $V_2O_5$  requerido de la misma forma que el caso anterior. La mezcla es calcinada a 500°C por 24 horas asumiendo que en el proceso se da la formación de MgO y la incorporación de  $V_2O_5$  se lleva a cabo al mismo tiempo. El catalizador obtenido es nombrado V1T-B.

**Tabla 2.3** Catalizadores obtenidos mediante el método de *thermal spreading*

Catalizador	Condiciones
V1T-A	Sintetizado con el soporte (MgO) y 10% de vanadio
V1T-B	Sintetizado mediante un precursor del soporte y 10% de vanadio

#### **2.1.5 Serie VC – Precursores de Catalizadores con distinta composición de Vanadio sobre MgO. Método del Citrato**

Se llevó a cabo la síntesis de una serie de precursores de catalizadores de vanadio soportado en magnesia con distinta composición (al 10, 20 y 30% en vanadio). Para tal síntesis fue utilizado el método del citrato [J. Ogonoswski and E. Skrzynska, Catal. Letters 111 (2006) 79], haciendo una variante en la forma de obtener la magnesia esta se explica a continuación en los casos I y II, de los que se obtienen precursores con propiedades muy diferentes.





- **Caso I - Utilizando como soporte magnesia obtenida mediante el precursor del soporte  $Mg(NO_3)_2$**

Se prepara una solución acuosa de nitrato de magnesio y se adiciona a esta una solución de metavanadato de amonio (previamente preparada con la composición de vanadio respectiva) hasta quedar una solución amarilla cristalina.

Posteriormente se adiciona ácido cítrico 2M y se deja evaporar a 60°C para luego secar a 100°C hasta obtener un sólido. Los precursores obtenidos son mostrados en el anexo II y registrados en la Tabla 2.4 indicando sus condiciones particulares. Los nombres de los precursores fueron determinados mediante los siguientes criterios:

- ◆ Procedencia del soporte: Se coloca la letra P para indicar que el soporte fue adicionado mediante un precursor, en este caso el  $Mg(NO_3)_2$
- ◆ Contenido de vanadio: El contenido de vanadio es indicado por el número colocado después de la letra V al los que corresponden 1-10%, 2-20% y 3-30%

**Tabla 2.4** Catalizadores obtenidos mediante el método del citrato, caso I

Catalizador	Condiciones
V2P	Sintetizado mediante un precursor del soporte y 20% de vanadio
V3P	Sintetizado mediante un precursor del soporte y 30% de vanadio

**Nota:** Para el caso de la solución de metavanadato de amonio debe cuidarse que el volumen de disolvente sea el mínimo necesario para disminuir al mínimo el tiempo de evaporación.

- **Caso II - Utilizando como soporte magnesia previamente sintetizada.**

Se prepara una solución acuosa de metavanadato de amonio, con la composición de vanadio respectiva, hasta quedar una solución amarilla cristalina, y se adiciona ácido cítrico 2M.

Posteriormente se agrega la magnesia y se disuelve perfectamente para luego evaporar a 60°C y secar a 100°C hasta obtener un sólido. Finalmente se obtienen los precursores con 10, 20 y 30% de vanadio, estos son mostrados en el anexo II y



registrados en la Tabla 2.5 en la que se indican las condiciones particulares de cada uno. Los nombres de los precursores se determinan mediante el siguiente criterio:

- ◆ Contenido de vanadio: El contenido de vanadio es indicado por el número colocado después de la letra V al los que corresponden 1-10%, 2-20% y 3-30%

**Tabla 2.5** Catalizadores obtenidos mediante el método de citrato, caso II

Catalizador	Condiciones
V1	Sintetizado con soporte directo y 10% de vanadio
V2	Sintetizado con soporte directo y 20% de vanadio
V3	Sintetizado con soporte directo y 30% de vanadio

**Nota:** Para el caso de la solución de metavanadato de amonio debe cuidarse que el volumen de disolvente sea el mínimo necesario para disminuir al mínimo el tiempo de evaporación.

### **2.1.6 Serie VC-K Catalizadores con distinta composición de vanadio sobre MgO – Método del Citrato, con presencia de contaminantes y calcinados.**

La serie VC-K se compone de la calcinación a 500°C durante 4 horas de los precursores resultantes de la serie VC, a ellos sumadas 3 especies con composición de vanadio desconocida que son obtenidos por vías no esperadas, debidas a la contaminación de un precursor esparcido sobre la superficie de 3 de los contenedores de dichos materiales. Esto es debido a que durante el secado de los precursores, la solución de uno de ellos salpicó a los otros precursores.

Los catalizadores con presencia de contaminantes se analizan catalíticamente con el simple objetivo de determinar cuanto influyen los contaminantes sobre la actividad, respecto a los que se encuentran en forma pura.

Los catalizadores que se encuentran en forma pura se presentan en la Tabla 2.6, los nombres dados a estos son determinados mediante los siguientes criterios:



- ◆ Procedencia de su precursor: Se coloca la letra P en caso de que el precursor del catalizador fue sintetizado mediante el caso I y se omite en caso de haber sido sintetizados por el caso II
- ◆ Contenido de vanadio: De igual forma que en la serie VC de precursores, el contenido de vanadio es indicado por el número colocado después de la letra V al los que corresponden 1-10%, 2-20% y 3-30%
- ◆ Condición de calcinación: Indicada con la letra K

**Tabla 2.6** Catalizadores obtenidos en forma pura de la serie VC-K

<b>Catalizador</b>	<b>Condiciones</b>
V1K	Procedencia: Precursor de la serie VC, caso II Con 10% vanadio Calcinado (K)
V2K	Procedencia: Precursor de la serie VC, caso II Con 20% vanadio Calcinado (K)
V3K	Procedencia: Precursor de la serie VC, caso II Con 30% vanadio Calcinado (K)
V2PK	Procedencia: Precursor de la serie VC, caso I Con 20% vanadio Calcinado (K)
V3PK	Procedencia: Precursor de la serie VC caso I Con 30% vanadio Calcinado(K)

La Tabla 2.7 corresponde a catalizadores contaminados, en las que se indican sus condiciones y análogamente el nombramiento de los catalizadores es determinado por los criterios:

Los nombres de los precursores fueron determinados mediante los siguientes criterios:



- ◆ Contenido de vanadio: El contenido de vanadio aunque es desconocido, es dado un valor supuesto, que mediante observaciones después de la contaminación se determina que la composición es mayoritaria de uno de los precursores, del que se asigna el contenido de vanadio que es indicado por el número colocado después de la letra V al los que corresponden 1-10%, 2-20% y 3-30%
- ◆ Procedencia de su precursor: Se coloca la letra P en caso de que el precursor del catalizador fue sintetizado mediante el caso I y se omite en caso de haber sido sintetizados por el caso II
- ◆ Presencia de contaminantes: la presencia de contaminantes es indicada por un guión seguido de la letra C (-C).

**Tabla 2.7** Catalizadores con presencia de contaminantes obtenidos en la serie VC-K

Catalizador	Condiciones
V3K-C	Procedencia: Precursor de la serie VC caso II Con 30% vanadio(3) Calcinado (K) Con presencia de contaminantes (-C)
V2PK-C	Procedencia: Precursor de la serie VC caso I Con 20% vanadio (2) Calcinado (K) Con presencia de contaminantes(-C)
V3PK-C	Procedencia: Precursor de la serie VC caso I Con 30% vanadio (3) Calcinado (K) Con presencia de contaminantes (-C)

### **2.1.7 Serie VCK-TP Catalizadores con distinta composición de vanadio soportado en MgO sometidos a tratamientos redox**

Esta serie se compone de catalizadores de vanadio soportado en magnesia con distinta composición, los cuales fueron resultado de la síntesis expuesta anteriormente por el método del citrato (serie VC-K), los catalizadores fueron seleccionados a manera de tener composiciones representativas (10, 20 y 30% de



vanadio) y posteriormente se sometieron a ciclos redox. Con fin de estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre la actividad catalítica se seleccionó un catalizador al que debido a la cantidad sintetizada de este se sometió a más tratamientos térmicos (oxidaciones y reducciones) que a los demás.

En la tabla 2.8 se muestran los catalizadores resultantes, para mayor comprensión de la nomenclatura y el número de ciclos aplicados es necesario conocer los fundamentos de la técnica de temperatura programada expuesta en el punto 2.2.3 y 2.3.1 (Tabla 2.16)

**Tabla 2.8** Catalizadores con diferente composición de vanadio soportdo en magnesia correspondientes a la serie VCK-TP

Catalizador	Condiciones
V1K (TPR2)	Contenido de vanadio:10%
V2K (TPR2)	Contenido de vanadio:20%
V3K (TPR2)	Contenido de vanadio:30%
V3PK-C (TPR1)	Contenido de vanadio:30%
V3PK-C (TPO2)	Contenido de vanadio:30%
V3PK-C (TPR3)	Contenido de vanadio:30%
V3PK-C (TPR1) <sub>450</sub>	Contenido de vanadio:30%



## 2.2 CARACTERIZACIÓN

### 2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX es una técnica que permite determinar las fases cristalinas de los materiales, comparando las líneas de difracción obtenidas en los materiales estudiados con las líneas de los compuestos puros.

Un difractograma es un diagrama obtenido del resultado del análisis de una muestra. Para la identificación de un material, se requiere que este presente fases cristalinas y comparando las distancias interplanares obtenidas experimentalmente (en el difractograma) se comparan con las tarjetas de difracción, las cuales son una base de datos de diversos materiales que son tomadas como patrón de referencia, por tanto cada material posee un difractograma distinto y único

Con la finalidad de obtener información acerca de la estructura cristalina de los sólidos sintetizados, se realizaron las determinaciones de DRX para determinar las fases presentes en cada uno de los catalizadores sintetizados y sus cambios al ser sometidos a un ciclo térmico redox a 1000°C.

### 2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Esta es una técnica que da una visión directa del material, lo cual presenta ventajas para conocer los resultados de la síntesis de los catalizadores, en las micrografías puede observarse la dispersión elemental y la textura en la superficie de los materiales.

A través de esta técnica se estudió la morfología (forma de la muestra) y análisis químico (distribución de elementos que componen la muestra). Tomando en cuenta los resultados, se pueden seguir los cambios morfológicos y elementales que sufre la muestra producto de un tratamiento físico-químico como en este lo es la diferencia en la síntesis de los catalizadores. Se aplicó esta técnica de caracterización a catalizadores de la serie VC.



### 2.2.3 Pruebas de temperatura programada

Los análisis térmicos están basados en que a cierto intervalo de temperatura un sólido presenta cambios físicos y químicos y este análisis permite detectarlos.

La temperatura a la que ocurren dichos cambios depende específicamente del material de estudio y del medio que lo rodea. El análisis para la caracterización de materiales sólidos consiste en monitorear la superficie del sólido que es sometido a un incremento de temperatura por medio de un detector que percibe la reacción con una mezcla gaseosa que fluye continuamente gaseoso. Las pruebas realizadas a los catalizadores fueron *Oxidación a temperatura programada (TPO)* y *Reducción a temperatura programada (TPR)* en un equipo convencional.

#### *Reducción a temperatura programada (TPR)*

La TPR es una técnica que permite evaluar la existencia de especies que se reducen en los catalizadores y por tanto el grado de reducibilidad alcanzado en el ciclo reactivo. Antes de la reducción se coloca la muestra sintetizada dentro de un reactor de cuarzo y se somete a una degasificación a temperatura ambiente en una atmósfera de gas inerte, si se considera necesario se aumenta la temperatura hasta 100°C.

Una vez enfriado el reactor hasta temperatura ambiente, se somete a un aumento de temperatura programada hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min mientras pasa un flujo de gas reductor. Alcanzada la temperatura deseada, se retira el reactor del horno y se somete a una corriente de aire externa para llevarlo de nuevo a temperatura ambiente. En las pruebas se utilizó una mezcla de H<sub>2</sub>/Ar con 70% en H<sub>2</sub> y la temperatura máxima alcanzada fue de 1000°C y el flujo utilizado fue de 29 cm<sup>3</sup>/min.

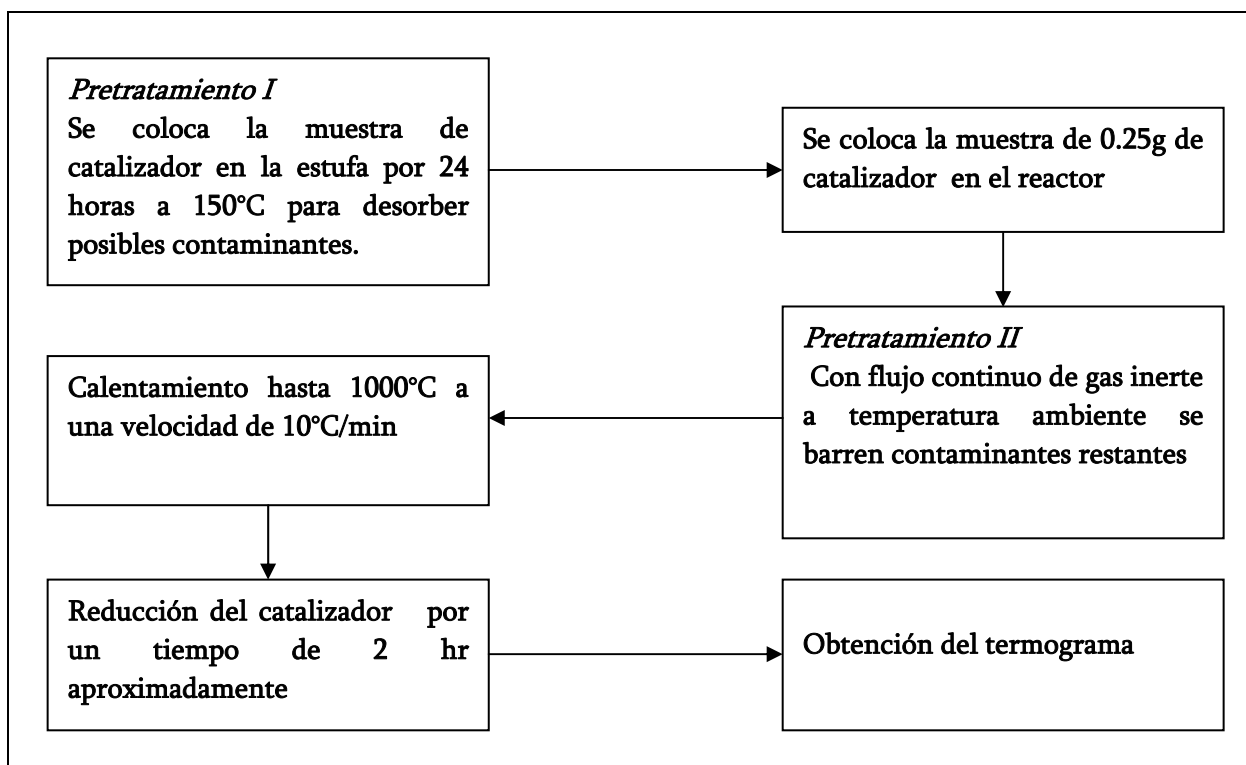
#### *Oxidación a temperatura programada (TPO)*

El sólido en forma reducida se somete al mismo programa de temperatura que en el TPR, mientras se pasa un flujo de gas oxidante (Mezcla O<sub>2</sub>/He).



Análogamente la TPO es una técnica que permite saber la existencia de especies oxidables en los catalizadores y por tanto el grado de oxidación alcanzado en el ciclo. En las pruebas se utilizó una mezcla de O<sub>2</sub>/He con 15% en O<sub>2</sub> y la temperatura máxima alcanzada fue de 1000°C y el flujo utilizado fue de 29 cm<sup>3</sup>/min. La Figura 2.1 se muestra la metodología para llevar a cabo una TPO y/o TPR.

**Figura 2.1** Procedimiento experimental para realizar un TPR y/o TPO



### 2.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA (REACCIÓN DE OXIDACIÓN)

Todas las reacciones de cada prueba fueron realizadas en un reactor de vidrio enchaquetado para mantener una temperatura constante de 60°C a partir de un sistema de recirculación de agua y un sistema de condensación y agitación magnética, además de un controlador de temperatura.

La mezcla modelo de diesel utilizada para esta investigación fue preparada disolviendo en 500mL de hexadecano (Aldrich, 99%), compuestos benzotiofénicos





representativos de un diesel comercial, benzotiofeno (BT, Aldrich 99%), dibenzotiofeno (DBT, Aldrich 98%), 4-metil, dibenzotiofeno (4-MDBT, Aldrich 96%) y 4,6- dimetil, dibenzotiofeno(4,6-DMDBT, Aldrich 97%) cuya composición es variable en algunas pruebas, dicha variación se indica en las Tablas 2.8 a 2.10. El uso de distintas mezclas reactivas se ve reflejado en el número de moles de azufre y la relación de oxígeno a azufre para cada prueba, en las Tablas 2.9 a 2.11 se dan las condiciones particulares de cada una.

**Tabla 2.9** Composición de la mezcla reactiva 1

<b>Compuesto</b>	<b>Pureza [%]</b>	<b>[g]</b>	<b>S [mol]</b>
DBT	99	0.5	0.002659

**Tabla 2.10** Composición de la mezcla reactiva 2

<b>Compuesto</b>	<b>Pureza [%]</b>	<b>[g]</b>	<b>S [mol]</b>
BT	99	0.5	0.003688
DBT	98	0.5	0.002659
4-MDBT	96	0.5	0.002420
4,6-DMDBT	97	0.5	0.002284

**Tabla 2.11** Composición de la mezcla reactiva 3

<b>Compuesto</b>	<b>Pureza [%]</b>	<b>[g]</b>	<b>S [mol]</b>
DBT	98	0.5	0.002659
4-MBT	96	0.5	0.002420
4,6-DMDBT	97	0.5	0.002284

Se introdujeron al reactor 30mL de mezcla modelo de diesel (mezcla reactiva), 30mL de acetonitrilo como disolvente de extracción y cuando el sistema se estabiliza se adicionan 0.1g de catalizador y el volumen requerido de agente oxidante para



obtener la relación O/S deseada. Se hicieron adiciones sucesivas de agente oxidante a los 10, 20 y 30 minutos de reacción.

Se tomaron muestras de las dos fases presentes en el sistema a las que posteriormente se nombran fase acetonitrilo y fase diesel para cada tiempo. El volumen de la toma de muestras no excede de 0.25 mL de la mezcla contenida en el reactor, la cual se dejó reposar en una probeta para permitir la separación de fases y una vez separadas se introdujo cada fase en los respectivos viales para el análisis cromatográfico.

La determinación del avance de reacción se realizó mediante el análisis de componentes por cromatografía. Con los tiempos de retención de cada componente son identificadas las especies presentes en cada muestra y con las técnicas yodometría y permanganometría se determina el consumo del agente oxidante durante la reacción,  $H_2O_2$  y TBHP respectivamente. En la Figura 2.2 se presenta el procedimiento general para la evaluación catalítica.

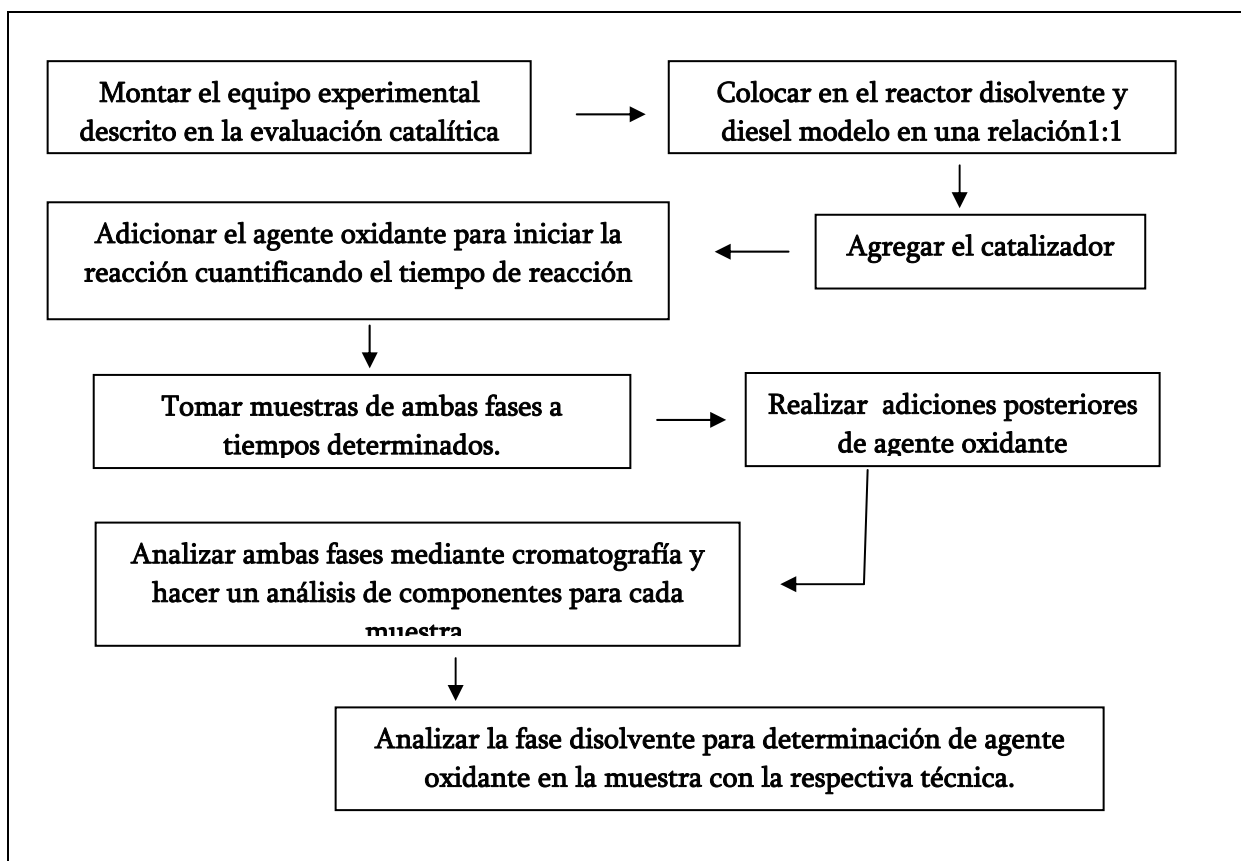


Figura 2.2. Evaluación catalítica



### 2.3.1. Pruebas catalíticas realizadas en la investigación

Las pruebas realizadas en la investigación están resumidas en las Tablas 2.11 a 2.15, que a continuación se presentan, indicando el número de prueba, el agente oxidante utilizado, el número de moles de azufre presentes en 30 mililitros de mezcla modelo de diesel, el catalizador utilizado y la relación de oxígeno a azufre en cada prueba.

En la tabla 2.12 se muestran las pruebas de actividad catalítica realizadas en presencia de  $V_2O_5$  a distintas condiciones para observar el efecto del tiempo y temperatura de calcinación sobre  $V_2O_5$  másico, además de la cantidad de agente oxidante adicionado.

**Tabla 2.12** Condiciones particulares para la evaluación catalítica de la serie de catalizadores V

Prueba	Agente Oxidante al inicio [mL]	Azufre presente en la mezcla reactiva [mmol]	O/S	Catalizador
455	0.1 $H_2O_2$	0.0162	60.42	V
462	1 $H_2O_2$	0.0162	60.42	V500-4
494	0.4 $H_2O_2$	0.0663	8.86	V
500	0.4 $H_2O_2$	0.0663	8.86	V500-21

En la tabla 2.13 se muestran las pruebas de actividad catalítica realizadas en presencia de catalizadores de vanadio soportado en MgO de la serie VM a distintas condiciones para observar el efecto de la temperatura de calcinación sobre  $V_2O_5$ /MgO, preparado por impregnación y el efecto del agente oxidante sobre la actividad del catalizador.

**Tabla 2.13** Condiciones particulares para la evaluación catalítica de la serie de catalizadores VM

Prueba	Agente Oxidante al inicio [mL]	Azufre presente en la mezcla reactiva [mmol]	O/S	catalizador
469	1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0663	14.76	V1M-300
470	1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0663	14.76	V1M-400
471	1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0663	14.76	V1M-500
473	1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0663	14.76	V1M-600
479	1.4 TBHP	0.0663	14.76	V1M-600

En la tabla 2.14 se muestran las pruebas de actividad catalítica realizadas en presencia de catalizadores de vanadio soportado en MgO de la serie VT para observar el efecto del precursor de MgO sobre V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /MgO, preparado por *thermal spreading*.

**Tabla 2.14** Condiciones particulares para la evaluación catalítica de la serie de catalizadores VT

Prueba	Agente Oxidante al inicio [mL]	Azufre presente en la mezcla reactiva [mmol]	Relación O/S	catalizador
484	0.2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0663	2.95	V1T-B
485	0.2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0663	2.95	V1T-A

En la tabla 2.15 se muestran las pruebas de actividad catalítica realizadas en presencia de catalizadores de vanadio soportado en MgO de la serie VC-K para observar el efecto del precursor de MgO y contenido de V sobre V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /MgO, preparados por citrato.

**Tabla 2.15** Condiciones particulares para la evaluación catalítica de la serie de catalizadores VC-K.

Prueba	Agente oxidante [mL]	Azufre presente en la mezcla reactiva [mmol]	Relación O/S	catalizador
501	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V3K
502	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V3PK-C
503	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V2PK
506	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V2K
507	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V1K
508	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V2PK-C
509	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V3PK
510	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V3K-C
520	1.4 TBHP	0.042	22.15	V3PK
521	1.4 TBHP	0.042	6.33	V2PK
524	0.2 TBHP	0.042	3.16	V3PK

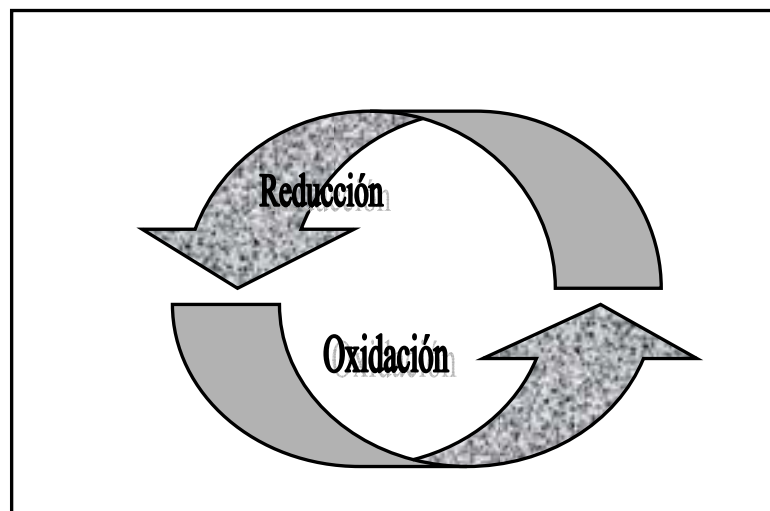
En la tabla 2.16 se muestran las pruebas de actividad catalítica realizadas en presencia de catalizadores de vanadio soportado en MgO de la serie VCK-TP, correspondiente a catalizadores de la serie VC-K a los que se aplicó ciclos redox. Los nombres de los catalizadores se componen de tres partes de acuerdo a la siguiente manera:

- ◆ **Parte I** - Se compone del nombre del catalizador (Procedente de la serie VC-K)



- ◆ **Parte II** - Se compone de las iniciales del tratamiento de reducción u oxidación aplicado al catalizador, TPR (temperatura programada de reducción) o TPO (temperatura programada de oxidación)
- ◆ **Parte III** - Esta compuesta por un número colocado en la parte final del nombre del tratamiento térmico aplicado al catalizador, el cual indica el número de ciclos aplicados.

Cabe mencionar que un ciclo redox se compone de una reducción (TPR) y una oxidación (TPO) como se muestra En la Figura 2.3. Al hacer referencia a ciclos de reducción o ciclos de oxidación esto significa realizar el numero de reducciones u oxidaciones requeridas sin pasar por alto



**Figura 2.3** Ciclo redox (TPR1-TPO1)

**Tabla 2.16** Condiciones particulares para la evaluación catalítica de catalizadores de la serie VCK-TP sometidos a un tratamiento térmico.

Prueba	Agente oxidante [mL]	Azufre presente en la mezcla reactiva [mmol]	Relación O/S	catalizador
523	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V3PK-C (TPO2)
529	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V3PK-C (TPR3)
533	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V3K (TPR2)
535	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V3PK-C (TPR1) <sub>450</sub> *
536	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V3PK-C (TPR1)
539	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V2K (TPR2)
561	0.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.042	8.86	V1K (TPR2)

### 2.3.2 Técnicas para la evaluación del consumo de agente oxidante

Las técnicas empleadas para determinar la cantidad de agente oxidante presente en el medio de reacción así como el consumo total de este en la reacción de oxidación son la yodometría y la permanganometría, según sea el agente oxidante utilizado. En el anexo I se presenta la metodología así como el fundamento para llevar a cabo cada una de ellas.



## Capítulo III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo se enfoca en los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores, así como de su actividad catalítica con el objetivo de interrelacionar los resultados de todas las pruebas realizadas durante la investigación. A fin de evaluar como influye el método de síntesis, el soporte, la composición y el agente oxidante sobre la actividad de los catalizadores.

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN

Los catalizadores preparados fueron sometidos a una serie de pruebas para conocer las especies presentes, su dispersión superficial y los cambios en la reactividad de los catalizadores, como resultado de las variaciones en la composición y el método de preparación.

##### 3.1.1 Difracción de Rayos X

Las pruebas de difracción de rayos X (DRX) se realizaron con el objetivo de apreciar las distintas fases cristalinas de los materiales obtenidos.

En la Figura 3.1 se presenta el difractograma típico de magnesia en su fase periclusa, la cual fue utilizada como soporte catalítico y por lo tanto, como podrá observarse en los análisis de DRX de los catalizadores se encuentra contenido en ellos.



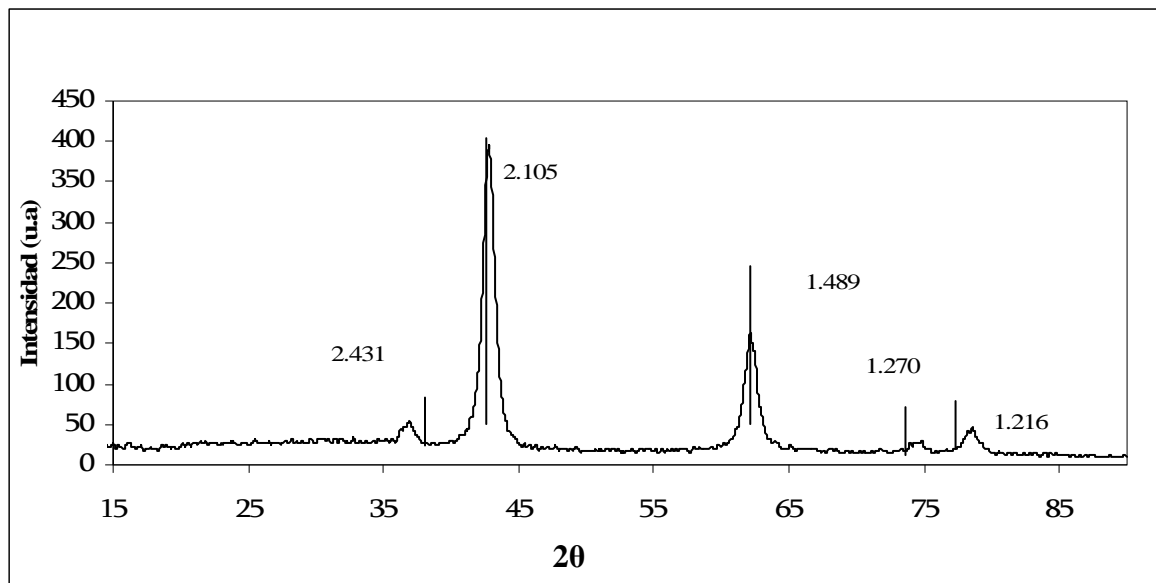


Figura 3.1 Difracción de rayos X de MgO en fase periclase

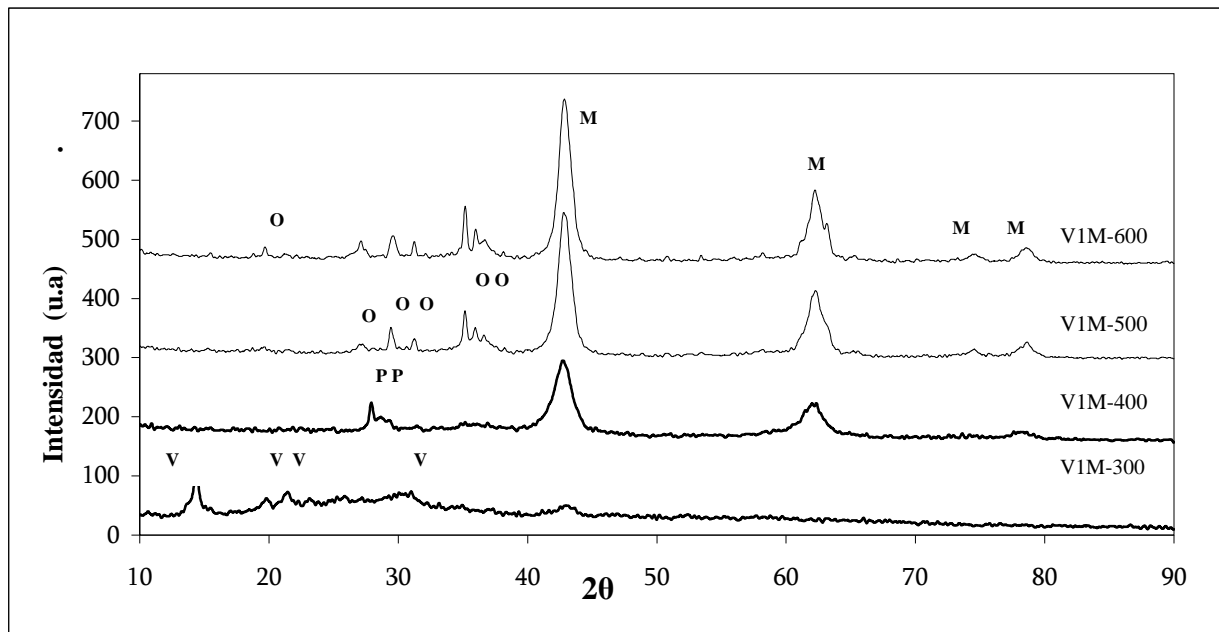
### I - Difracción de rayos X de la serie VM

En la Figura 3.2 se muestran los resultados de difracción de rayos X de la serie VM, catalizadores con 10% de vanadio soportados a diferentes temperaturas de calcinación. En estos se puede observar la presencia de magnesia cristalina (periclase) sólo en las muestras calcinadas de 400 a 600°C.

Se observan diferencias notables entre VM-300 con el resto de las muestras, el difractograma correspondiente al catalizador muestra que existe una especie cristalina que prevalece después de calcinar a 300°C y que es una con la que inicialmente fue preparado el catalizador.

También se detecta la presencia de picos de difracción que indican la presencia de especies de vanadio en las muestras calcinadas de 400 a 600°, para catalizadores calcinados a 500 y 600°C los difractogramas siguen una tendencia a la formación de ortovanadato de magnesio, lo que difiere respecto al catalizador calcinado a 400°C donde se observa la presencia de picos correspondientes a pirovanadato de magnesio. Dichas especies son mostradas en la tabla 3.1.

El efecto de la temperatura sobre la formación de especies se refleja en la intensidad y definición que presentan los picos en los difractogramas resultantes del análisis de rayos X, ya que a mayor temperatura de calcinación los picos se encuentran mejor definidos.



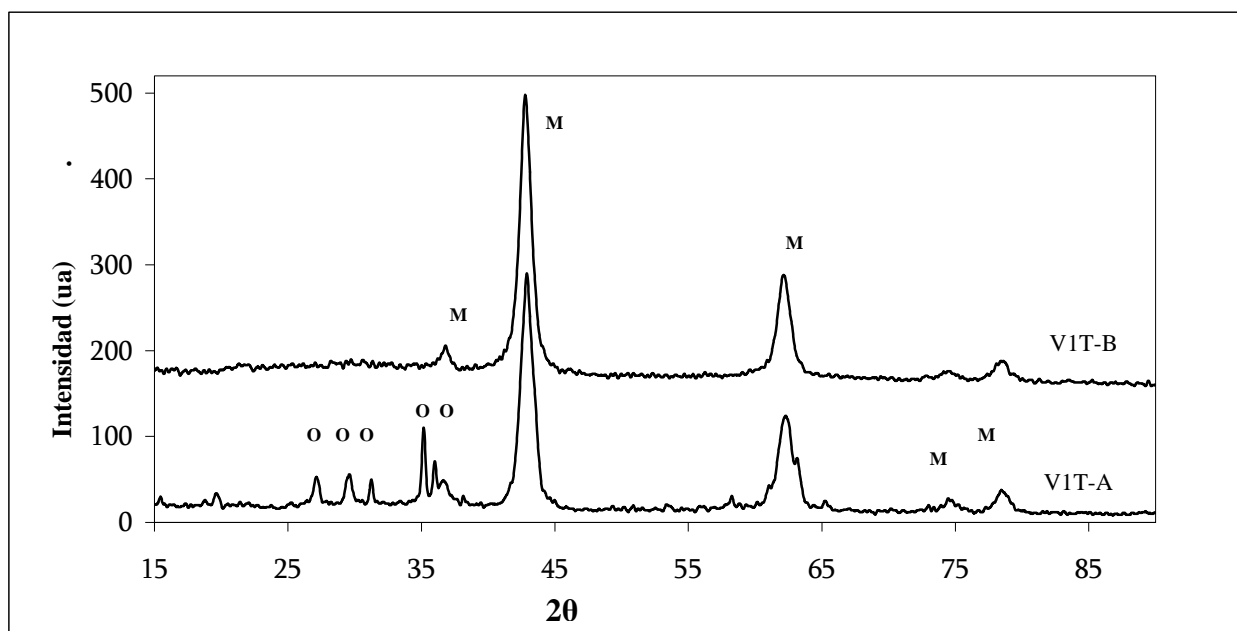
**Figura 3.2** DRX de la serie VM de catalizadores con 10% de vanadio soportados en MgO a diferentes temperaturas de calcinación. (V)  $V_2O_5$ , (P)  $Mg_2V_2O_7$ , (O)  $Mg_3(VO_4)_2$ , (M) MgO

**Tabla 3.1** Especies identificadas por DRX de catalizadores de las serie VM.

Catalizador	Especies Identificadas
V1M-600	(M) MgO periclase (O) $Mg_3(VO_4)_2$ ortovanadato de magnesio
V1M-500	(M) MgO periclase (O) $Mg_3(VO_4)_2$ ortovanadato de magnesio
V1M-400	(M) MgO periclase (P) trazas de $Mg_2V_2O_7$ pirovanadato de Mg
V1M-300	(V) trazas de $V_2O_5$ pentóxido de vanadio

## II - Difracción de rayos X de la serie VT

En la Figura 3.3 se muestran los difractogramas de la serie VT, correspondiente a catalizadores con 10% de vanadio soportado, sintetizados por el método de *thermal spreading* al que se aplicó una modificación descrita en el capítulo II. En el análisis puede observarse que existen bandas comunes en ambos, dichas bandas son características de la magnesia, también existen otras que diferencian los difractogramas que corresponden a especies de vanadio.



**Figura 3.3** DRX de la serie VT de catalizadores con 10% de vanadio soportado en MgO sintetizados por el método de *thermal spreading* con distintos precursores de MgO. (O)  $Mg_3(VO_4)_2$ , (M) MgO

La diferencia es atribuida a la variación realizada en el método de síntesis, ya que el tiempo de calcinación en la síntesis de V1T-B permitió solo la transformación del precursor  $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2$  a magnesia, en cambio en el caso de V1T-A donde la magnesia se adiciona directamente, el tiempo de calcinación permitió la formación de especies de vanadio y magnesio. Las especies identificadas en los materiales son reportadas en la tabla 3.2

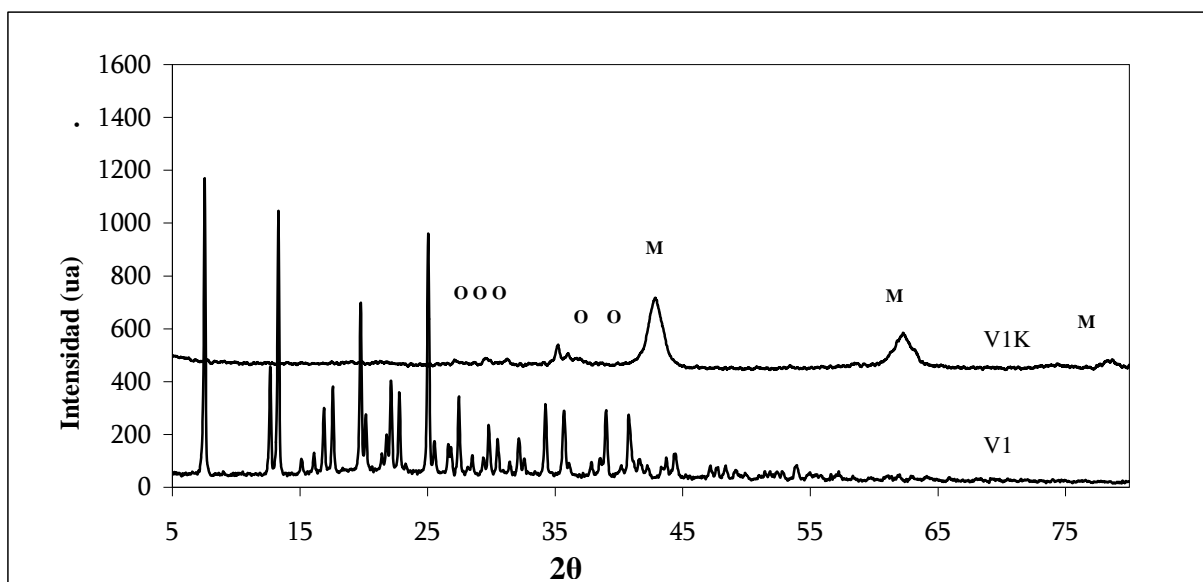
**Tabla 3.2** Especies identificadas por DRX de catalizadores de las serie VT.

Catalizador	Especies Identificadas
V1T-A	(M) MgO periclusa (O) $Mg_3(VO_4)_2$ ortovanadato de magnesio
V1T-B	(M) MgO periclusa

### III - Difracción de rayos X de las series VC y VC-K

A continuación en las Figuras 3.4 a 3.8 se muestran los difractogramas comparativos correspondientes al análisis de catalizadores con distintas composiciones de vanadio de la serie VC-K y sus respectivos precursores de la serie VC, en ellos se refleja el efecto de la condición de calcinación, y puede observarse que son totalmente diferentes.

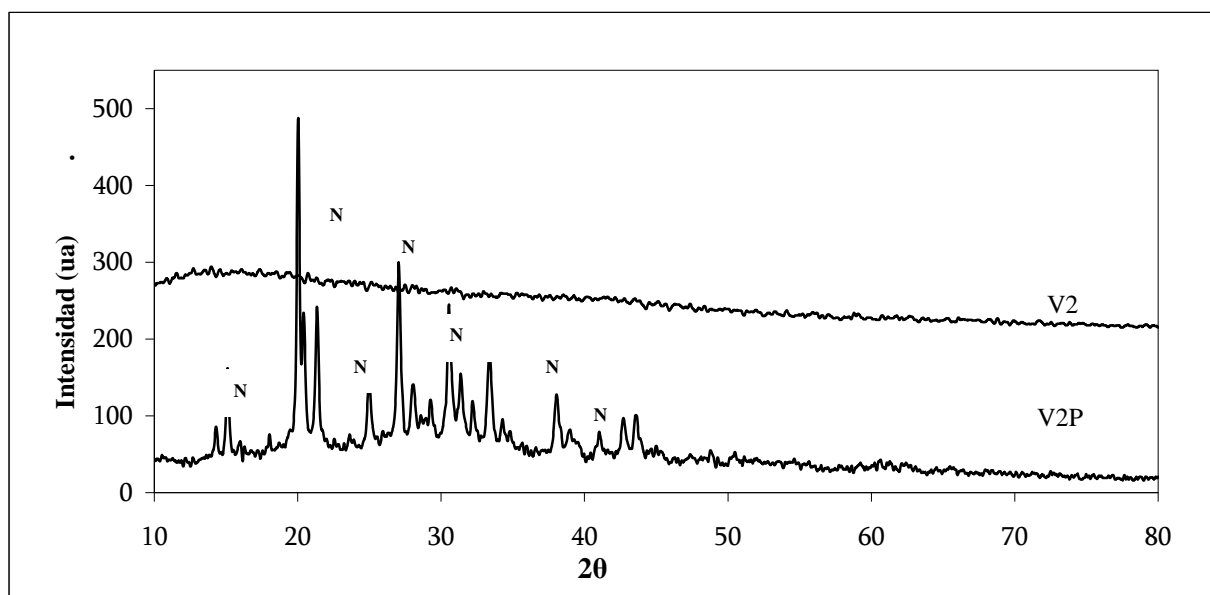
En la Figura 3.4 se muestran los difractogramas correspondientes al catalizador con 10% de vanadio y su precursor, en el caso de V1K existe presencia de MgO formada por efecto de la calcinación, además de observarse picos correspondientes a ortovanadato de magnesio, mientras que para V1 los componentes identificados son los inicialmente adicionados, es decir que no cambiaron su forma por efecto de la síntesis, las especies identificadas se reportan en la tabla 3.3.

**Figura 3.4** DRX de la serie VC de catalizadores con 10% de vanadio soportado en MgO sintetizados por el método del *Citrato-directo* (O)  $Mg_3(VO_4)_2$ , (M) MgO

En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los difractogramas correspondientes a catalizadores de las series VC-K y precursores de la serie VC con 20 % de vanadio. Mediante estas dos figuras puede compararse el método de preparación, el efecto de la calcinación y la presencia de contaminantes, sobre la formación de especies.

Analizando los anteriores aspectos, en los difractogramas de la Figura 3.5 se observa que para V2 no existen especies cristalinas, mientras que para V2P se identifica el precursor de magnesia. Los resultados reflejan la importancia e influencia del método de síntesis sobre la formación y preservación de especies cristalinas, dicha influencia es observada en el comportamiento del precursor V2, donde la adición de magnesia se hace de manera directa, quedando inhibida por la descomposición que causa la interacción con los compuestos de la síntesis, consecuentemente se refleja en la presencia de especies no cristalinas.

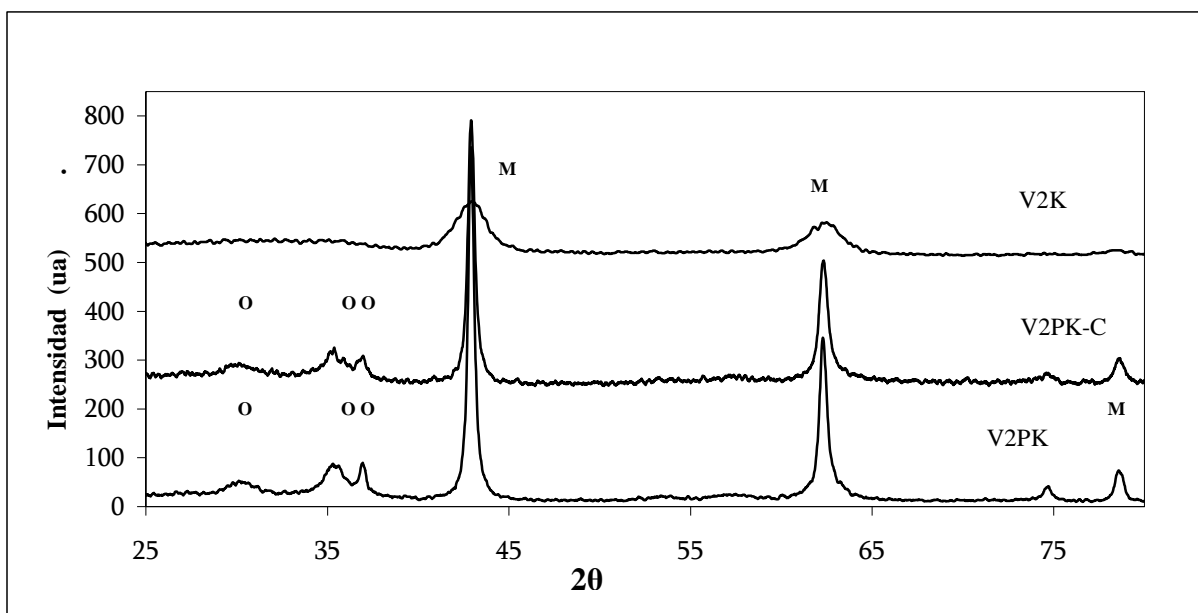
En la síntesis de V2P, la interacción entre el precursor ( $Mg(NO_3)_2$ ) con los compuestos de síntesis, la temperatura y tiempo de secado, no promueven la formación ni descomposición de especies, identificándose sólo el precursor del soporte.



**Figura 3.5** Difracción de rayos X de la serie VC de precursores con 20% de vanadio soportado en MgO. (N)  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Durante la calcinación de los precursores sintetizados por ambos métodos, se da la formación de magnesia en fase periclasa y ortovanadato de magnesio, estas especies también se encuentran presentes en un catalizador contaminado (V2PK-C).

La diferencia entre métodos se encuentra reflejado en la intensidad que presentan los picos correspondientes a cada catalizador, ya que para V2PK la intensidad de los picos es más grande que para V2K. Para V2PK-C la diferencia respecto a su homólogo no es grande consecuentemente puede decirse que la presencia de contaminantes no afecta la formación de especies. La identificación de especies correspondiente a esta serie es reportada en la tabla 3.3



**Figura 3.6** Difracción de Rayos X de la serie VC-K de catalizadores con 20% de vanadio soportado en MgO. (O)  $Mg_3(VO_4)_2$ , (M) MgO

En las Figuras 3.7 y 3.8 son mostrados los difractogramas correspondientes a los precursores de la serie VC y posteriormente catalizadores de la serie VC-K con 30 % de vanadio, en ellas se aprecia el efecto del método de preparación, en el que a diferencia de catalizadores con 20% de vanadio la composición influye en la formación de especies.

Para precursores (Figura 3.7) el material es amorfo, mientras que para los catalizadores se observan las bandas características del soporte (Figura 3.8), la diferencia entre V3K, V3K-C, V3PK y V3PK-C esta en la intensidad de los picos, por lo que la formación de especies cristalinas es mayor en el catalizador sintetizado mediante la adición del

precursor del soporte (V3PK) que en el catalizador donde el soporte fue adicionado de manera directa V3K.

La presencia de contaminantes no es relevante, ya que los difractogramas de catalizadores con contaminantes son similares a los de sus homólogos, presentando la misma tendencia en cuanto a tamaño y definición de picos, la identificación de especies correspondiente a esta serie es reportada en la tabla 3.3.

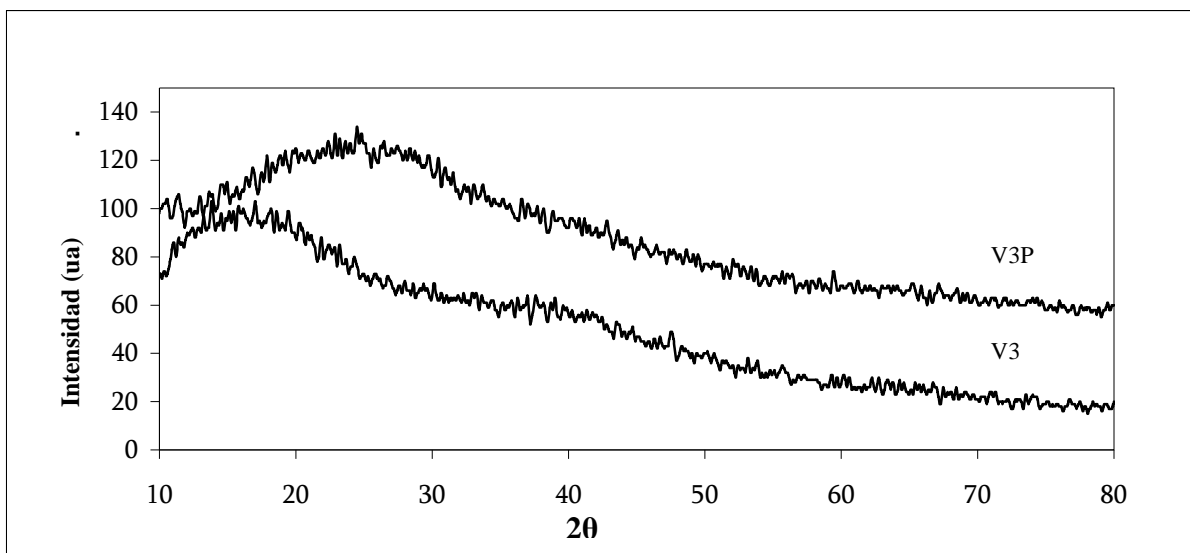


Figura 3.7. DRX de la serie VC de precursores con 30% de vanadio soportado en MgO

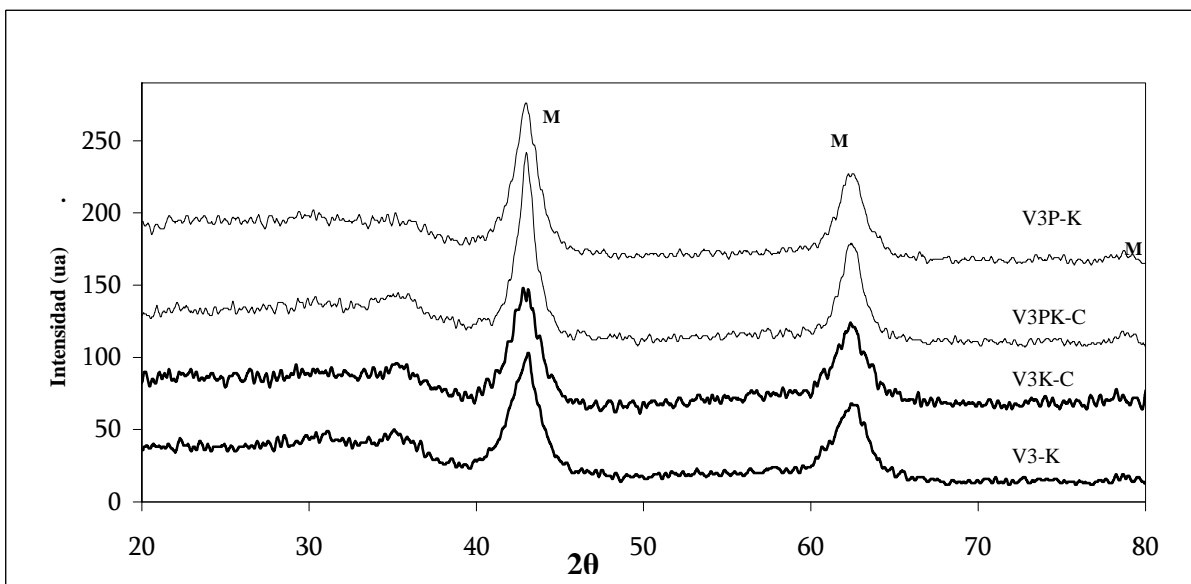


Figura 3.8 DRX de la serie VC-K de catalizadores con 30% de vanadio soportado en (M) MgO



En la tabla 3.3 se muestran las especies identificadas por DRX en los catalizadores de las series VC y VC-K, en la que es claramente notable que la calcinación de los catalizadores es un factor importante en la formación de especies cristalinas.

**Tabla 3.3** Especies identificadas por DRX de precursores y catalizadores de las series VC y VC-K

Catalizador	Especies Identificadas
V1	Metavanadato de amonio y ácido cítrico
V1K	(M) MgO periclase (O) $Mg_3(VO_4)_2$ ortovanadato de magnesio
V2	Material amorfo
V2K	MgO periclase
V2P	(N) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ nitrato de magnesio hexahidratado
V2PK	(M) MgO periclase (O) trazas de $Mg_3(VO_4)_2$ ortovanadato de Mg
V2PK-C	(M) MgO periclase (O) trazas de $Mg_3(VO_4)_2$ ortovanadato de Mg
V3	Material amorfo
V3P	Material amorfo
V3K	(M) MgO periclase
V3K-C	(M) MgO periclase
V3PK	(M) MgO periclase
V3PK-C	(M) MgO periclase

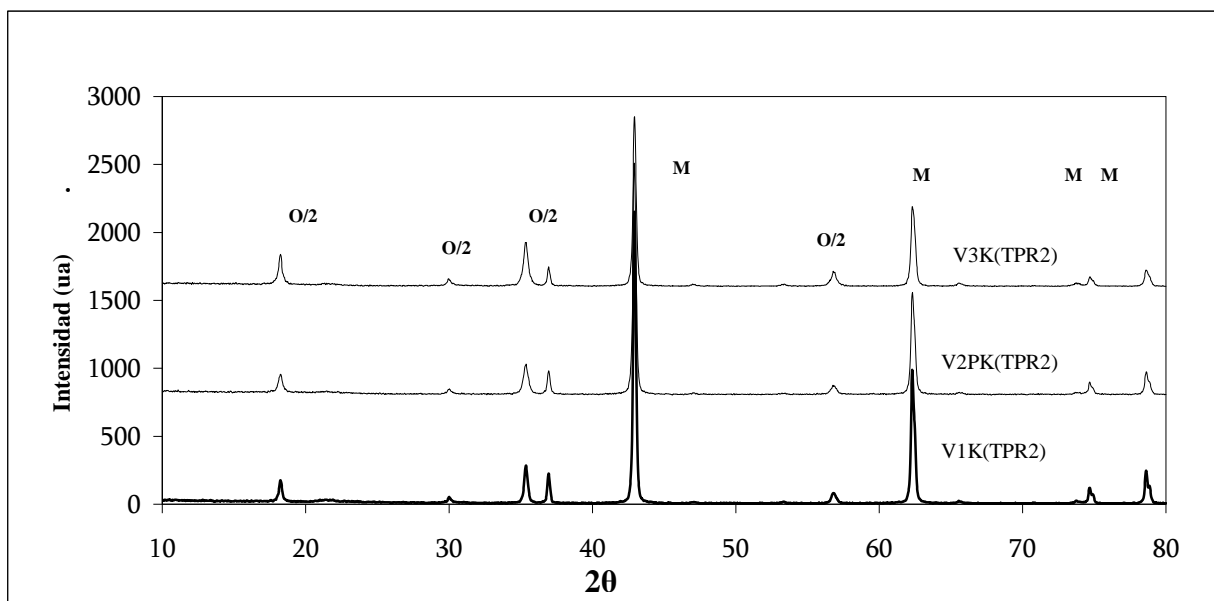


#### IV - Difracción de rayos X de las series VCK-TP

A continuación se muestran los difractogramas resultantes del análisis de difracción de rayos X de la serie de catalizadores VCK-TP, correspondiente a catalizadores de la serie VC-K a los que se sometió a un tratamiento térmico de temperatura programada de reducción y oxidación (TPO y TPR). Como podrá ser observado dicho tratamiento fue aplicado a catalizadores representativos de cada composición.

También es notable que el tratamiento modifica la presencia de especies cristalinas en los catalizadores y en otros incrementa la definición de sus bandas.

En la Figura 3.9 son mostrados los difractogramas de catalizadores de la serie VCK-TP, sometidos a dos ciclos de reducción (TPR1-TPO-TPR2), en ésta se observa que a diferencia de los catalizadores de la serie VC-K (sin tratamiento térmico), el contenido de vanadio no es un factor determinante en la formación de especies cristalinas, ya que los difractogramas son similares. Las especies identificadas en cada catalizador se muestran en la tabla 3.4. Si estos resultados se comparan con los de la tabla 3.3, se puede apreciar que V1K y V2PK son materiales estables, ya que persisten las mismas especies después del tratamiento térmico, pero para V3K el tratamiento favorece la formación de ortovanadato de magnesio.



**Figura 3.9** DRX de la serie VCK-TP de catalizadores con diferente composición de vanadio sometidos a 2 ciclos de reducción (TPR1-TPO-TPR2). (O/2)  $Mg_{1.5}VO_4$ , (M) MgO



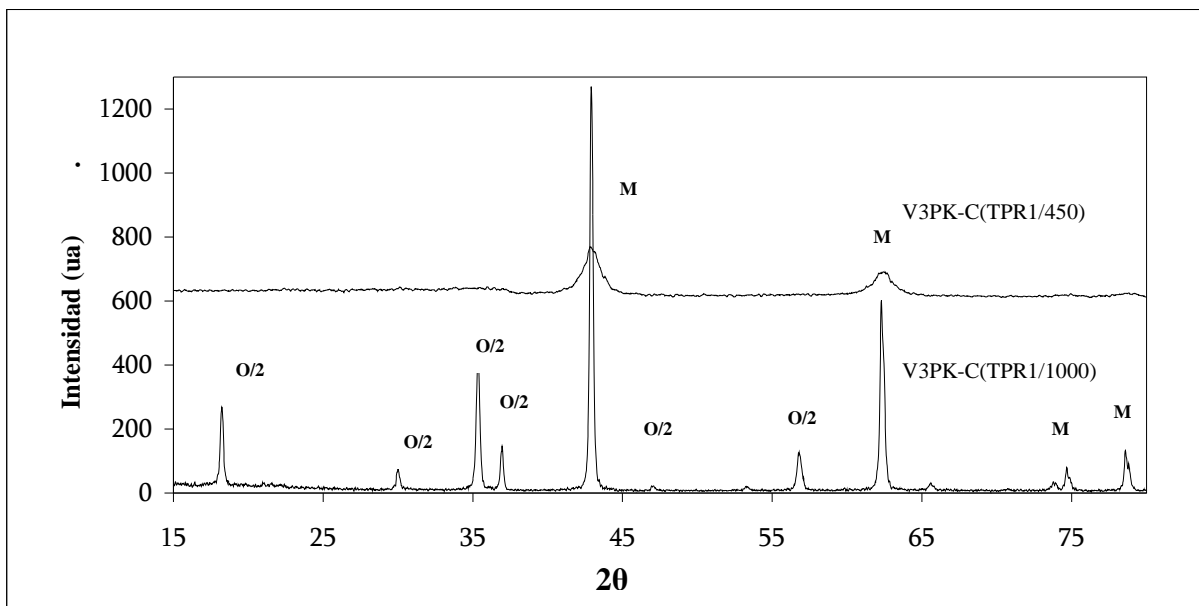
**Tabla 3.4.** Especies identificadas por DRX de catalizadores con diferente composición de vanadio pertenecientes a la serie VCK-TP, después de TPR2.

<b>Catalizador</b>	<b>Especies Identificadas</b>
V3K (TPR2)	(M) MgO periclasa (O/2) Mg <sub>1.5</sub> VO <sub>4</sub>
V2PK(TPR2)	(M) MgO periclasa (O/2) Mg <sub>1.5</sub> VO <sub>4</sub>
V1K(TPR2)	(M) MgO periclasa (O/2) Mg <sub>1.5</sub> VO <sub>4</sub>

Se realizó la reducción del catalizador V3PK-C en un ciclo (TPR1) a las temperaturas finales de 450 o 1000°C, con el objetivo de determinar mediante DRX que especie se reduce en la primera zona de temperatura (< 450°C) y posteriormente en la segunda. Las temperaturas elegidas fueron elegidas mediante el criterio explicado en los resultados de pruebas de temperatura programada (Figura 3.28).

En la Figura 3.10 se muestran los resultados de DRX donde después de la reducción hasta 450°C [V3PK-C (TPR1/400)], la única especie presente es la magnesia, igual que antes del TPR (ver tabla 3.3).

Cuando la reducción se hace hasta 1000°C [V3PK-C(TPR1/1000)], además de observarse las bandas típicas del soporte se identifican las bandas correspondientes a una especie de vanadio (ortovanadato de Mg) las cuales se reportan en la tabla 3.5. Por lo que en la primera zona (T<450°C) se podría presentar la reducción de especies de V(+5) altamente dispersas y en la segunda zona se presenta reducción de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o la formación del ortovanadato de Mg.



**Figura 3.10** DRX de V3PK-C sometido a 1 ciclo de reducción para identificación de especies reducidas hasta 450°C o 1000°C. (O/2)  $Mg_{1.5}VO_4$ , (M) MgO

**Tabla 3.5** DRX de catalizadores con 30% de vanadio pertenecientes a la serie VCK-TP, sometidos a un tratamiento térmico de reducción a 450 y 1000°C.

Catalizador	Especies Identificadas
V3PK-C (TPR1/450)	(M) MgO periclase
V3PK-C (TPR1/1000)	(M) MgO periclase (O/2) $Mg_{1.5}VO_4$

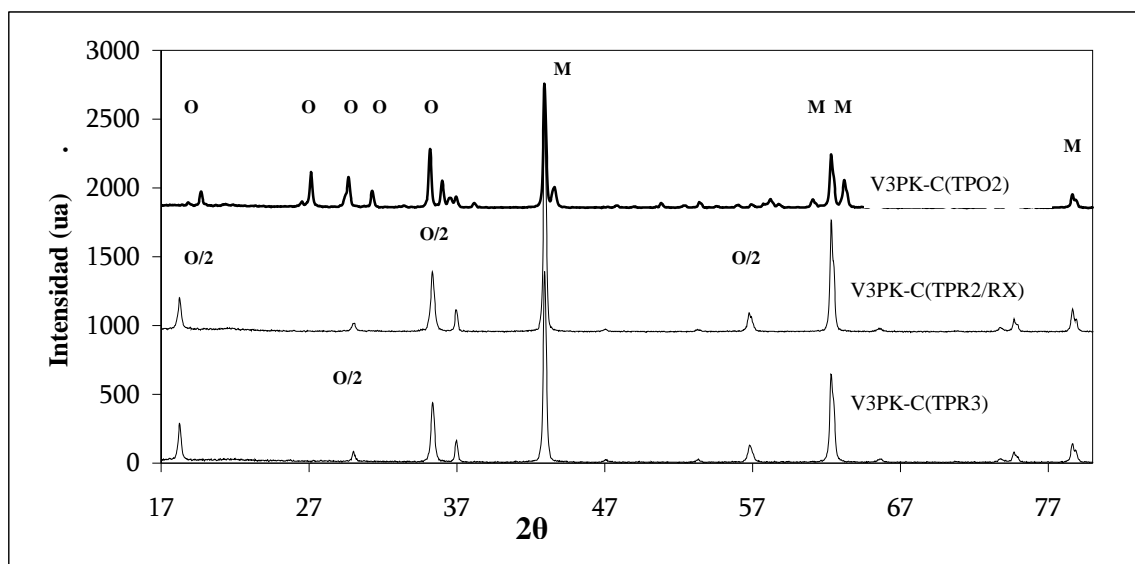
Adicionalmente, en la Figura 3.11 se muestran los difractogramas correspondientes al análisis de V3PK-C sometido a diferentes tratamientos térmicos que se explican a continuación:

- ◆ V3PK-C (TPO2): En esta prueba aplicaron dos ciclos redox, quedando el catalizador en su forma oxidada (TPR1-TPO1-TPR2-TPO2).
- ◆ V3PK-C (TPR2/RX): En este caso se utilizó el catalizador V3PK-C en una prueba de actividad (ODS), posteriormente fue separado del sistema por decantación y secado a 120°C por 24 horas para luego someterlo a dos ciclos de reducción (TPR1-TPO1-TPR2).

- ◆ V3PK-C (TPR3): En esta prueba el catalizador V3PK-C se sometió a 3 ciclos redox, quedando finalmente en forma reducida (TPR1-TPO1-TPR2-TPO2-TPR3).

En dicha figura se observa que para el ciclo 2 de reducción del catalizador después de haber sido utilizado en ODS (V3PK-C (TPR2/RX)) no difiere de manera drástica con el catalizador sometido a un ciclo 3 de reducción (V3PK-C (TPR3)).

Comparando los anteriores difractogramas con el del catalizador oxidado con un ciclo 2 (V3PK-C (TPO2)) se observan diferencias por la presencia de algunas bandas que no se perciben en los catalizadores reducidos, aun así no se identifican especies diferentes entre las variaciones, por lo que puede decirse que la oxidación promueve la formación de cristales más grandes de ortovanadato de magnesio en comparación con las reducciones, la identificación de especies se muestra en la tabla 3.6.



**Figura 3.11** DRX de V3PK-C sometidos a 3 ciclos de reducción (TPR1-TPO1-TPR2-TPO2-TPR3), 2 ciclos de reducción después de reacción ODS (TPR1-TPO1-TPR2) y 2 ciclos de oxidación (TPR1-TPO1-TPR2-TPO2). (O)  $Mg_3(VO_4)_2$ , (M)  $MgO$ , (O/2)  $Mg_{1.5}VO_4$



**Tabla 3.6.** Especies identificadas por DRX de catalizadores con 30% de vanadio pertenecientes a la serie VCK-TP, sometidos a un tratamiento térmico.

Catalizador	Especies Identificadas
V3PK-C (TPR3)	(M) MgO periclasa (o/2) Mg <sub>1.5</sub> VO <sub>4</sub>
V3PK-C (TPR3/RX)	(M) MgO periclasa (o/2) Mg <sub>1.5</sub> VO <sub>4</sub>
V3PK-C (TPO2)	(M) MgO Periclasa (O) Mg <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ortovanadato de magnesio

### 3.1.2 Microscopia electrónica (SEM-EDX)

Mediante este análisis puede observarse que los catalizadores sintetizados por el método del citrato directo presentan estructuras con formas geométricas como es el caso de las Figuras 3.12, 3.13, 3.17, y 3.18 en comparación con las Figuras 3.14, 3.15, 3.16 y 3.19 mismas que pertenecen a catalizadores sintetizados por medio del citrato-precursor en donde se presenta tendencia a estructuras amorfas.

De esta misma serie de catalizadores se obtiene la composición promedio elemental y atómica realizada para cada catalizador, dicha prueba se lleva a cabo aleatoriamente a diez puntos para análisis, en las tablas 3.7 y 3.8 se presentan las respectivas composiciones.

Mediante esta técnica se determinó que el contenido nominal de vanadio en los catalizadores es menor al contenido de vanadio que estos presentan, siendo esta diferencia más notoria en catalizadores con alto contenido de vanadio (30%).

Se determinó que catalizadores con un contenido nominal del 30% solo presentaban un contenido de 13 a 15%. Mientras que para catalizadores con 20% presentan contenido de 8 a 16% de vanadio, para V1K el contenido es de 10.78.

Respecto a la composición elemental, los catalizadores con 20 y 30% de vanadio tienen un mayor acercamiento entre el contenido nominal y el contenido en los catalizadores, a diferencia del catalizador con 10% de vanadio.



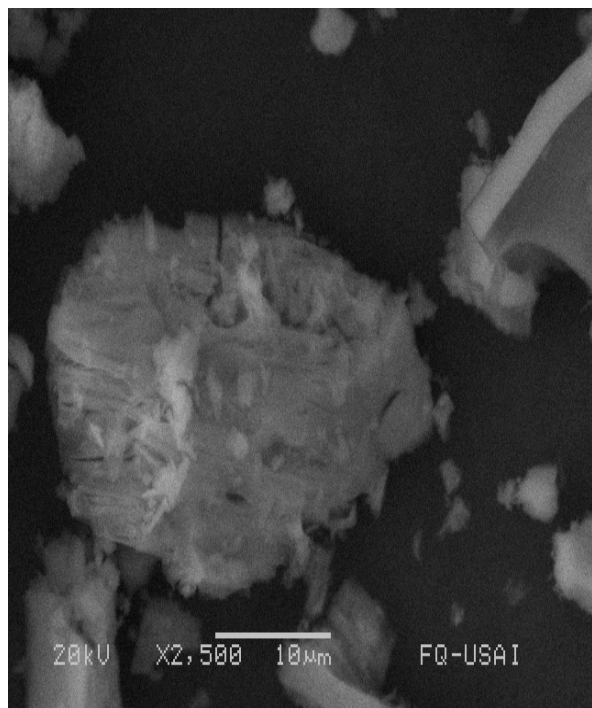
En cuanto a la distribución de especies en la superficie del catalizador, se ve claramente en las Figuras 3.20 a 3.27 como el vanadio esta perfectamente distribuido en todos los catalizadores (recuadro ubicado en la parte inferior derecha de cada figura). Además se encuentra cubriendo al soporte catalítico, ya que en donde hay presencia de oxígeno y magnesio, también se ubica el vanadio lo que indica que el soporte esta cumpliendo adecuadamente su función.

**Tabla 3.7.** Composición elemental promedio de catalizadores de la serie VC-K

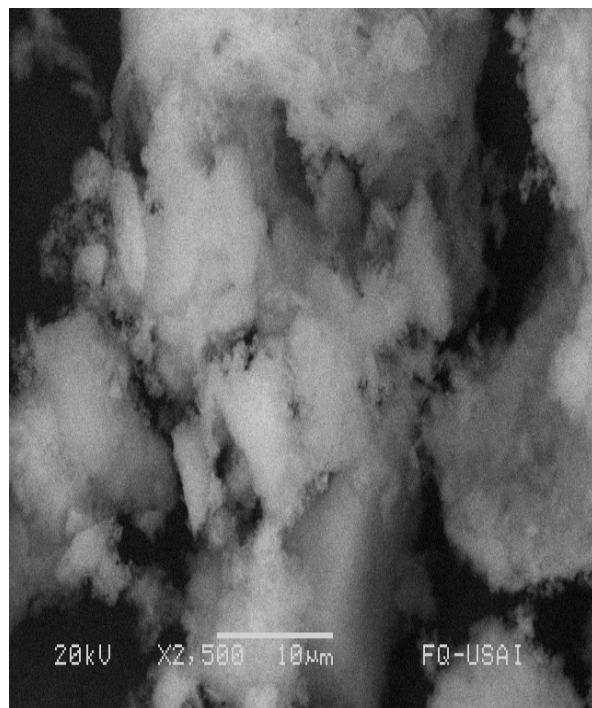
% Elemental			
Catalizador	O	Mg	V
V1K	33.88	43.67	24.44
V2K	27.16	41.43	31.40
V3K	28.49	44.43	27.07
V3K-C	30.55	39.66	29.78
V2PK	27.94	53.85	18.20
V2PK0-C	33.10	47.89	18.99
V3PK	31.18	35.53	33.28
V3PK-C	27.88	43.80	28.30

**Tabla 3.8** Composición atómica promedio de catalizadores de la serie VC-K

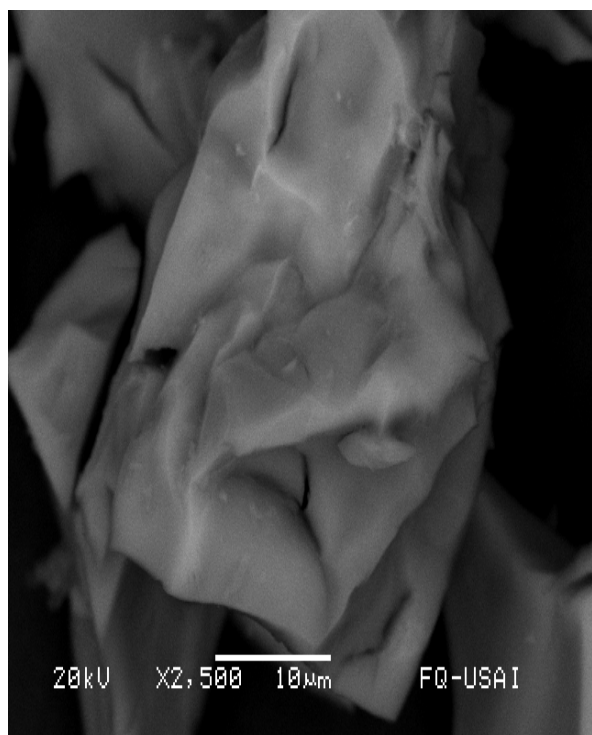
% Atómico			
Catalizador	O	Mg	V
V1K	47.599	41.611	10.789
V2K	42.238	42.007	15.754
V3K	42.689	44.231	13.087
V3K-C	46.250	39.486	14.263
V2PK	40.362	51.268	8.368
V2PK-C	46.878	44.628	8.496
V3PK	48.002	35.795	15.905
V3PK-C	42.291	43.935	13.874



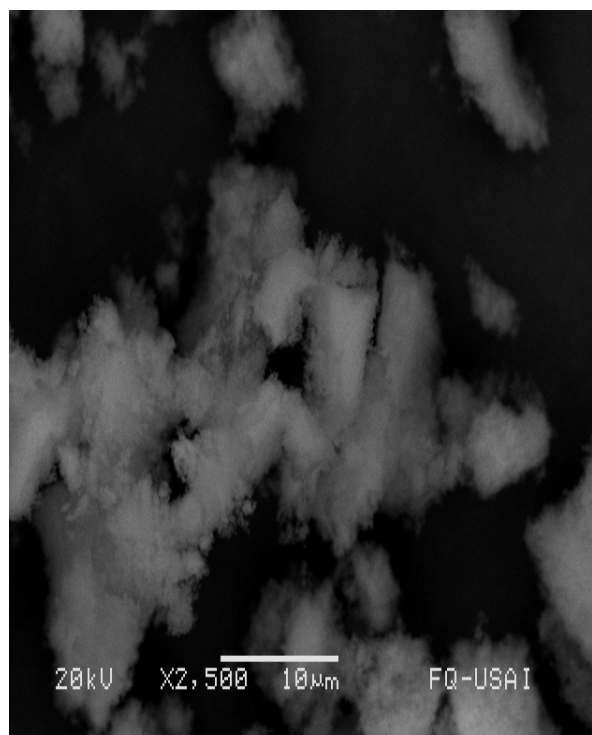
**Figura 3.12** Micrografía de V1K



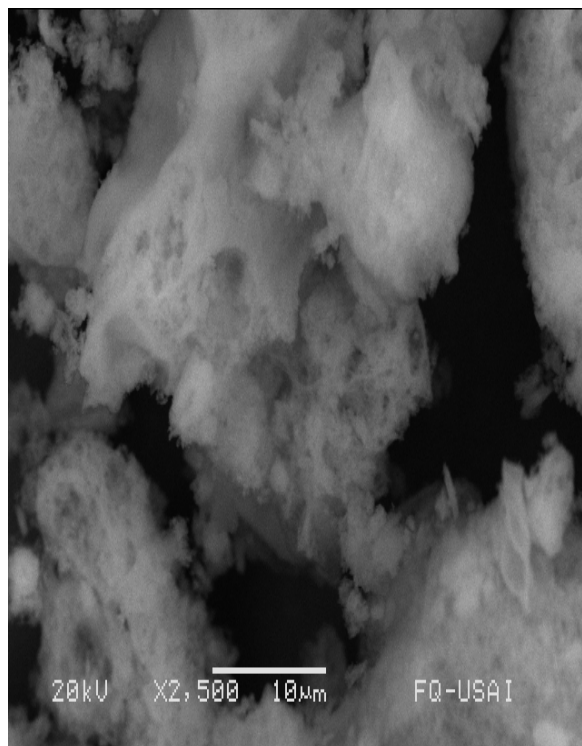
**Figura 3.14** Micrografía de V2PK-C



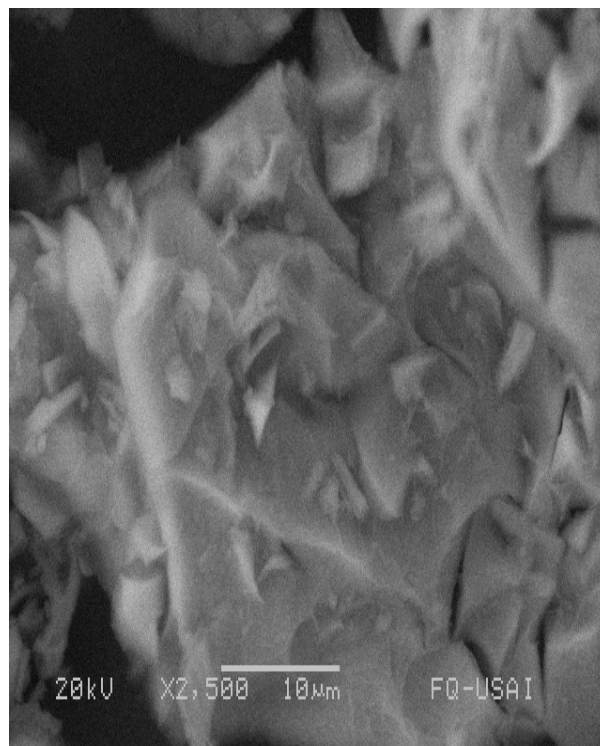
**Figura 3.13** Micrografía de V2K



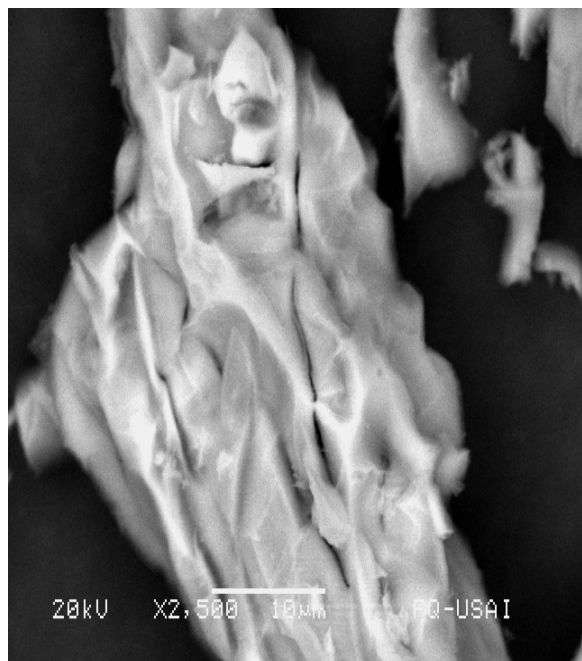
**Figura 3.15** Micrografía de V2PK



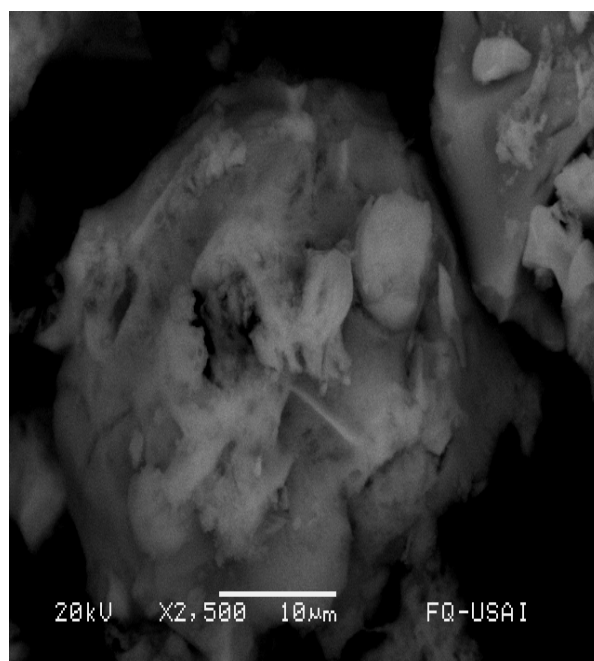
**Figura 3.16** Micrografía de V3PK



**Figura 3.18** Micrografía de V3K



**Figura 3.17** Micrografía de V3K-C



**Figura 3.19** Micrografía de V3PK-C



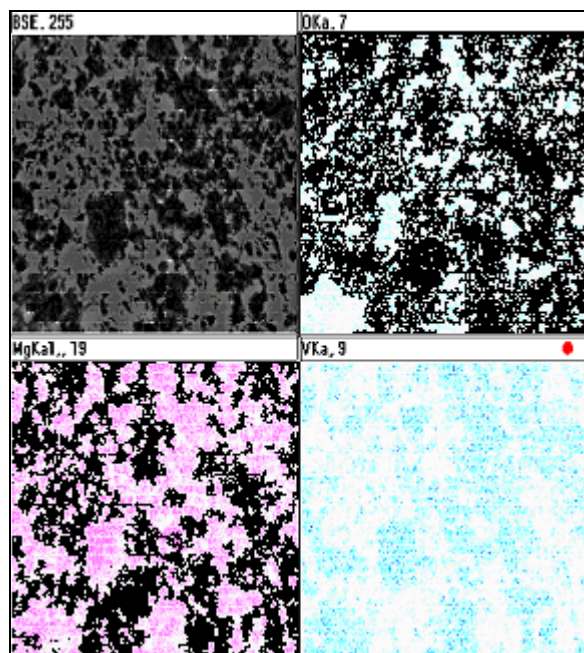


Figura 3.20 Distribución elemental de V3PK

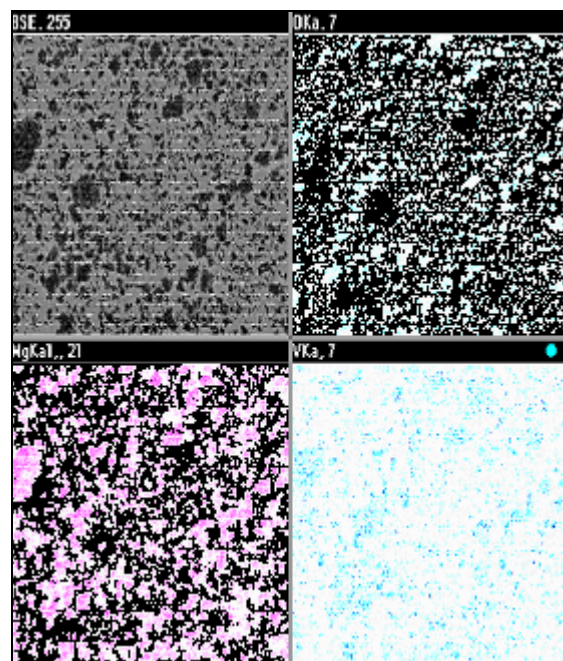


Figura 3.22 Distribución elemental de V2PK

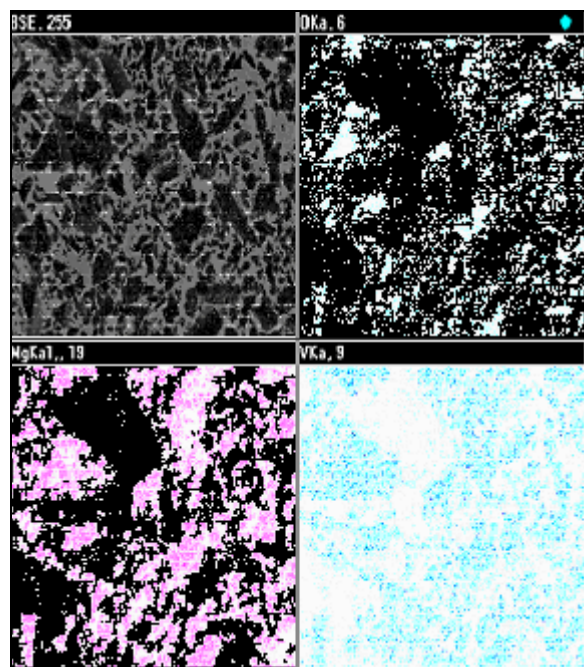


Figura 3.21 Distribución elemental de V2K

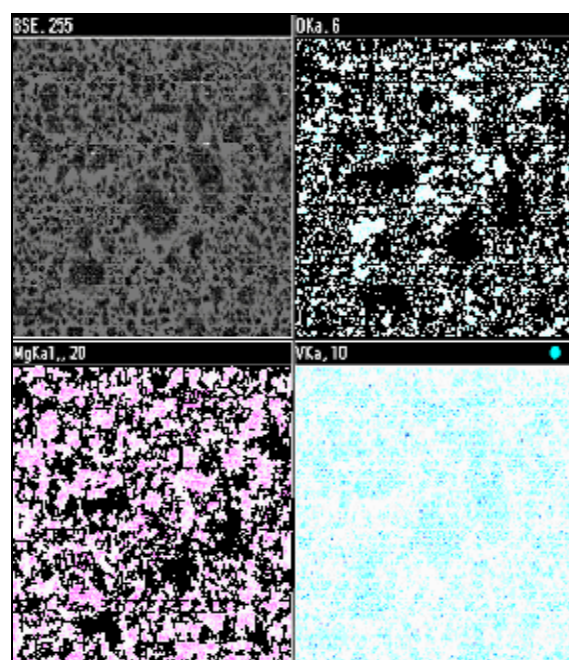
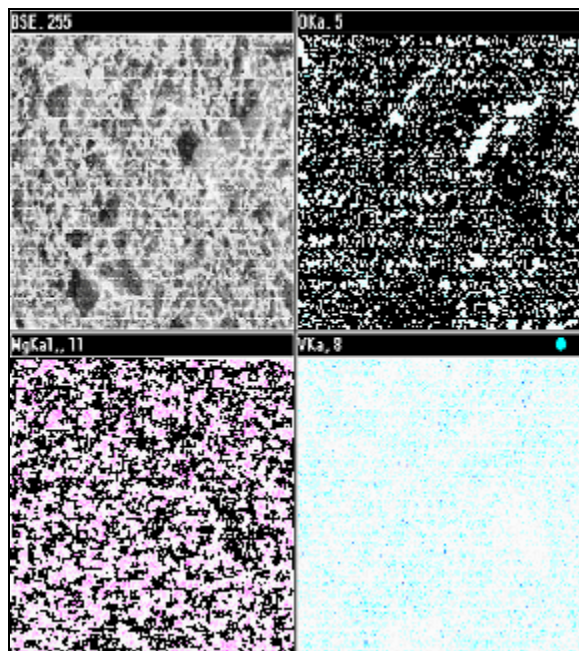
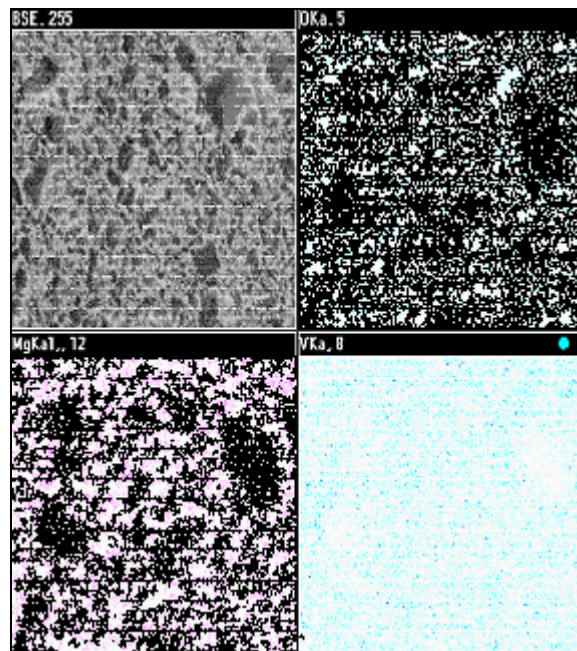


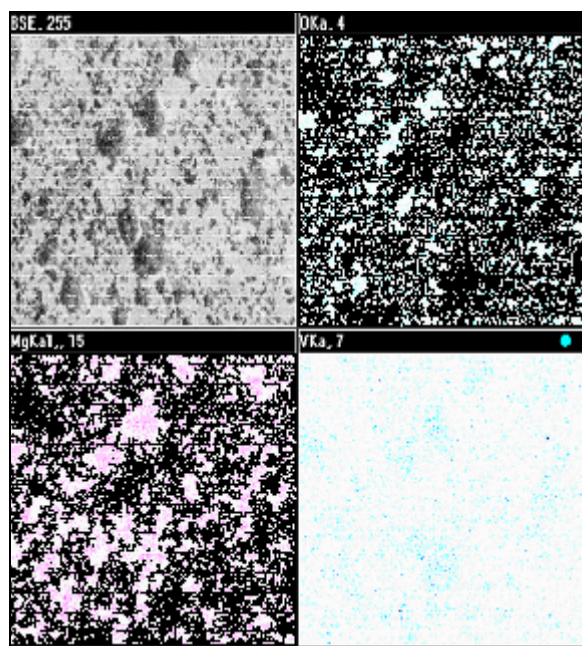
Figura 3.23 Distribución elemental de V3PK-C



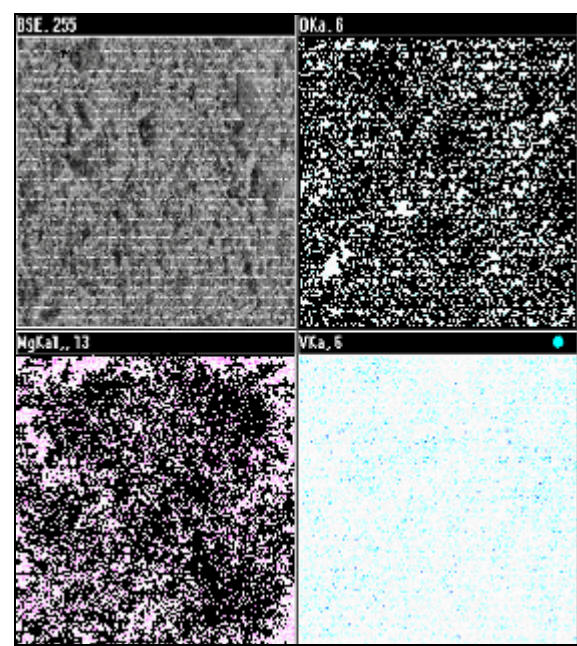
**Figura 3.24** Distribución elemental de V3K-C



**Figura 3.26** Distribución elemental de V3PK



**Figura 3.25** Distribución elemental de V2PK-C



**Figura 3.27** Distribución elemental de V1



### 3.1.3 Pruebas de temperatura programada

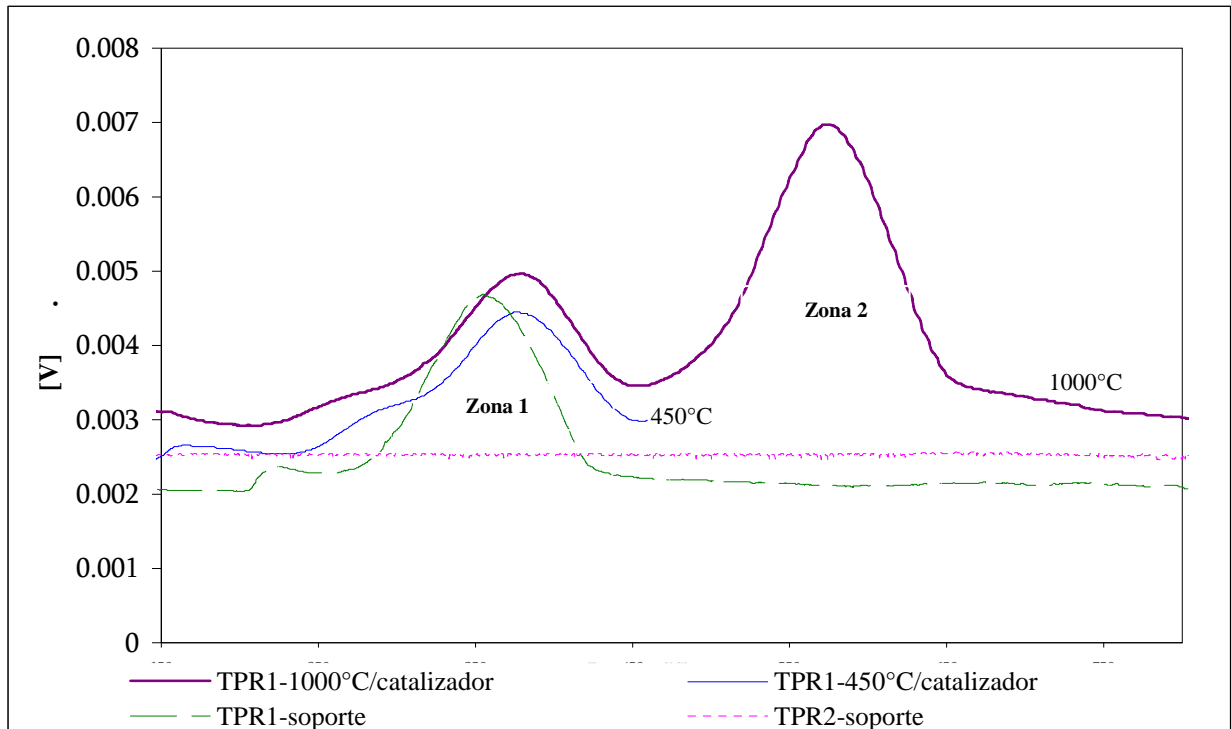
En condiciones de reacción, el catalizador debe participar en ciclos redox, donde el V(+5) es reducido a V(+4) y/o V(+3) y la reoxidación es la garantía para su estabilidad durante periodos largos de operación. Además, la dispersión del V cambia durante los ciclos redox [F. Klose y col. 2007], los cuales se presentan durante las condiciones de reacción. En muchos casos se asume que el V(+5) es el único estado de oxidación presente en las reacciones de oxidación, pero se ha encontrado que se puede obtener hasta V(+3). Por lo que es importante estudiar si el V(+5) es el único componente activo, así como la estabilidad de éste, por lo que se evaluó la reducibilidad de catalizadores de V por ciclos de TPR-TPO-TPR, antes y después de la ODS de la mezcla modelo de compuestos benzotiofénicos.

Ciclos redox consistentes de TPR y su reoxidación mediante TPO, son una efectiva técnica para obtener información sobre la reducibilidad de las especies y la regenerabilidad del catalizador en reacciones de oxidación [A. Gervasini y col, 2004.]. Los perfiles de TPR para  $V_2O_5$  soportado y sin soportar, muestran únicamente un pico de reducción bien definido, mientras que la temperatura máxima de reducción ( $T_{max}$ ) depende de la interacción con el soporte, el cual promueve la dispersión de éstas especies [Cedeño et. al. 2006 y 2007].

En la Figura 3.28 se muestran los termogramas del V3PK-C y del soporte MgO sometido a un ciclo de reducción TPR1-TPO1-TPR2. Estos resultados muestran que existe una primer zona de reducción (zona 1), que corresponde a la reducción del soporte, la cual presenta una temperatura máxima ( $T_{max}$ ) de 384°C. A temperaturas mayores se presenta una segunda zona (zona 2) de reducción, con una  $T_{max}$  de 580°C, ambas zonas se presentan en la primer reducción (TPR1).

Para determinar a que compuestos corresponden cada una de las zonas, se realizó la reducción de 1 ciclo (TPR1) de V3PK-C, hasta 450°C o a 1000°C. Los resultados de DRX (sección 3.1.1) muestran que en ambos casos se tiene presente la periclase después de la reducción y cuando se llega a 1000°C aparece el ortovanadato de Mg, por lo que la segunda zona de reducción puede ser asignada a la formación del

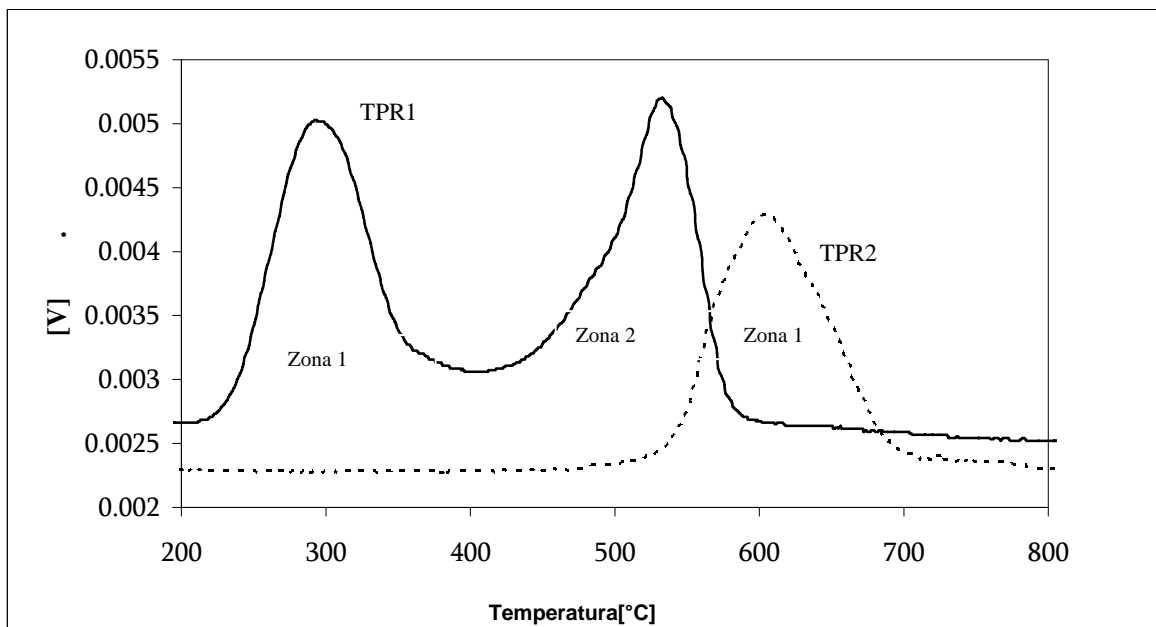
ortovanadato y/o a la reducción de especies de V(+5) altamente dispersas en pequeños cristalitas, que no pueden ser detectados por DRX.



**Figura 3.28** Termogramas de reducción correspondientes a: V3PK-C hasta una temperatura final de 450 y 1000°C, y del soporte MgO sometido al ciclo de reducción TPR1-TPO1-TPR2.

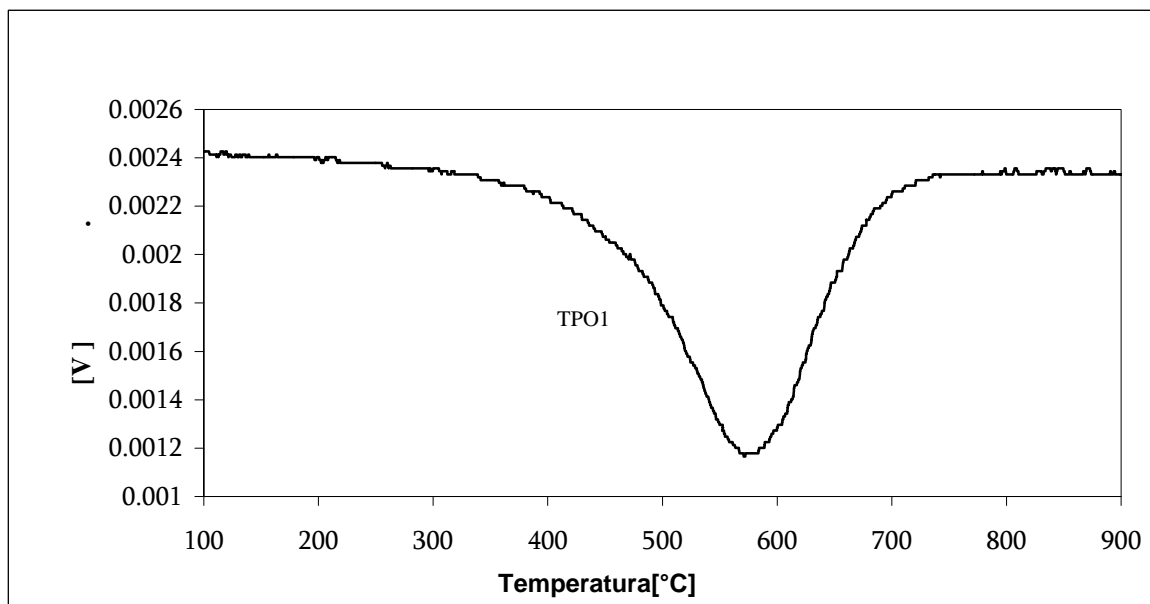
Posteriormente se realizaron pruebas de TP con catalizadores representativos de cada composición, en la Figura 3.29 se muestran los termogramas de V1K en donde se observan las dos zonas de reducción en el ciclo 1 y la zona desplazada para el ciclo 2 de reducción.

La temperatura donde se presentan los máximos de los picos (mas adelante esta temperatura es nombrada temperatura máxima) de reducción para la zona 1 se da en 297°C y la zona 2 en 535°C. A causa del segundo ciclo de reducción, existe un desplazo de la zona 2, donde la temperatura máxima es de 608°C.



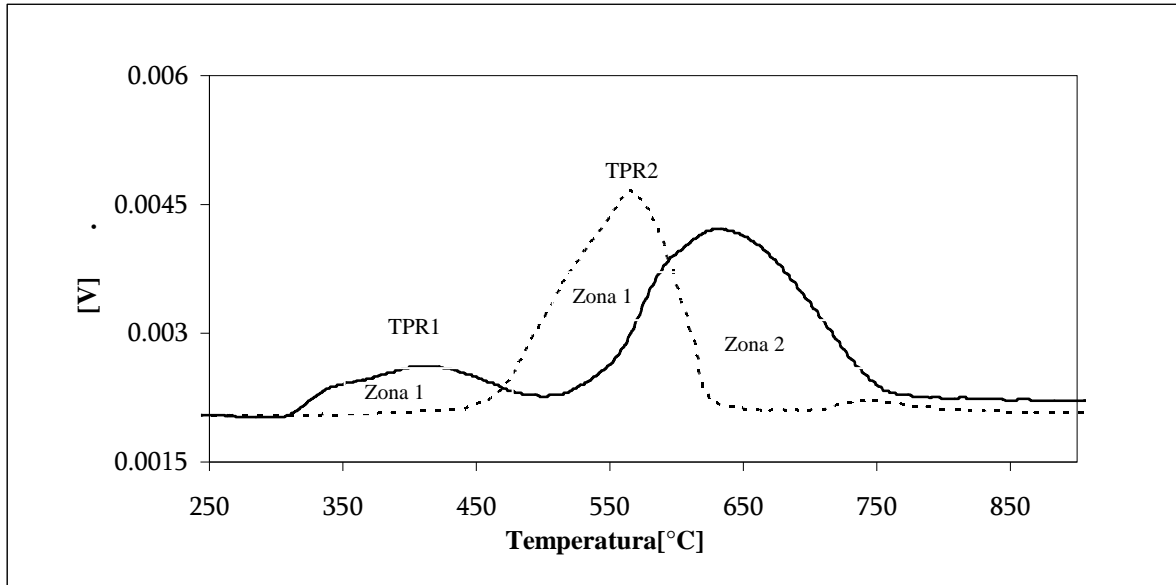
**Figura 3.29** Termogramas de V1K sometido a 2 ciclos de reducción

La oxidación de V1K presenta un pico en el que hay un mínimo en la temperatura de 582°C (posteriormente se hace referencia a esta temperatura con el nombre de temperatura mínima), como se puede observar en la Figura 3.30, donde es mostrado el termograma correspondiente al ciclo 1 de oxidación.



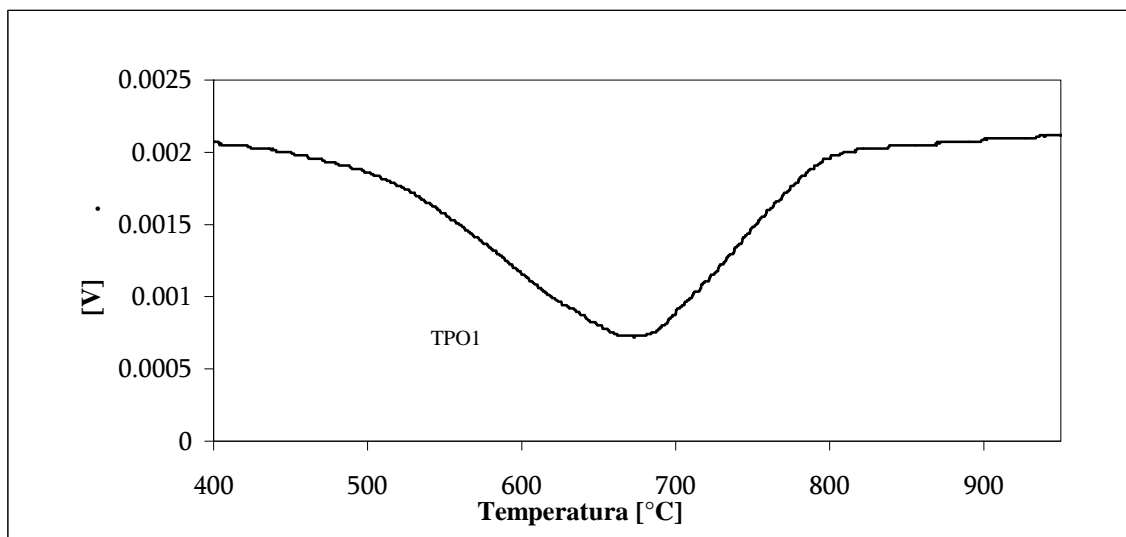
**Figura 3.30** Termograma de V1K sometido a 1 ciclo de oxidación

En la Figura 3.31 se muestran los termogramas correspondientes a la reducción de 1 y 2 ciclos de V2PK donde las  $T_{max}$  son 416 y 636°C, para las zonas 1 y 2 respectivamente. En la segunda reducción, la zona 2 presenta una  $T_{max}$  de 570°C.



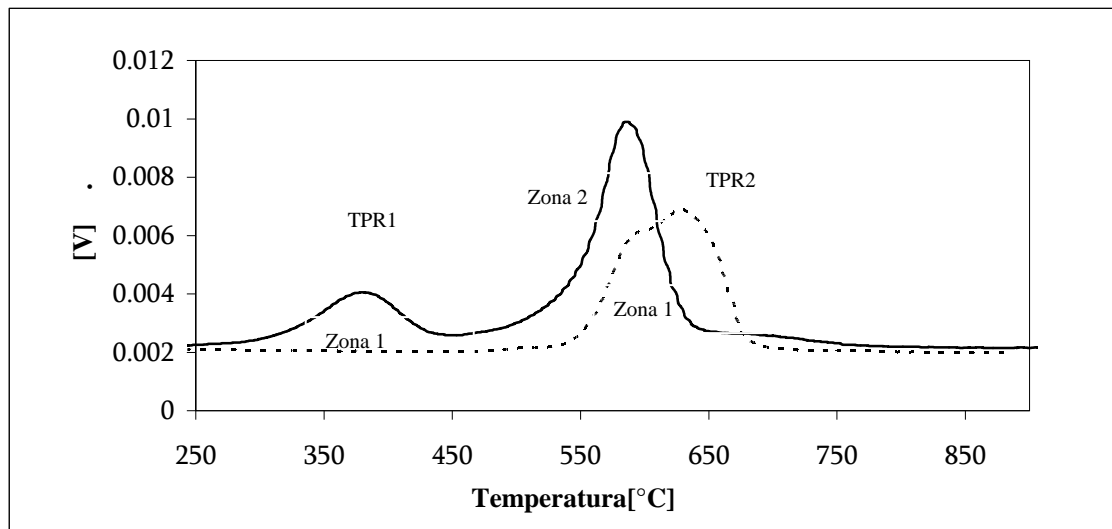
**Figura 3.31** Termogramas de V2PK sometido a 2 ciclos de reducción

En la Figura 3.32 se muestra el termograma correspondiente a la oxidación de V2PK donde la temperatura mínima se encuentra en 678°C



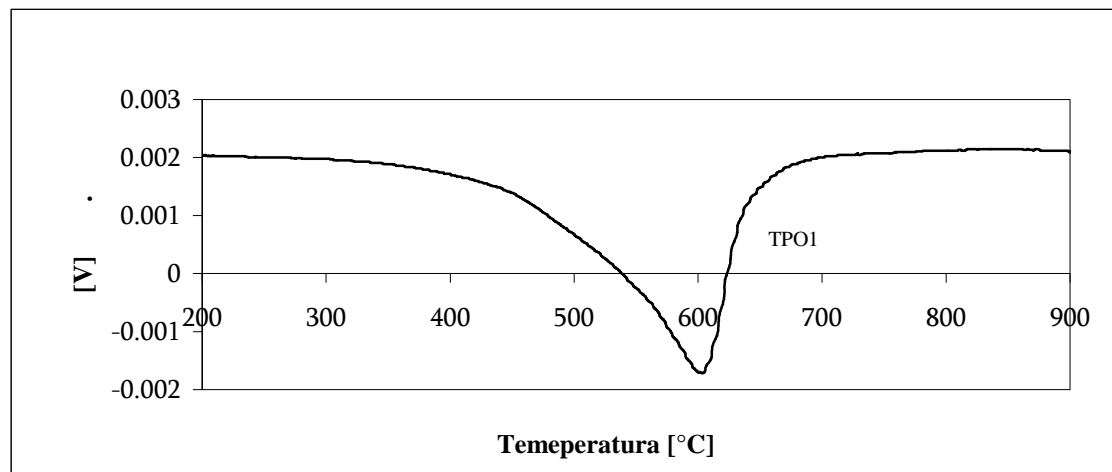
**Figura 3.32** Termogramas de V2PK sometido a 1 ciclo de oxidación

En la Figura 3.33 se muestra el termograma correspondiente a la reducción de V3K al ser sometido a 2 ciclos de reducción, durante la reducción 1 se observan las dos zonas con temperaturas de los máximos de 387 y 592°C, y para la reducción 2 solo se observa la zona 2, con respecto a la reducción 1 se encuentra desplazada a una temperatura máxima de 635°C.



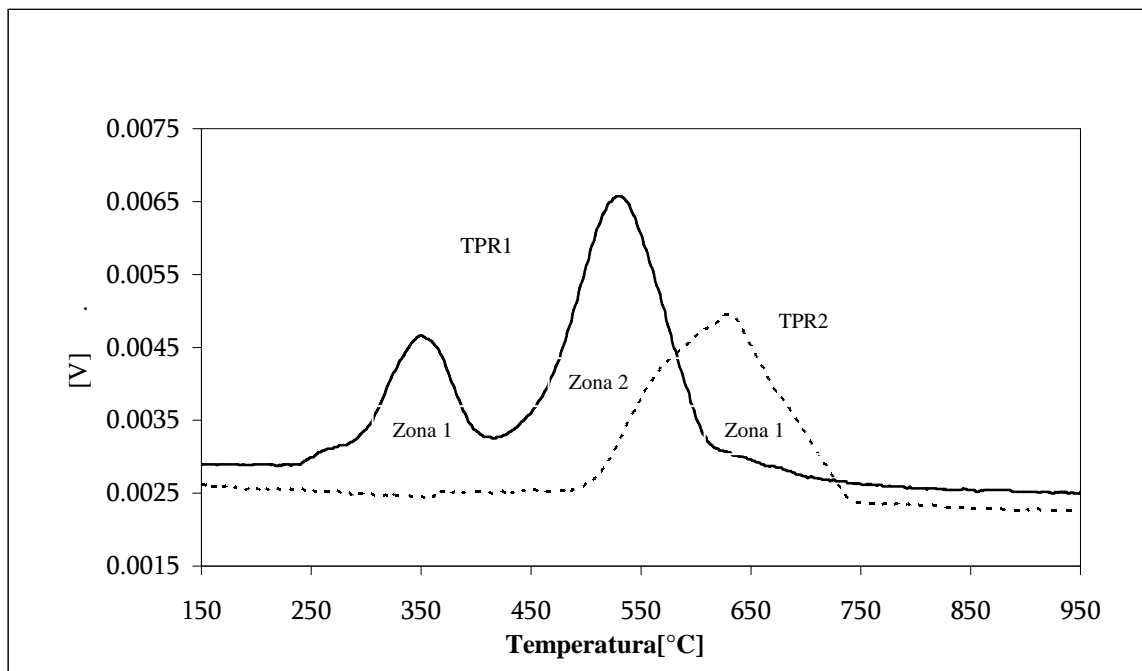
**Figura 3.33** Termogramas de V3K sometido a 2 ciclos de oxidación

Para el caso de la oxidación, la temperatura mínima es de 606°C como puede apreciarse en la Figura 3.34.



**Figura 3.34** Termograma de V3K sometido a 1 ciclo de oxidación

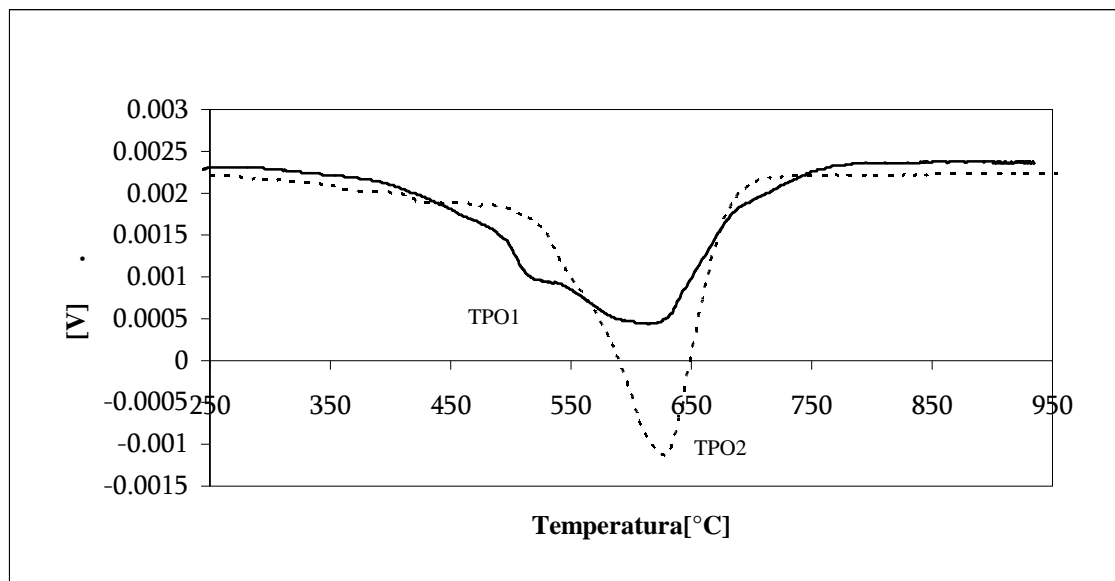
En la Figura 3.35 se muestran los termogramas resultantes de la reducción de 1 y 2 ciclos aplicados a V3PK-C, mismos en donde puede compararse la influencia del método de síntesis con V3K. En este termograma las temperaturas máximas son de 357 y 536°C para la primera reducción, y para la segunda reducción, la zona 2 la temperatura máxima es de 636°C.



**Figura 3.35** Termogramas de V3PK-C sometido a 2 ciclos de reducción

Se realizaron dos ciclos de oxidación a V3PK-C, en la Figura 3.36 puede observarse que el comportamiento de este catalizador, similarmente a la reducción existe un ligero desplazamiento a la derecha de la zona 2 que corresponde al TPO2, la temperatura que se encuentra en el mínimo de la zona 1 es de 621°C, en esta zona se presenta un pequeño abultamiento que parece ser la oxidación ligera de una especie a este corresponde una temperatura de 521°C y la zona desplazada presenta una temperatura de 633°C.



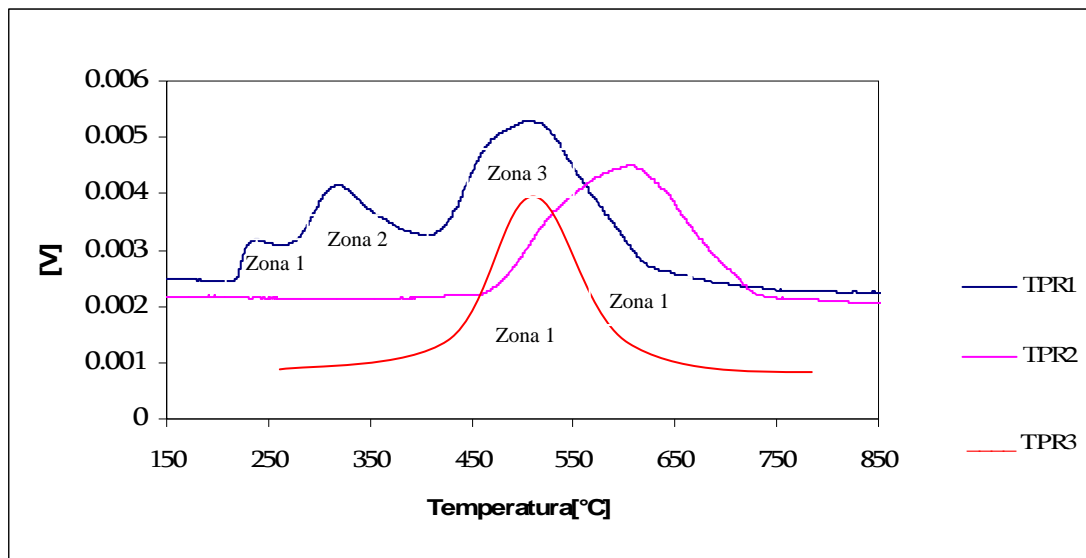


**Figura 3.36** Termogramas de V3PK-C sometido a 2 ciclos de oxidación

Se realizó como última prueba al catalizador V3PK-C, una serie de 3 ciclos de reducción con el objetivo de observar su comportamiento respecto a la formación de nuevas especies, lo cual como ya fue determinado en DRX, no fueron identificadas mas especies cristalinas.

En la Figura 3.37 se muestran los resultados de las reducciones que siguen la misma tendencia que los anteriores, a diferencia de que en la primer reducción hay presencia de 3 zonas a las temperaturas de 239, 322 y 511°C, posteriormente en la segunda reducción ocurre un desplazamiento y la desaparición de 2 zonas, quedando solo la correspondiente a la zona 2 con una Tmax de 611°C. En la tercera reducción, la zona 2 se desplaza a una Tmax de 508°C.

En las tablas 3.9 y 3.10 se muestran los resultados de las pruebas de oxidación y reducción expresados en porcentajes de reducción tomando como base la oxidación y la reducción del catalizador que presentó una oxidación y reducción máximas según las áreas bajo la curva calculadas.



**Figura 3.37** Termogramas de V3PK-C sometido a 3 ciclos de reducción

**Tabla 3.9** Resultados de las pruebas de temperatura programada de reducción

	TPR1		TPR2		TPR3	
	T max [°C]	% reducido	T max [°C]	% reducido	T max [°C]	% reducido
MgO	359	34.31	x	x	x	x
V1	297, 535	56.32	608	24.54	x	x
V2P	416, 636	52.6	570	36.39	x	x
V3	387, 592	100.0	635	60.01	x	x
V3P	511	86.48	611	51.64	508	45.48
V3P/450	375	17.23	x	x	x	x
V3P/1000	381, 577	90.23	x	x	x	x

**Tabla 3.10** Resultados de las pruebas de temperatura programada de oxidación

	TPO1		TPO2	
	T max	% oxidado	T max	% oxidado
MgO	x	x	x	x
V1	582	45.88	x	x
V2P	678	68.81	x	x
V3	606	100	x	x
V3P	575	84.09	680	78.93
V3P/450	x	x	x	x
V3P/1000	x	x	x	x

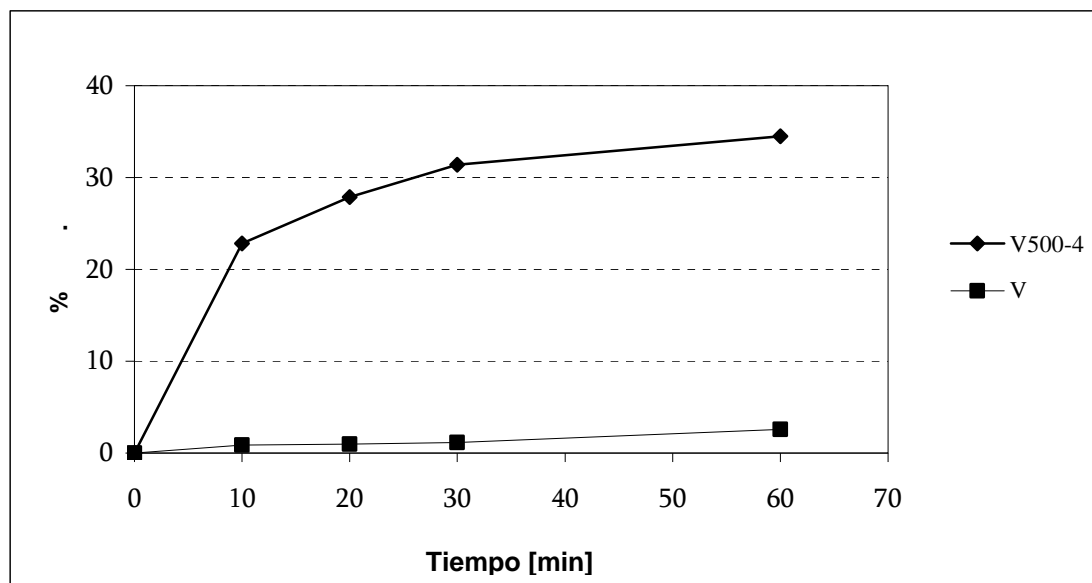
### 3.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

#### 3.2.1 Evaluación catalítica comparativa de la serie V

El objetivo de la realización de las pruebas de actividad catalítica en presencia de vanadio sin soportar calcinado y sin calcinar, es de comparar su actividad respecto a otros catalizadores y observar la influencia de la relación O/S.

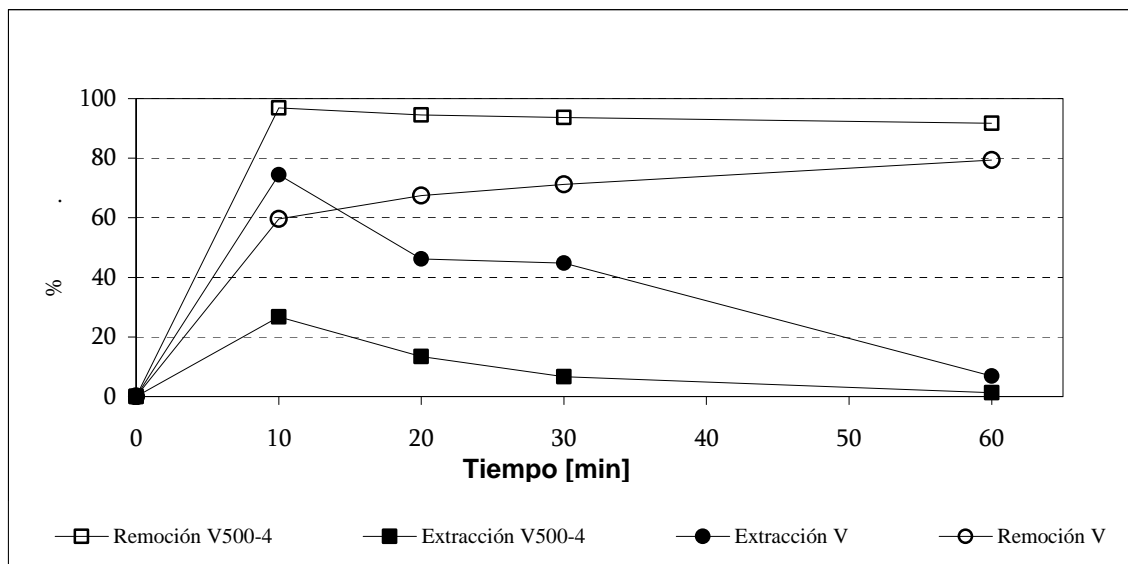
##### a) Evaluación catalítica en presencia de V y V500-4 con una relación O/S=60.42

En la Figura 3.38 se muestra el perfil comparativo de los rendimientos, es decir la cantidad de sulfonas producidas (DBTO) respecto a la cantidad del compuesto tiofénico inicial, en presencia de V y V500-4 con una relación O/S de 60.42, donde la mezcla reactiva se compone de DBT disuelto en hexadecano(MR1). En el análisis se observa la ausencia de sulfóxidos y el máximo rendimiento corresponde al catalizador calcinado (V500-4), con un valor de 34.49% a los 60 minutos de reacción y de 2.57 % a los 60 minutos para el catalizador sin calcinar (V).



**Figura 3.38** Perfil de producción de sulfonas en presencia de  $V_2O_5$  calcinado y sin calcinar con exceso de agente oxidante (O/S=60.42).

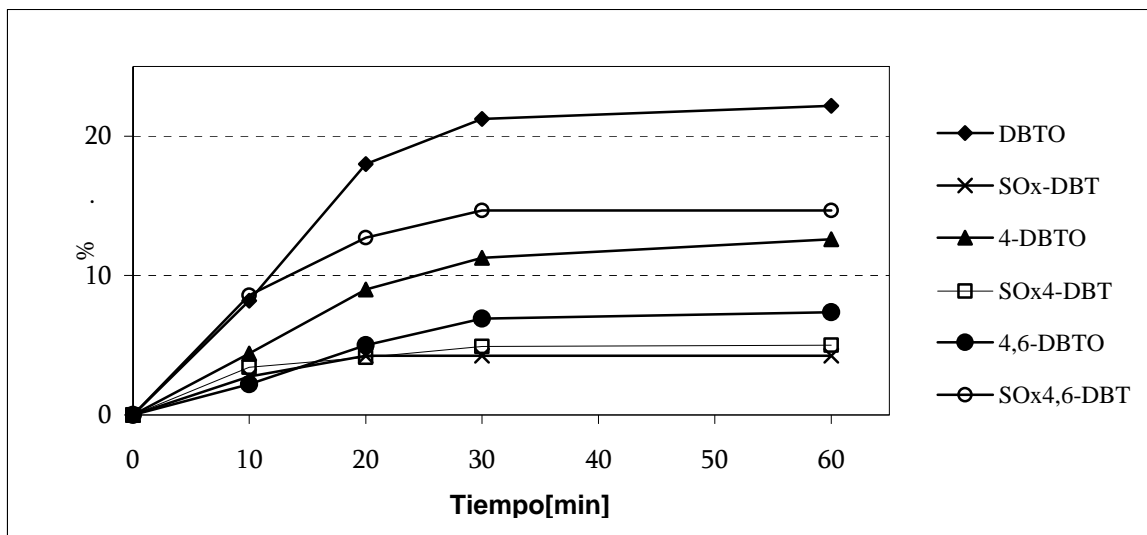
En la Figura 3.39 se muestran los perfiles comparativos de remoción y extracción de DBT de los sistemas en presencia de V y V500-4, en ellas se observa que se obtiene una mejor remoción y menor extracción de DBT cuando el catalizador es calcinado.



**Figura 3.39** Perfil de extracción y remoción de DBT en presencia de  $V_2O_5$  calcinado (V500-4) y sin calcinar (V) con exceso de agente oxidante ( $O/S=60.42$ ).

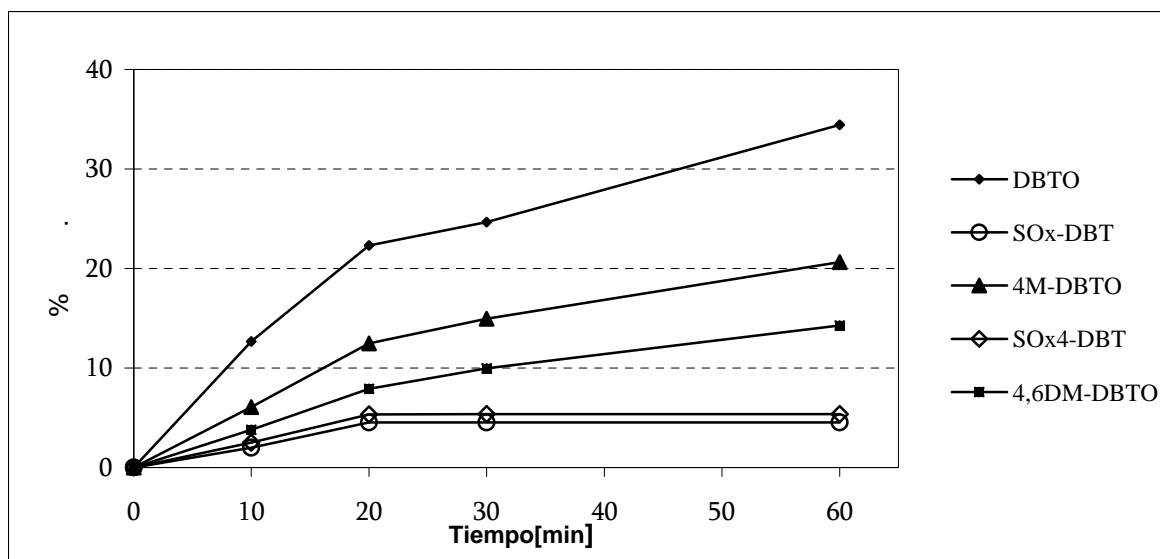
**b) Evaluación catalítica en presencia de V y V500-21 con una relación  $O/S=8.86$**

En las Figuras 3.40 y 3.41 se muestran los perfiles de producción de sulfonas, también puede observarse la presencia de sulfóxidos correspondientes a la oxidación de compuestos tiofénicos presentes en la mezcla reactiva (MR2) en presencia de V y V500-21. En la Figura 3.40 pueden observarse los valores máximos alcanzados corresponden a DBTO con un valor de 22.17% de conversión, a un tiempo de 60 minutos, posteriormente la 4M-DBTO y finalmente la 4,6DM-DBTO en presencia de V y una relación  $O/S$  de 8.86, además de la presencia de sulfóxidos los cuales no se presentan en el análisis de componentes de otros catalizadores.



**Figura 3.40** Perfil de producción de sulfonas y sulfóxidos en presencia de V y O/S=8.86

Comparando los valores de producción de sulfonas en presencia de V con la prueba realizada en presencia de V500-21 (Figura 3.41) y trabajando bajo las mismas condiciones es notable el aumento de la producción de sulfonas debida a la calcinación, ya que el rendimiento máximo es de 34.5% a un tiempo de reacción de 60 minutos, también es notable la ausencia de uno de los sulfóxidos. El orden de reactividad de los compuestos tiofénicos en presencia de V500-21 es la misma que se presenta en pruebas anteriores, esto es: DBT>4M-DBT>4,6DM-DBT

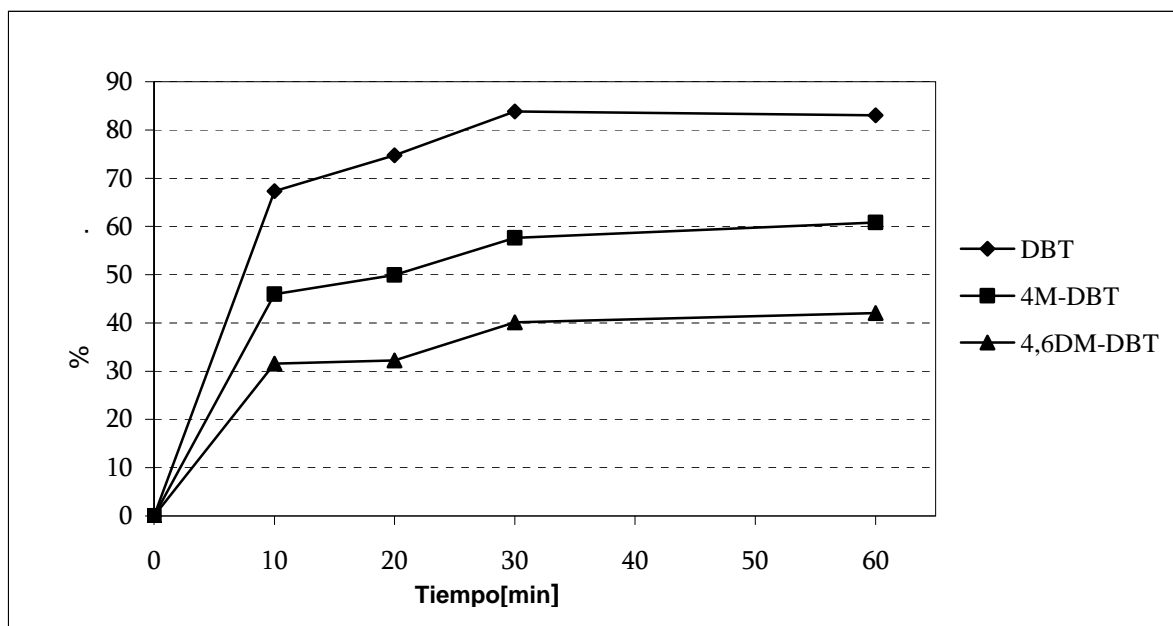


**Figura 3.41** Perfil de producción de sulfonas y sulfóxidos en presencia de V500-21

Con estas pruebas se demuestra que la presencia de agente oxidante en exceso no es favorable a la producción de sulfonas y que la calcinación del catalizador mejora sus propiedades catalíticas en el sistema, además de que el tiempo de calcinación en exceso no aporta beneficios a la actividad del catalizador de manera significativa.

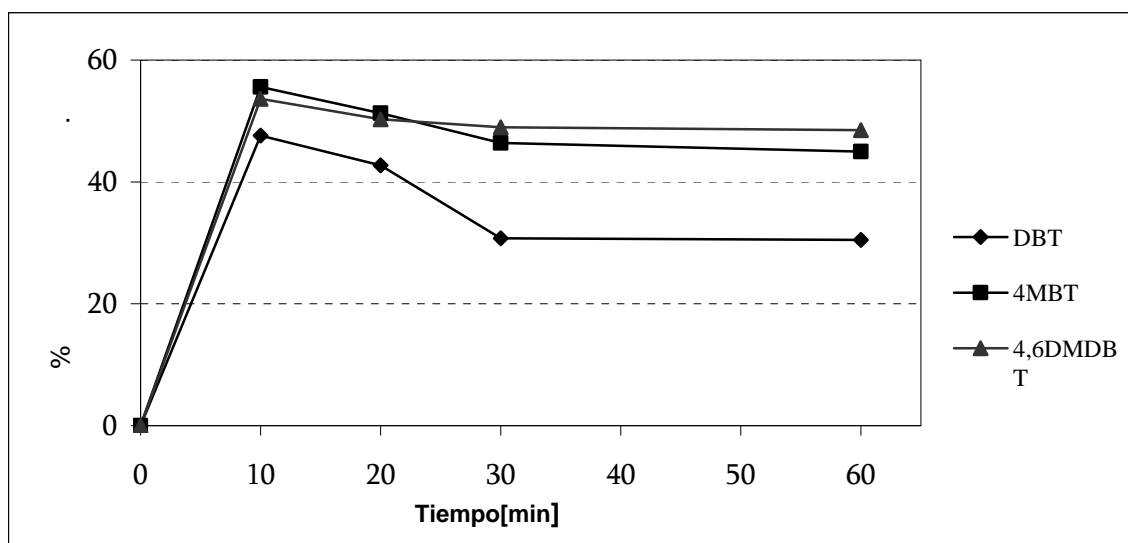
En las siguientes figuras se muestra los perfiles típicos de remoción y extracción de compuestos dibenzotiofenicos presentes en el sistema, solo son mostrados los perfiles correspondientes al sistema en presencia de V500-21 como ejemplo, para tener una referencia del comportamiento del sistema en cuanto a estos dos procesos de manera gráfica, las siguientes pruebas catalíticas presentan comportamientos similares a éste, por lo que sólo se presentan los resultados de rendimiento, que muestran la actividad del catalizador.

La Figura 3.42 muestra el perfil de remoción de compuestos tiofénicos en presencia de V500-21 con una relación O/S de 8.86, en esta se observa que los compuestos tiofénicos son removidos de la fase orgánica alcanzado como máximo hasta del 83% del DBT, 61% del 4M-DBT y 42% del 4,6DM-DBT en 60 minutos.



**Figura 3.42** Perfil comparativo de remoción de DBT, 4M-DBT y 4,6DM-DBT en presencia de V500-21 y S/O = 8.86

En la Figura 3.43 se muestra la proporción de compuestos tiofénicos que fueron extraídos a la fase disolvente durante la reacción en presencia de V500-21 con una relación O/S de 8.86, en esta se observa que el proceso de extracción es máximo durante los primeros 10 minutos para todos los compuestos tiofenicos, finalmente se observa una disminución en la concentración de estos debido a la oxidación de los mismos durante la reacción.



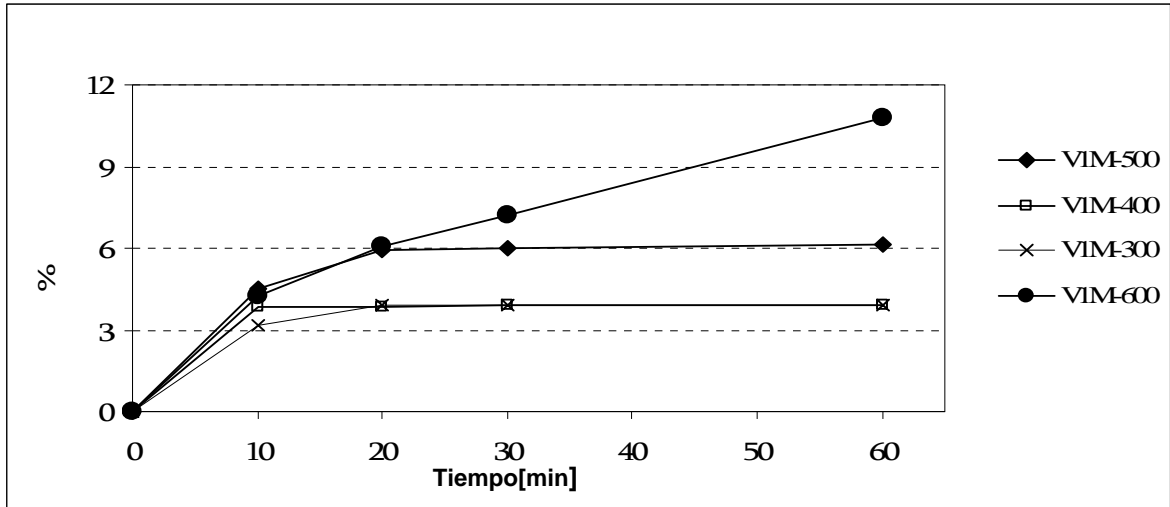
**Figura 3.43** Perfil comparativo de extracción de DBT, 4M-DBT y 4,6DM-DBT en presencia de V500-21 y S/O = 8.86

### 3.2.2 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VM

En la Figura 3.44 se muestra el perfil de producción de sulfonas (DBTO), utilizando  $H_2O_2$  como agente oxidante, en la que se observa que la actividad catalítica máxima es obtenida es en presencia del catalizador calcinado a  $600^\circ C$  donde el rendimiento es de 10.8% que se presenta a los 60 minutos de reacción.

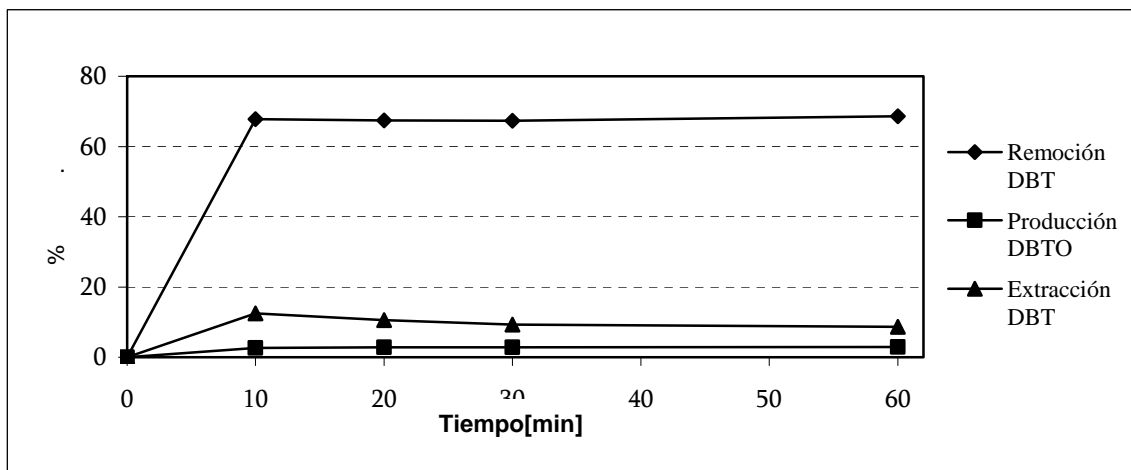
El resto de las pruebas realizadas en presencia de catalizadores calcinados a temperaturas menores, presentan bajos rendimientos como consecuencia de un exceso de agente oxidante y el efecto de la temperatura de calcinación. La relación O/S utilizada para las pruebas de esta serie fue de 14.76.

Respecto a los valores de remoción, estos varían en un intervalo de 50 a 60% y de 6 a 15% para extracción de los compuestos benzotiofénicos.



**Figura 3.44** Perfil comparativo de producción de sulfonas en presencia de catalizadores de la serie VM.

Se realizó la prueba de ODS con TBHP como agente oxidante, en presencia de V1M-600 debido a que fue el catalizador con el que se obtuvo mayor rendimiento en la prueba anterior, con una relación O/S igual a 14.76. La Figura 3.45 muestra el comportamiento del sistema, en el que se observa un baja producción de sulfonas donde el máximo rendimiento es de 2.94% en un tiempo de 60 minutos. En cuanto a extracción y remoción, los valores de estos no tienden a cambiar respecto a los de la prueba donde se utilizo  $H_2O_2$  como agente oxidante. El TBHP resulta ser agente oxidante que no favorece la oxidación de los compuestos tiofénicos.



**Figura 3.45** Perfiles de producción, extracción y remoción en presencia de VM1-600 con TBHP como agente oxidante.

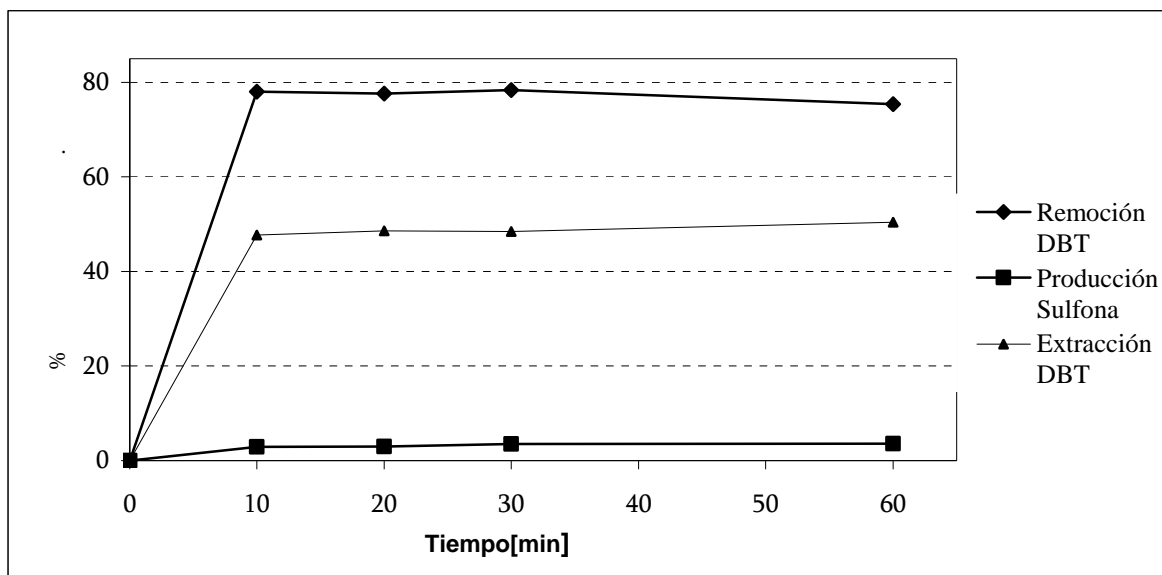


### 3.2.3 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VT

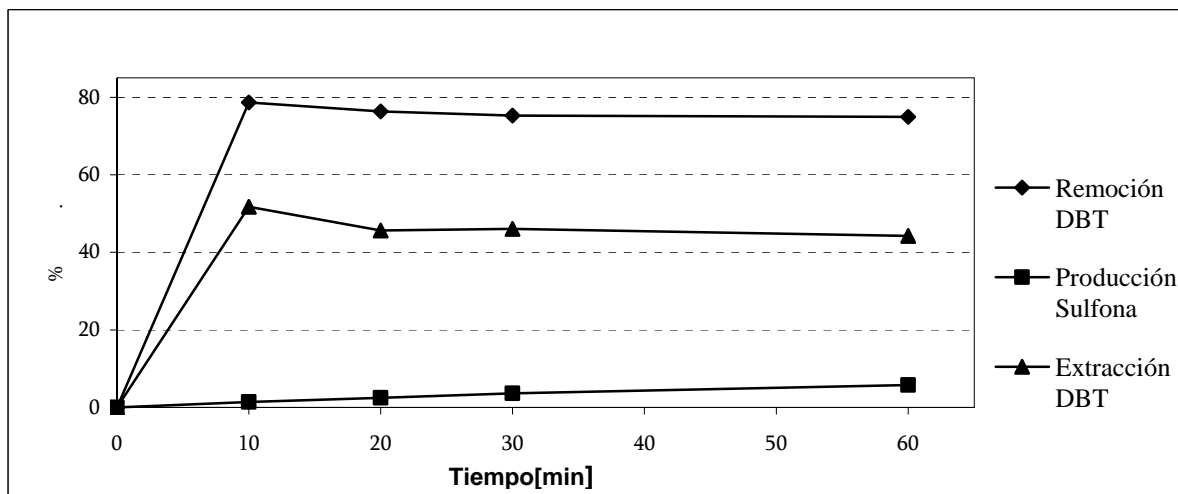
De las pruebas anteriores se obtienen que la oxidación con exceso de agente oxidante propicia un bajo rendimiento, por lo que para esta serie se seleccionó trabajar con una relación O/S de 2.95. En la Figura 3.46 se resume el comportamiento del sistema en presencia de V1T-A en el cual se obtiene una baja producción de sulfona, a la que corresponde un valor máximo de 3.74 % en un tiempo de reacción de 30 minutos.

Análogamente y bajo las mismas condiciones en el sistema de reacción, en la Figura 3.47 se muestra el comportamiento del sistema reactivo en presencia de V1T-B, donde el rendimiento máximo se encuentra en un tiempo de 60 minutos con un valor de 5.76%.

Aunque los valores de rendimiento son bajos, puede observarse una ligera variación en estos, como influencia del método de síntesis de catalizadores al comparar el tiempo en el que se presenta el máximo rendimiento. La extracción y la remoción en general presentan la misma tendencia.



**Figura 3.46** Perfiles de remoción, extracción y producción en presencia de V1T-A con un valor de O/S = 2.95



**Figura 3.47** Perfiles de remoción, extracción y producción en presencia de V1T-B con un valor de O/S = 2.95

### 3.2.4 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VC-K

Debido a la ausencia de especies cristalinas en los catalizadores de la serie VC se omiten las pruebas de actividad, pasando directamente a la serie VC-K, en la cual los catalizadores fueron calcinados y consecuentemente presentan especies cristalinas. Se realizaron pruebas de actividad usando 2 agentes oxidantes con el objetivo de comparar el efecto de ellos sobre el rendimiento. Se uso peróxido de hidrógeno en pruebas con cada uno de los catalizadores de esta serie y terbutil hidroperóxido para 3 catalizadores; V2PK, V3PK-C y V3PK.

#### 3.2.4.1 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VC-K en presencia de $H_2O_2$ como agente oxidante

En la Figura 3.48 se muestra la producción de sulfonas producidas por la oxidación de DBT, en ella puede observarse que la máxima oxidación de DBT se da en presencia de V3K con un rendimiento de 69.3%. En las Figuras 3.49 y 3.50 se presenta la oxidación de 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

V3PK-C es el segundo catalizador que tiene mayor actividad, seguido de V2PK, el comportamiento de los catalizadores restantes muestra que su actividad es mayor para ciertos compuestos tiofénicos que para otros como lo es el caso de V2PK-C, V3PK, V2K, V1K para finalmente encontrar que el catalizador con menor actividad es

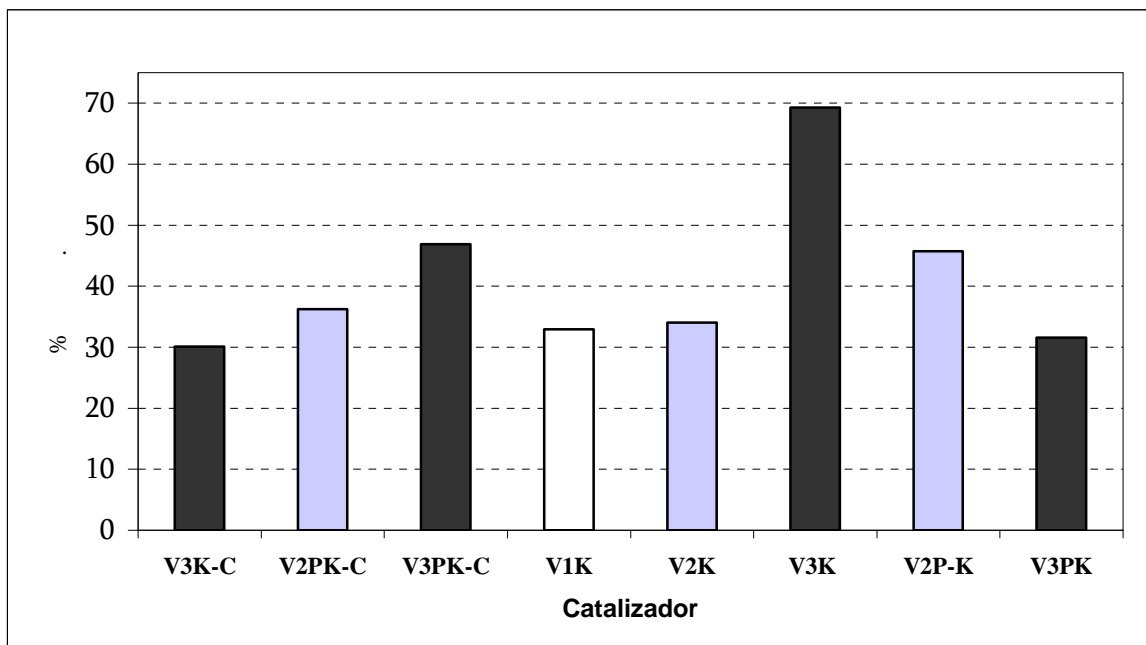


V3K-C, el comportamiento de este último muestra que si existe efecto de los contaminantes.

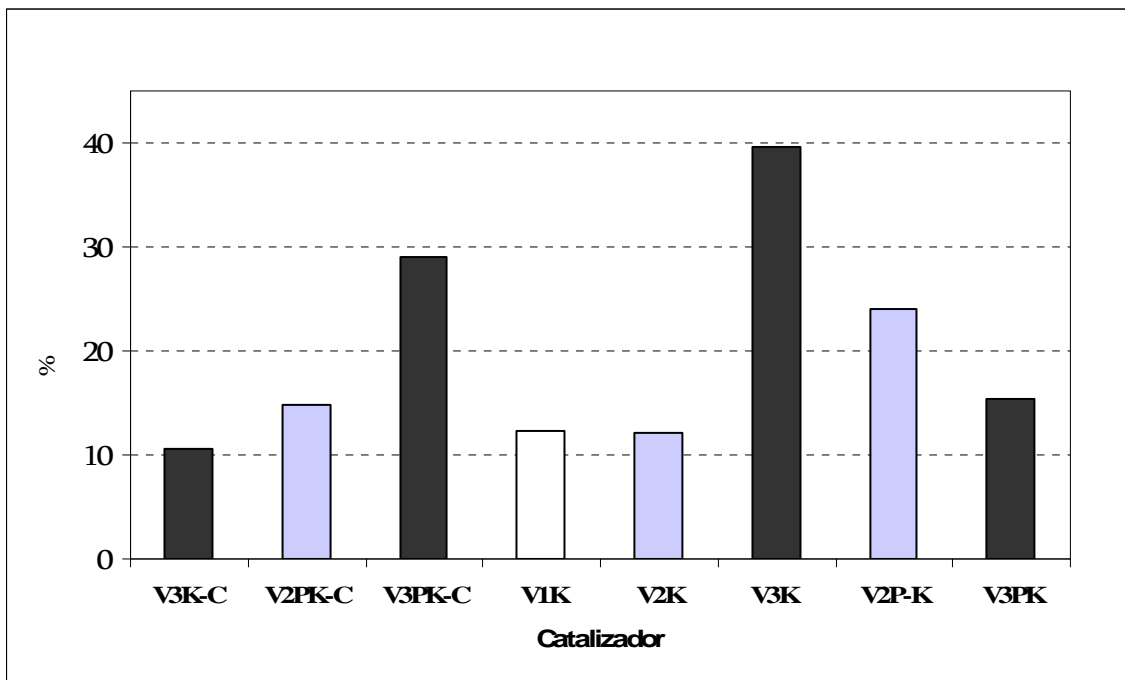
En las Figuras 3.49 y 3.50 se puede apreciar un cambio en el orden para algunos de los catalizadores. Simplificando el orden de actividad, respecto a los compuestos tiofénicos se muestra en la tabla 3.11

**Tabla 3.11** Orden de actividad de los catalizadores de la serie VC-K respecto a la oxidación de DBT, 4M-DBT y 4,6DM-DBT

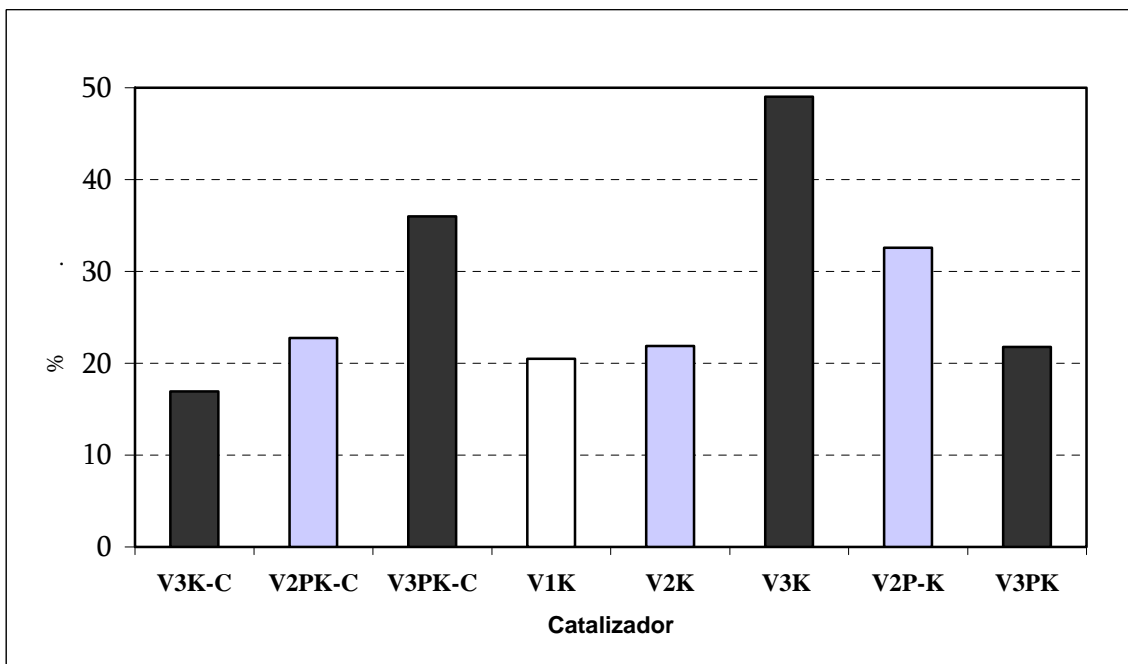
Sulfonas	Orden de actividad
DBTO	V3K > V3PK-C > V2PK > V2PK-C > V2K > V1K > V3PK > V3K-C
4M-DBT	V3K > V3PK-C > V2PK > V3PK > V2PK-C > V1K > V2K > V3K-C
4,6DM-DBT	V3K > V3PK-C > V2PK > V2PK-C > V2K > V3PK > V1K > V3K-C



**Figura 3.48** Producción de sulfonas (DBTO) en presencia de la serie de catalizadores VC-K con O/S = 8.86



**Figura 3.49** Producción de sulfonas (4-MDBTO) en presencia de la serie de catalizadores VC-K con un O/S = 8.86



**Figura 3.50** Producción de sulfonas (4,6-DMDBTO) en presencia de la serie de catalizadores VC-K con un O/S = 8.86



Respecto a la remoción y extracción de los compuestos tiofénicos se obtuvieron variaciones, debido a la diversidad de métodos de síntesis y composiciones, los que a su vez proveen de propiedades diferentes a dichos catalizadores.

En las tablas 3.12 y 3.13 se muestran los resultados de extracción y remoción máximos indicando el tiempo en el que se presentan. Los perfiles de remoción y extracción presentan la misma tendencia de comportamiento que en pruebas anteriores, por lo que solo se muestra la información resumida en las tablas 3.10 y 3.11.

**Tabla 3.12** Extracción máxima obtenida de compuestos tiofénicos para catalizadores de la serie VC-K

Extracción máxima				
Catalizador	Tiempo[min]	%		
		DBT	4M-DBT	4,6DM-DBT
V3K-C	10	57.18	67.43	68.45
V2PK-C	10	60.04	73.63	81.78
V3PK-C	20	72.9	77.98	81.33
V1K	10	54.98	65.82	71.89
V2K	10	55.79	70.6	81.43
V3K	20	83.42	92.87	93.03
V2PK	10	39.83	55.37	66.4
V3PK	10	61.95	72.07	78.87

**Tabla 3.13** Remoción máxima obtenida de compuestos tiofénicos para catalizadores de la serie VC-K

Remoción máxima				
Catalizador	Tiempo[min]	%		
		DBT	4M-DBT	4,6DM-DBT
V3K-C	30	85.54	62.63	47.18
V2PK-C	10	46.80	35.60	23.58
V3PK-C	20	48.22	37.72	26.5
V1K	10	50.25	40.43	29.49
V2K	10	47.01	35.56	23.07
V3K	20	45.30	32.13	20.45
V2PK	20	48.19	36.12	23.92
V3PK	10	48.33	99.99	25.98



### 3.2.4.2 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VC-K en presencia de TBHP como agente oxidante

En la tabla 3.14 se resume el rendimiento obtenido, de las pruebas realizadas con los tres catalizadores seleccionados, se muestran los valores máximos de producción de sulfonas y la relación O/S con la que se trabajó.

Puede observarse que al igual que en anteriores pruebas, el exceso de agente oxidante es desfavorable para la reacción como es el caso en el que se usó V3PK-C donde la relación O/S es de 22.15. El catalizador con el que se obtiene mejor rendimiento es V2PK a pesar de tener menor cantidad de vanadio, este caso es donde se muestra el papel que juega la óptima relación O/S.

En general los rendimientos en presencia de TBHP son bajos, la diferencia que existe entre una y otra prueba es mínima, por lo que no se considera necesaria la realización de posteriores pruebas en presencia de este oxidante.

**Tabla 3.14** Producción máxima de sulfonas

Catalizador	O/S	Rendimiento %		
		DBTO	4-DBTO	4,6-DBTO
V3PK	3.16	4.22	3.05	2.73
V3PK-C	22.15	5.7	7.09	6.17
V2PK	6.33	6.25	5.22	7.16

En lo que respecta a remoción, los valores máximos resultantes se presentan en los primeros 10 minutos de reacción, estos son mostrados en la tabla 3.15 que en promedio, un 50% de los compuestos azufrados son removidos del diesel, siendo estos valores bajos comparados con otros catalizadores.

**Tabla 3.15** Remoción máxima de compuestos azufrados

Catalizador	Remoción %		
	DBTO	4-DBTO	4,6-DBTO
V3PK	46.86	35.64	25.11
V3PK-C	53.71	44.55	32.63
V2PK	53.67	44.51	33.73



La extracción de compuestos azufrados en presencia de TBHP es alta, aunque no hay diferencias marcadas. En presencia de V3PK la extracción es mayor y menor en presencia de V3PK-C, los valores correspondientes a extracción son mostrados en la tabla 3.16

**Tabla 3.146** Extracción máxima de compuestos azufrados

Catalizador	Extracción %		
	DBTO	4-DBTO	4,6-DBTO
V3PK	84.28	75.6	80.21
V3PK-C	75.18	70.23	68.92
V2PK	76.18	73.23	74.49

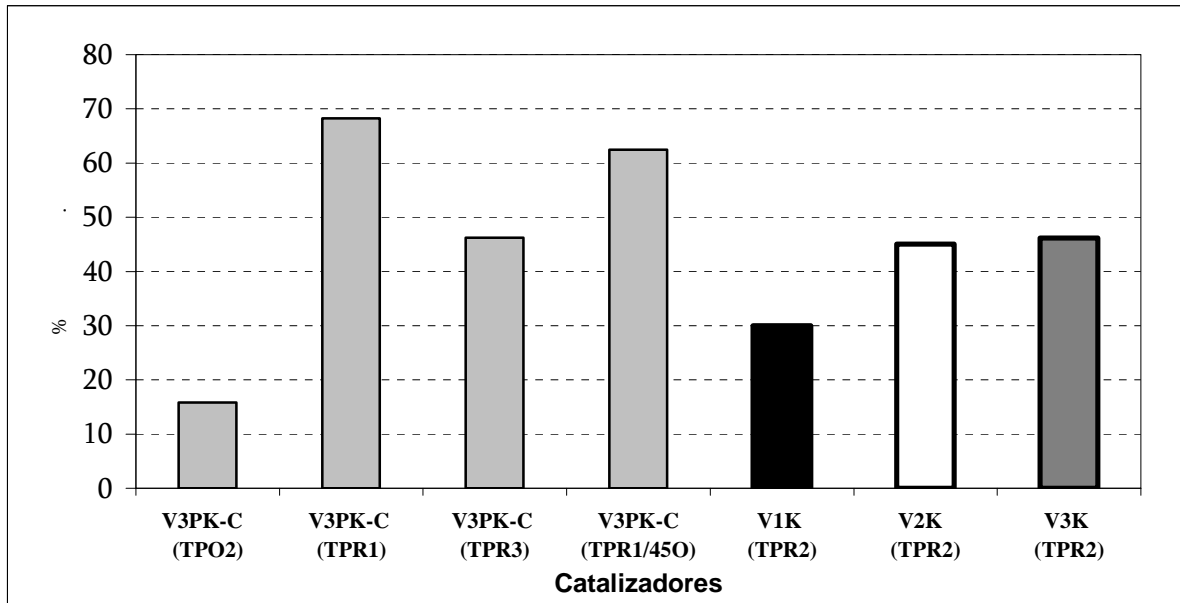
### 3.2.5 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores VCK-TP

En la Figura 3.51 se muestra la producción de sulfonas correspondientes a la oxidación de DBT en presencia de catalizadores de la serie VCK-TP, es decir de los catalizadores sintetizados por el método del citrato que se sometieron a tratamiento térmico (ciclos redox). En ésta figura se observa que el mejor catalizador es V3PK-C (TPR1), obteniéndose una producción de 68.25%. Al aplicarle el ciclo 3 de reducción [V3PK-C (TPR3)] la producción baja a 46.21% y es similar a los valores correspondientes para catalizadores con menos contenido de vanadio, los cuales varía en un intervalo de 45 a 46 %. Cuando éste catalizador (V3PK-C) es sometido a 2 ciclos de oxidación [V3PK-C (TPO2)] es notable que la producción es menor (15.81%) a los catalizadores reducidos. Aún menor que V1K (TPR2) con una conversión del 29.97%.

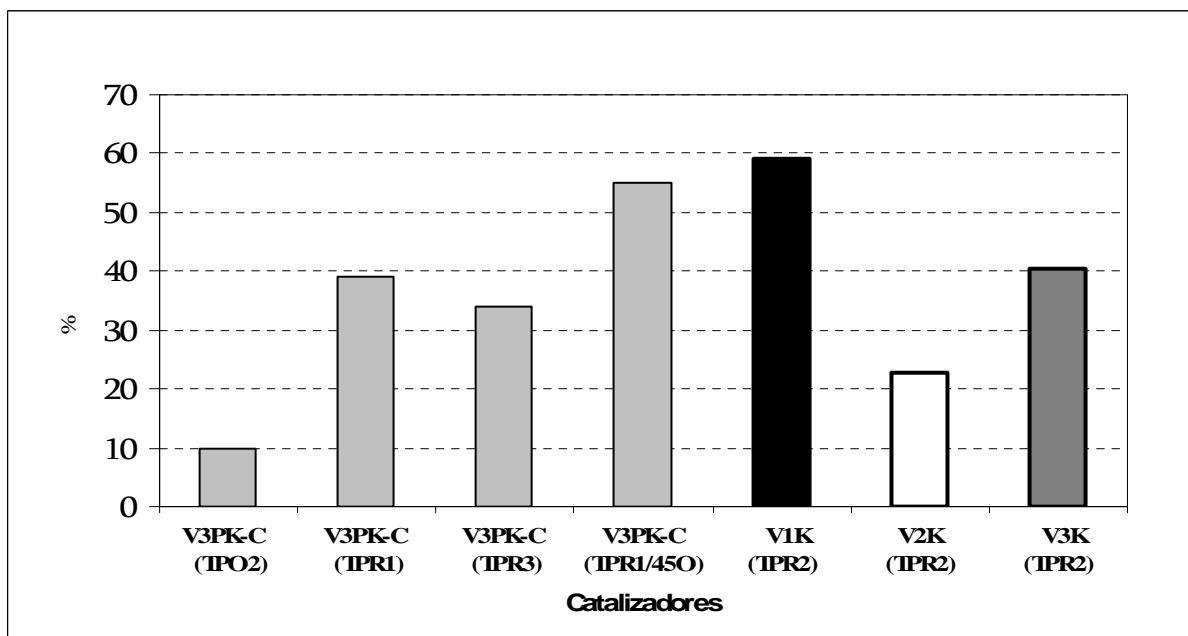
Con respecto a 4-MDBT, se observa que V1K presenta un comportamiento selectivo a este, ya que la producción de su sulfona (4M-DBTO) es máxima en presencia de V1K, cambiando drásticamente respecto a DBT. Los catalizadores que presentan un comportamiento constante son V3PK-C (TPO2), el cual en todos los casos con el que se obtienen los menores rendimientos, y V3PK-C reducido a 450°C con el que



no se presentan los máximos rendimientos, pero es constante para los tres compuestos tiofénicos. Este comportamiento es mostrado en las Figuras 3.52 y 3.53

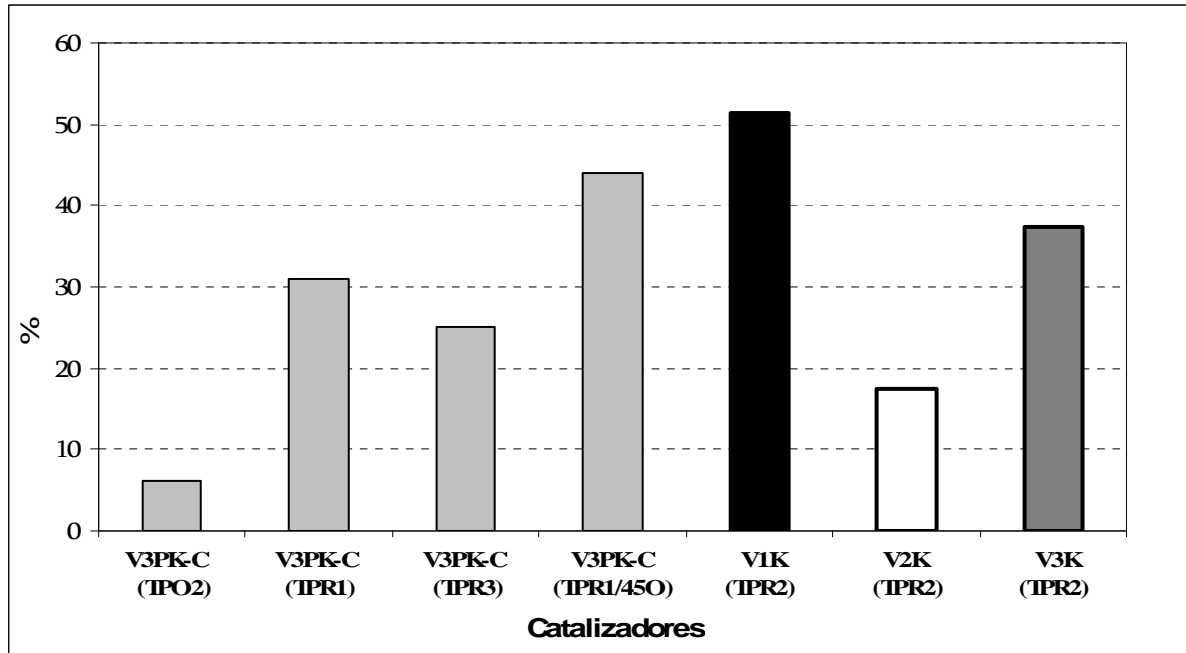


**Figura 3.51** Producción de sulfonas (DBTO) en presencia de la serie de catalizadores VCK-TP con una relación O/S = 8.86



**Figura 3.52** Producción de sulfonas (4-MDBTO) en presencia de la serie de catalizadores VCK-T con una relación O/S = 8.86





**Figura 3.53** Producción de sulfonas (4,6-DMDBTO) en presencia de la serie de catalizadores VCK-T con una relación O/S = 8.86

En general puede observarse que en cada prueba la actividad del catalizador reducido aumenta respecto al catalizador sin tratamiento térmico. También es claro que la actividad de un catalizador reoxidado, resulta ser radicalmente mas baja. Un ejemplo representativo del efecto del tratamiento térmico sobre la actividad del catalizador se muestra en la tabla 3.17, donde a las mismas condiciones se compara V30P sin tratamiento térmico contra el catalizador reducido (TPR3), o contra el catalizador oxidado (TPO2). Donde es notorio el efecto del tratamiento, incrementándose la producción de DBTO hasta en 3 veces a los 60 minutos de reacción, pero a tiempos menores el efecto es más evidente para el catalizador reducido.



**Tabla 3.17** Efecto del tratamiento térmico sobre la producción de DBTO, con un catalizador con 30% de vanadio soportado en magnesia (periclasa)

Tiempo [min]	V30PC(TPO2)	V30PK-C(TPR3)	V30PK-C
0	0.00	0.00	0.00
10	4.07	40.20	6.39
20	5.49	42.05	19.82
30	6.70	45.89	21.69
60	15.81	46.21	46.87

El comportamiento de los sistemas para los diferentes catalizadores respecto a la extracción y remoción de compuestos tiofénicos resultan ser similares a los anteriores (por ejemplo, ver Figuras 3.42 y 3.43) por lo que éstas ya no se presentan.

### 3.2.6 Comparación de la rapidez de reacción

La Figura 3.54 muestra la rapidez de oxidación de DBT a su respectiva sulfona en presencia de diferentes catalizadores de vanadio ya antes especificadas sus condiciones. Con V500-21 la conversión a sulfonas se alcanza aproximadamente en 15 minutos, la oxidación total no se observa en la gráfica debido a que el tiempo de muestreo se efectuó hasta los 60 minutos de reacción. El comportamiento para V500-21 y V\* el comportamiento es similar observando que presentan una rapidez de reacción inferior a la de V500-4, la oxidación se lleva a cabo en los primeros 25 minutos de reacción. Para el caso del catalizador V, la velocidad de reacción es extremadamente baja.

En la figura 3.55 se muestra el comportamiento de la serie de catalizadores VT, donde se observa que el sistema en presencia del catalizador V1T-A presenta una mayor velocidad de de reacción, ya que en los primeros 15 minutos de reacción se lleva a cabo la oxidación de DBT. En presencia de V1T-B en el sistema, la velocidad de reacción en baja.

La velocidad de reacción en los sistemas en presencia de catalizadores de la serie VM se ve afectada por la temperatura de calcinación como se muestra en l grafica



3.56 ya que mayor temperatura de calcinación, mayor es la velocidad de reacción en los sistemas de reacción.

Finalmente los sistemas que presentan mayor velocidad de reacción, son los que tienen presencia de catalizadores de la serie VC-K. Siendo los mas representativos; V3PK-C y V2P-K con los que la oxidación se lleva a cabo en 15 minutos. Posteriormente con el resto de los catalizadores se presentan velocidades menores, como se muestra en la Figura 3.57.

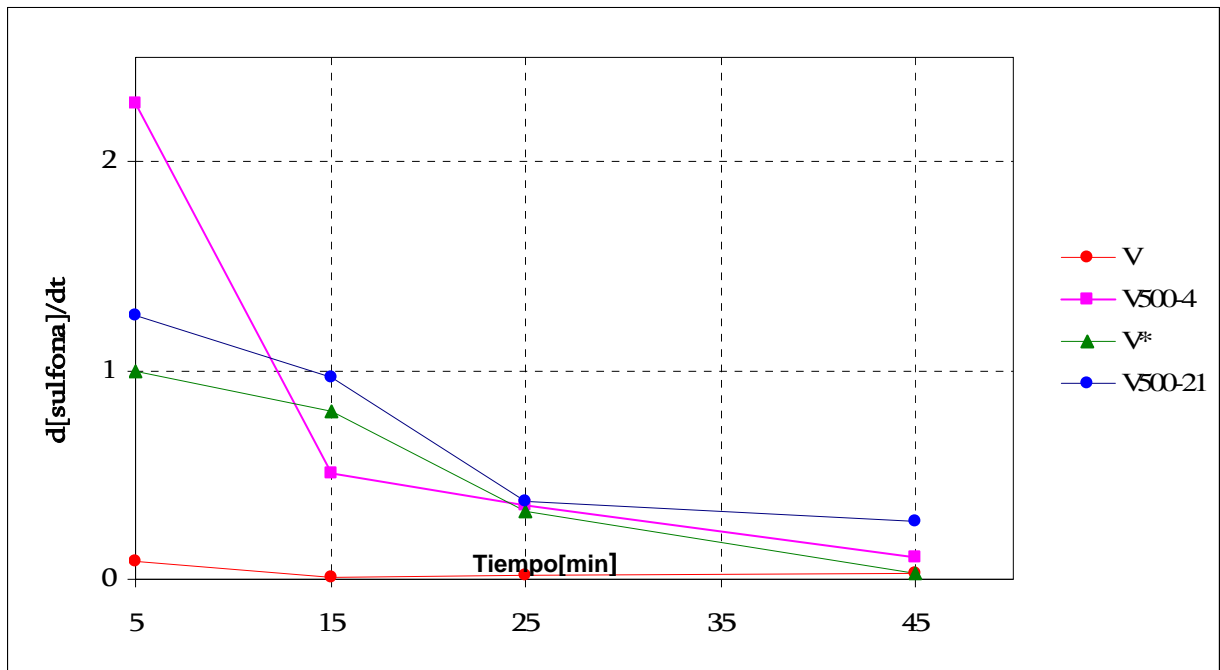


Figura 3.54 Rapidez de reacción de catalizadores de la serie V

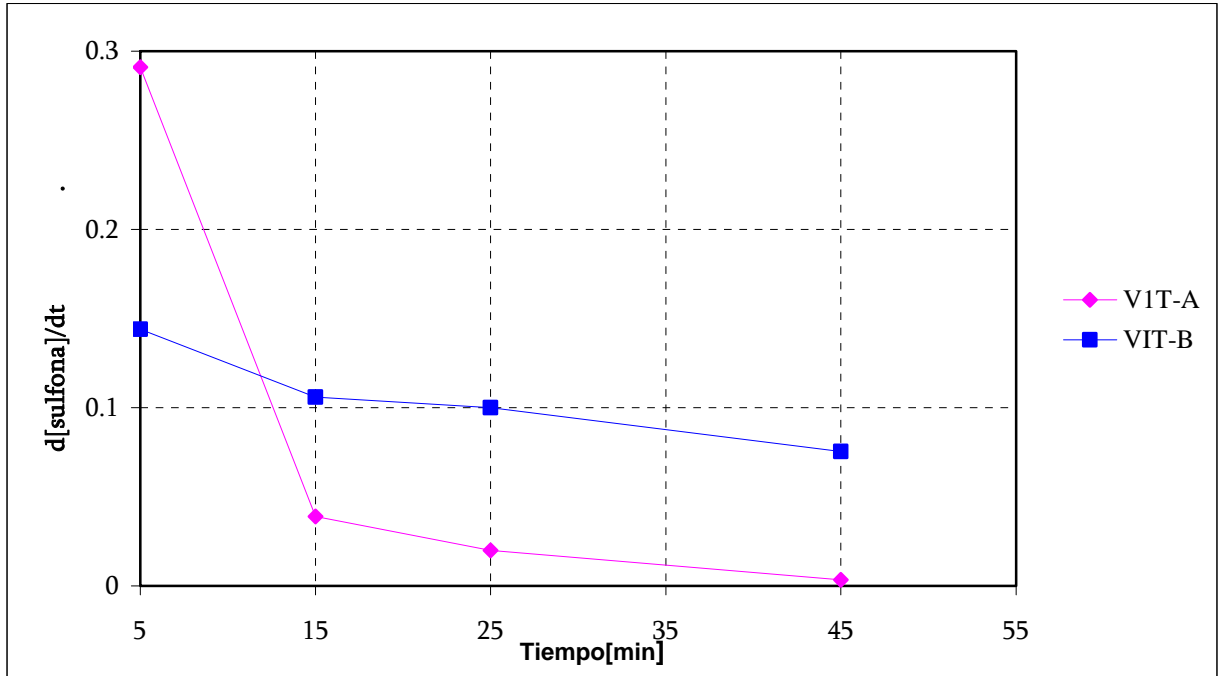


Figura 3.55 Rapidez de reacción de catalizadores de la serie VT

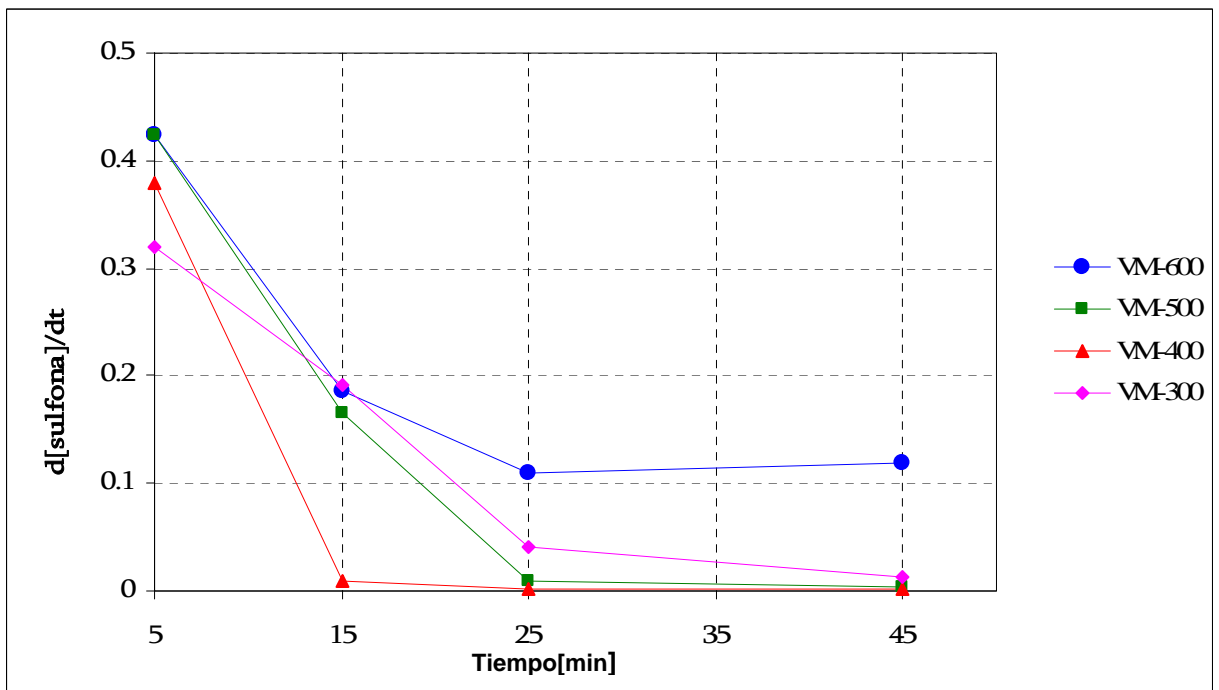


Figura 3.56 Rapidez de reacción de catalizadores de la serie VM

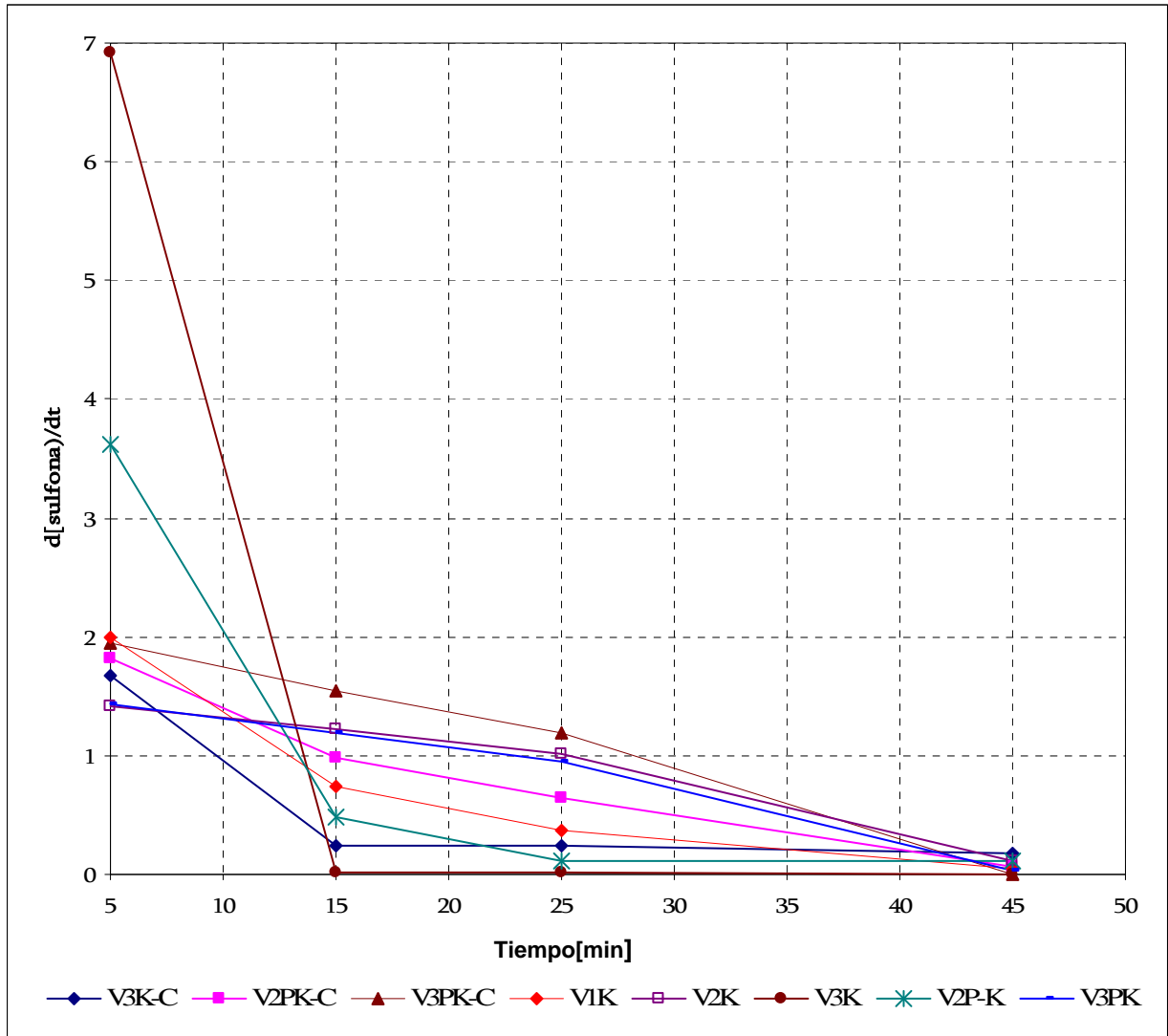
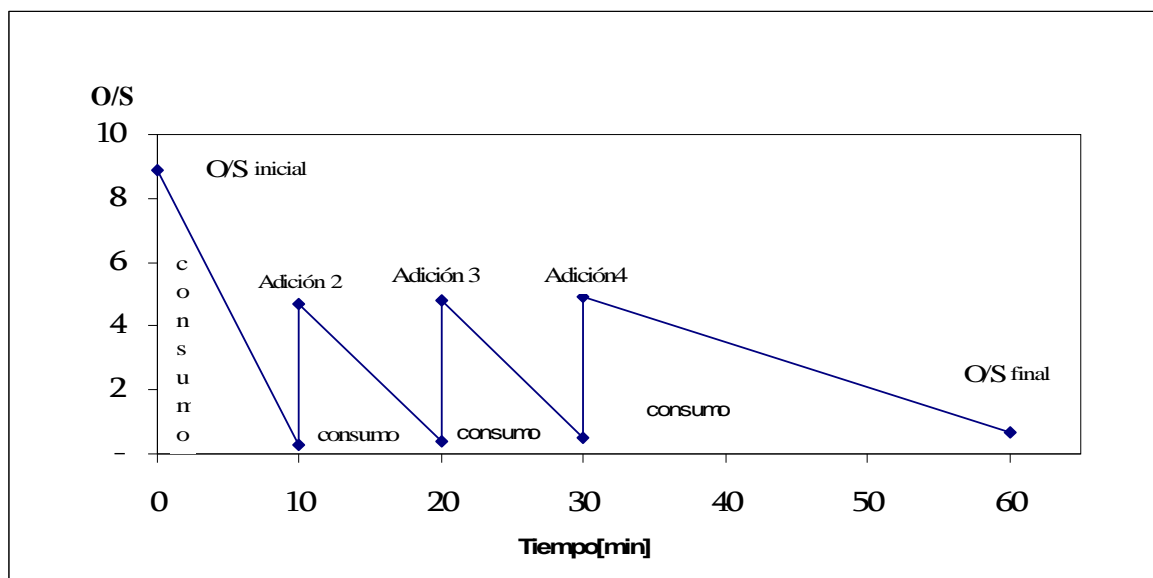


Figura 3.57 Rapidez de reacción de catalizadores de la serie VC-K

### 3.2.7 Consumo de agente oxidante (relación O/S)

Una de las variables de suma importancia, por el efecto que causa en los resultados de producción de sulfonas es el agente oxidante presente en el sistema, ya que como anteriormente se mencionó; la presencia de este en exceso durante la reacción de oxidación produce a su vez agua, la cual inhibe la reacción, motivo por el cuál se realizan varias pruebas con diferentes relaciones O/S, que es la forma de cuantificar el volumen de agente oxidante.

En la Figura 3.58 se muestra de manera general el comportamiento de los sistemas estudiados, donde inicialmente se hace una adición de agente oxidante, lo que da una relación O/S inicial, como consecuencia del avance de la reacción, existe consumo de agente oxidante el cuál esta representado por las líneas cuya pendiente es negativa, posteriormente se realizan adiciones sucesivas a tiempos determinados (10, 20 y 30 minutos) del agente oxidante, cuyo volumen es de la mitad del inicialmente adicionado para evitar el exceso de este. Al final de la reacción (60 minutos) se obtiene la relación O/S final.



**Figura 3.58** Perfil general de consumo de agente oxidante de un sistema de ODS, expresado como la relación O/S.

En la siguiente serie de tablas se muestran las relaciones O/S utilizadas en las pruebas de actividad con las distintas series de catalizadores.

En la tabla 3.18 se muestra la relación O/S inicial y final para la serie de catalizadores V, donde es claramente visible que existe un exceso de agente oxidante en las pruebas en presencia de V500-4 y V, aun así en presencia del catalizador calcinado hay un mayor consumo de  $H_2O_2$  ya que al final dicha relación decrece en comparación con la prueba en la que se uso V. Cuando la relación O/S inicial es menor no existe diferencia en O/S final y el  $H_2O_2$  es consumido casi en su totalidad.

**Tabla 3.18** Relación O/S inicial y final en presencia de catalizadores de la serie V

Prueba	O/S inicial	O/S final
V500-4	60.42	18.13
V	60.42	48.34
V500.21	5.90	0.01
V	5.90	0.01

En la tabla 3.19 se muestra la relación O/S inicial y final para la serie de catalizadores VM, donde existe un exceso apreciable de agente oxidante. Se presencia un incremento en el valor de O/S debido a las adiciones sucesivas del oxidante, y que no se da tiempo para que este termine de consumirse. En ninguno de los casos se presenta una disminución por debajo del valor inicial, aunque en el caso donde se utiliza V1M-600 se presenta el mínimo valor de O/S, lo que indica que en presencia de este catalizador la oxidación de los compuestos tiofenicos es mayor comparada con el resto.

**Tabla 3.19** Relación O/S inicial y final, en presencia de catalizadores de la serie VM

Prueba	O/S inicial	O/S final
V1M-300	14.76	94.49
V1M-400	14.76	87.11
V1M-500	14.76	84.15
V1M-600	14.76	78.25

En la tabla 3.20 se muestra la relación O/S correspondiente a las pruebas de ODS en presencia de catalizadores de la serie VT. En esta se observa que el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue mayor en el caso donde se utilizo V1T-B, como consecuencia la relación O/S en menor comparada con la de V1T-A.

**Tabla 3.20** Relación O/S inicial y final del sistema en presencia de catalizadores de la serie VT

Prueba	O/S inicial	O/S final
V1T-A	5.90	0.17
V1T-B	5.90	0.12



En la tabla 3.21 se muestra la relación O/S correspondiente a las pruebas de ODS en presencia de catalizadores de la serie VC-K, en esta se observa que en general es casi totalmente consumido el agente oxidante ( $H_2O_2$ ) en presencia de los catalizadores de esta serie, aun así existen pequeñas diferencias entre uno y otro. En el caso de V1K se obtiene el mayor consumo contrariamente con el comportamiento de V3K-C, que resulta ser el catalizador con el cual se obtiene el menor consumo de agente oxidante.

Observando el efecto del tratamiento térmico aplicado a catalizadores de la serie VC-K sobre el consumo de agente oxidante, puede verse que el consumo de agente oxidante es menor en presencia de los catalizadores sometidos al tratamiento, aunque en comparación con otros catalizadores puede decirse que los valores no son significativamente diferentes, esto se refleja en los valores de O/S de catalizadores de la tabla 3.21 y 3.22

En el caso de V1K y V1K(TPR2) el consumo de  $H_2O_2$  es mayor para V1K con una diferencia de 0.26, análogamente para V2K y V2K(TPR2) donde la diferencia es de 0.29, para V3K y V3K(TPR2) es de 0.41 y finalmente para las pruebas en presencia de V3PK-C comparadas con V3PK-C(TPO2), V3PK-C(TPR1), V3PK-C(TPR3) y V3PK-C(TPR1/450°C) se obtienen diferencias variables que se encuentran en un intervalo de [ 0.11-0.27]

**Tabla 3.21** Relación O/S inicial y final del sistema en presencia de catalizadores de la serie de VC-K

Prueba	O/S inicial	O/S final
V3K-C	8.86	0.65
V2PK-C	8.86	0.29
V3PK-C	8.86	0.38
V1K	8.86	0.20
V2K	8.86	0.41
V3K	8.86	0.45
V2PK	8.86	0.38
V3PK	8.86	0.42



**Tabla 3.22** Relación O/S inicial y final en presencia de catalizadores de la serie VCK-TP

<b>Prueba</b>	<b>O/S inicial</b>	<b>O/S final</b>
V3PK-C(TPO2)	8.86	0.63
V3PK-C(TPR1)	8.86	0.53
V3PK-C(TPR3)	8.86	0.65
V3PK-C (TPR1/450°C)	8.86	0.49
V1K(TPR2)	8.86	0.46
V2K(TPR2)	8.86	0.70
V3K(TPR2)	8.86	0.86



## DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES

Los resultados de las pruebas típicas de ODS muestran el efecto y la importancia de la selección del método de síntesis y del contenido de la fase activa en los materiales. Mediante este estudio se determinó que el método de síntesis con el que se obtienen mejores propiedades catalíticas es el método del citrato y la mejor composición es del 30% de vanadio contenido en el catalizador, ya que con dicho método se obtuvieron materiales con actividad catalítica mucho mayor si esta es comparada con la de materiales sintetizados por otros métodos. El método del citrato promueve la formación de especies activas como lo son los ortovanadatos de magnesio ( $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ ) dispersos en el soporte.

La selección del agente oxidante y el catalizador son aspectos determinantes en el proceso de extracción y oxidación, ya que son los encargados de formar las especies oxidantes que reaccionarán con los compuestos organoazufrados en la fase disolvente, una vez que éstos han sido extraídos del combustible. De acuerdo con Struckul (1992), los peróxidos pueden ser “activados” por óxidos de metales de transición, para formar estas especies oxidantes. Arends y col. (2001), reportan la formación de especies del tipo oxometálico ó peroxometálico cuando se utiliza vanadio como catalizador, siendo la ruta peroxometálica la más común en oxidaciones de heteroátomos. Este tipo de complejos oxidantes no involucran un cambio en el estado de oxidación del metal o catalizador, sino consisten en la coordinación del metal con el peróxido para disminuir la densidad electrónica del enlace O–O haciéndolos más susceptibles al ataque nucleofílico de los compuestos organoazufrados (Masters, 1981). En este contexto, se puede inferir que existen diferentes rutas de descomposición de los peróxidos, entre las que se pueden destacar la descomposición catalítica y la descomposición térmica. Ésta última no es útil en este proceso, dado que experiencias de reacción sin catalizador muestran que no se obtiene apreciablemente producción de sulfonas (Becerra y col. 2005). En condiciones similares, Hulea y col. (2001) estudiaron la oxidación de organoazufrados en presencia de silicalitas de titanio, obteniendo alta selectividad hacia sulfonas con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En este caso la descomposición del oxidante se favorece apreciablemente por la presencia del catalizador y la actividad depende también de



otros factores como: el tipo de catalizador, la naturaleza del sustrato y del disolvente.

El agente oxidante se encuentra preponderantemente en la fase polar, como fue constatado por yodometría. Por esta razón, se considera que su descomposición se lleva a cabo en la fase disolvente donde se encuentran presentes los DBTs que han sido extraídos. Pero la reactividad global del proceso no depende sólo de la presencia de las especies oxidantes, sino de las diferentes etapas involucradas: 1) la remoción o extracción de DBTs del combustible al disolvente, dependiendo de la partición del compuesto organoazufrado en ambas fases, 2) la formación de especies oxidantes por el catalizador, y 3) el ataque nucleofílico de los DBTs a las especies oxidantes (peróxido coordinado al catalizador) para obtener el oxígeno reactivo y generar la sulfona correspondiente. Por lo que la actividad global del proceso depende de la contribución de cada una de estas etapas, mostrando en algunos casos que la diferencia en la descomposición del oxidante es debida a la rapidez de sólo esta etapa, que puede representar la mayor contribución al proceso global.

El estudio de la desulfuración oxidativa de diesel sintético catalizada por pentóxido de vanadio soportado en magnesia muestra resultados no promisorios si estos se comparan con resultados de procesos de desulfuración oxidativa en presencia de  $V_2O_5$  soportado en otros materiales. No obstante el estudio es digno de continuarse y no se resta importancia a los resultados, ya que son estos la base para el desarrollo de posteriores trabajos de manera tal que se puedan mejorar las propiedades estructurales y catalíticas del material o bien que las propiedades del soporte estudiado sirvan para la incorporación de este a nuevos materiales que complementen las deficiencias halladas en el material estudiado en el presente trabajo.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Gervasini, P. Carniti, J. Keranen, L. Niinisto and A. Auroux, *Catal. Today* 2004, 96, 187
2. Aida T., Yamamoto D., Iwata M. and Sakata K. "Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel", *Rev. Heteroatom Chem.* 22, 241- 256 (2000).
3. Arends I. W. C. E. and Sheldon R. A. (2001). Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. *Appl, Catal. A: General.* 212, 175-187.
4. B. Simandi, A. Sass-Kiss, B. Czukor, A. Deak, A. Prechl, A. Csordas, J. Sawinsky, *J. Food Eng.* 46 (2000) 183-188.
5. B. C. Gates, H. Topsoe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213
6. Babich I.V. and Moulijn J.A. "Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". *Fuel* 82, 607-631. (2003).
7. Becerra J., Gómez H., Navarro J. y Cedeño L. (2005), Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos. *Revista de la Academia de Catálisis.* 6, 66-67.
8. Bonde S.E., Gore W. and Dolbear G.E. "DMSO extraction of sulfones from selectively oxidized fuels", *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 44 2, 199-201 (1999).
9. C. Song, Ma. X. , *Appl. Catal.* B41 (2003) 207
10. C. Song, *Catal. Today* 2003, 86, 211
11. Cedeño L., Hernández E., Pedraza F. and Murrieta F. "Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst". *Catalysis Today*, vol. 107-108 (2005) 564-569.
12. Cedeño Caero Luis, Martínez Abarca Edgar y Pedraza Archila Francisco. "Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados", *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol.4 (2005) No.3, en prensa.
13. Cedeño C.L., E. Hernández, F. Pedraza y F. Murrieta "Desulfuración oxidativa de diesel sintético con un catalizador de vanadio, *Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 2004, pags. 1518-1525.
14. Collins F.M., Lucy A.R. and Sharp C. "Oxidative desulphurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117, 397-403. (1997).
15. Corma A., Esteve P. and Martinez A. "Solvent effects during the oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide on Ti-Beta catalyst: the influence of the hydrophilicity-hydrophobicity of the zeolite". *J. of Catal.*, 161, 11-19. (1996).
16. Chapados D., Gore W. L., Bonde S.E., Dolbear G., Skov E. "Desulfurization by selective oxidation and extraction of sulfur containing compounds to economically achieve ultra low proposed diesel fuel sulfur requirements", *Annual Meeting NPRA Paper No. AM-00-25* (2000).



17. F. Klose, T. Wolff, H. Lorenz, A. Seidel, Y. Suchorsky, M. Piorkowska and H. Weiss, *J. of Catal.* 2007, 247, 176
18. Funakoshi I. and Aida T. European Patent 0565324A1. (1993), and US Patent 5,753,102. (1998).
19. Gomez B.H. and Cedeño C.L. "Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels" *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. Vol. 3 (2005) A28, [www.bepress.com/ijcre/vol3/A28](http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A28).
20. G. Castorena, C. Suarez, I. Valdez, G. Amador, L. Fernandez, S. Le Borgne, *FEMS Microbiol. Lett.* 215 (2002) 157-161.
21. H. Mei, B.W. Mei, T.F. Yen, *Fuel* 82 (2003) 405-414.
22. Hulea V., Moreau P. "The solvent effect in the sulfoxidation of thioethers by hydrogen peroxide using Ti-containing zeolites as catalysts". *J. Molec. Catal. A: Chem.* 113, 499-505 (1996).
23. Hulea, V., Fajula, F., Bousquet, J. "Mild oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves. A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels". *J. of Catal.*, 198, 179-186. (2001).
24. Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Qian E.W. and Kabe T. "Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process". *Ap. Catal.* 279, 279-287 (2005).
25. K. Kim, C.-P. Huang, P.C. Chiu, *Wat. Res.* 35 (2001) 4370-4378.
26. Kozlov Y. N., Niziva G. V., Shul'pin G. B. "Oxidations by the reagent O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vanadium derivative-pyrazine-2-carboxylic acid. Part 14. Competitive oxidation of alkanes and acetonitrile (solvent)". *J. Molec. Catal. A: Chem.* 227, 247-253 (2005).
27. Lukevics E., Arsenyan P., Belyakov S., Popelis J. and Pudova O. "Cycloaddition Reactions of Nitrile Oxides to Silyl- and Germyl-Substituted Thiophene-1,1-dioxides", *Organometallics*, 18, 3187-3193 (1999).
28. Marcus Y. "The Properties of Solvents". *Wiley Series in Solution Chemistry* Vol. 4 (1998).
29. Masters C. (1981) *Homogenous Transition Metal Catalysis*. Chapman and Hall Ltd.
30. McFarlane R. and Hawkins R., ADOE/ARC/CANMET Upgrading Program 1994/95, 28 April (1995).
31. Moreau P., Hulea V., Gomez S., Brunel D. and Di Renzo F. "Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites". *Appl. Catal. A:Gral.* 155, 253-263. (1997).
32. Murata S., Murata K., Kidena K. and Nomura M. "A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes". *Energy & Fuels* 18, 116-121. (2004).
33. Oda, H. Ohta, J. *Biosci. Bioeng.* 94 (2002) 474-477.
34. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T. and Kabe T. "Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction". *Energy & Fuels* 14, 1232-1239. (2000).
35. Palomeque J., Clacens J.M. and Figueras F. "Oxidation of Dibenzothiophene by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Solid Bases", *Journal of Catalysis*, 211, 103-108. (2002).



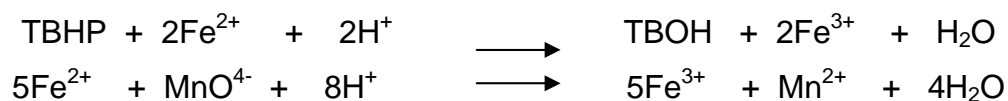
36. Payne G.B., Deming P.H. and Williams P.H. "Reactions of Hydrogen Peroxide. VII. Alkali-Catalized Epoxidation and Oxidation Using a Nitrile as Co-reactant". *J. Org. Chem.* 26, 659-663 (1961).
37. Reichardt C. "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry". VCH, Weinheim (1990).
38. S.H.D. Lee, R. Kumar, M. Krumplet, *Sep. Purificat. Technol.* 26 (2002) 247-258.
39. Shiraishi Y. and Hirai T. "Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction", *Energy & Fuels*, 18, 37-40 (2004).
40. Song C. "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", *Catal. Today* 86, 211-263. (2003).
41. Struckul G. in: "Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant". Struckul G. (Ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).
42. Susana Chow Pangtay. *Petroquímica y Sociedad*. Colección la ciencia para todos no. 39. FCE-SEP-CONACYT. Primera Reimpresión. México 1989.
43. Te M., Fairbridge C., Ring Z. "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems", *Ap. Catal. A: Gral.* 219, 267-280. (2001).
44. Todres Z. V. "Organic Ion Radicals, Chemistry and Applications" Marcel Dekker, Inc. (2003).
45. Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A. and Kabe T. "Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide". *Ap. Catal. A: Gral.* 253, 91-99 (2003).
46. Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A. and Kabe T. "Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide". *Ap. Catal. A: Gral.* 253, 91-99 (2003).
47. Whitehurst D.D., Isoda T. and Mochida I. "Present state of the art ... challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds" *Adv. Catal.* 42, 345-471 (1998).
48. Wiberg K.B., "The mechanisms of hydrogen peroxide reactions. I. The conversion of benzonitrile to benzamide", *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3961-3964 (1953).
49. Zannikos F., Lois E. and Stournas S. "Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction", *Fuel Proc. Technol.* 42, 35-45 (1995).



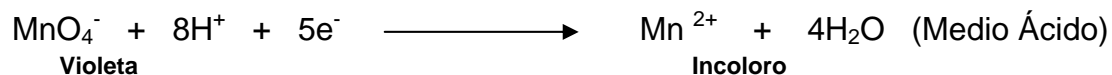
## ANEXOS

### ♦ Permanganometría

Cuando se usa TBHP como agente oxidante y se requiere saber el consumo de éste para cada muestra tomada se realiza una valoración indirecta, partiendo de las siguientes reacciones:



Lo cual significa que hay que tener una cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  en exceso estequiométrico y agregarle el TBHP, y el hierro en exceso se valora con permanganato de potasio el cual en soluciones ácidas actúa como autoindicador.



El  $\text{KMnO}_4$  no es un patrón primario ya que siempre contiene trazas de  $\text{MnO}_2$ , además el agua destilada contiene impurezas orgánicas como para reducir el  $\text{MnO}_4^-$  disuelto a  $\text{MnO}_2$ .

Su inestabilidad durante el almacenamiento requiere frecuentes valoraciones y su preparación debe de ir seguida de un reposo prolongado para permitir la sedimentación de  $\text{MnO}_2$  o filtración para separar los sólidos suspendidos.

El permanganato es un compuesto sujeto a muchas reacciones secundarias una de estas es la descomposición del propio ión permanganato.



### Preparación de las soluciones

#### Solución de la sal de Mohr (sulfato ferroso amoniacal $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 99%)

Esta es una sal usada en química analítica como sustancia patrón de oxidometría. Se disuelven 7.3407g de sal de Mohr en 100mL de solución ácida en un matraz aforado. La concentración de la solución es de 0.1864M.

#### Solución de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ , 99.5%)

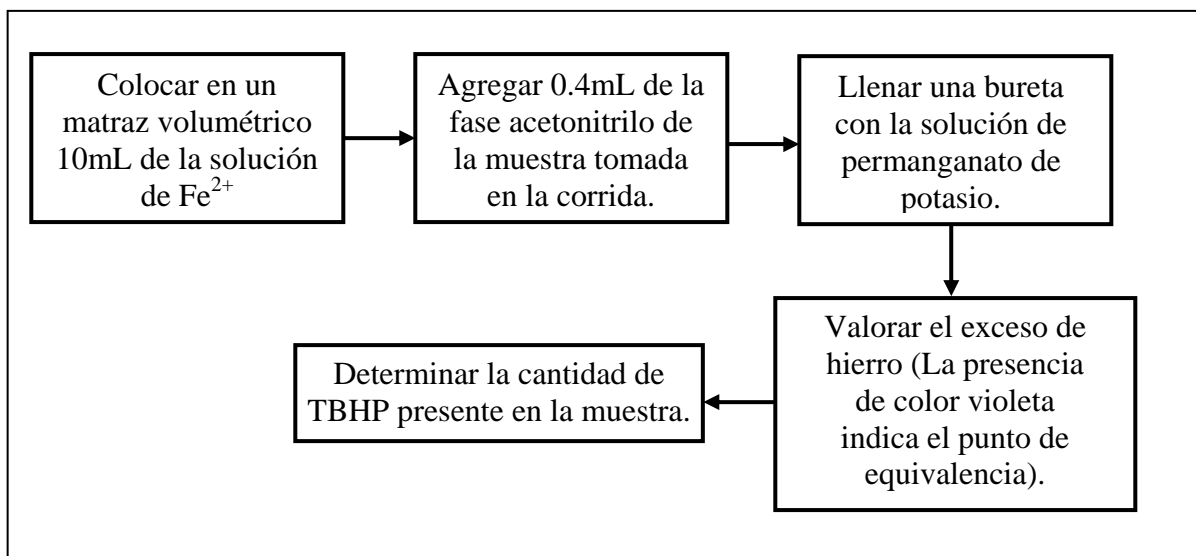
Se pesan aproximadamente 0.2975g de sal de  $\text{KMnO}_4$  y se llevan a un matraz de 100mL y se afora con solución ácida. La concentración de la solución es de 0.01864M.

**Nota:** Las soluciones son preparadas en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido 1:20)

### Valoración de la solución de hierro

Para obtener el consumo de gente oxidante durante la reacción a diferentes tiempos, se sigue la metodología que a continuación se describe en el diagrama de flujo 1, aplicando la técnica de permanganometría. Los valores de las concentraciones de cada reactivo están calculados para obtener un gasto determinado de valorante de 10ml. aproximadamente.

**Diagrama de flujo 1.** Determinación del consumo de agente oxidante (TBHP)



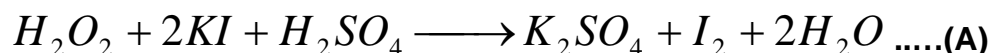




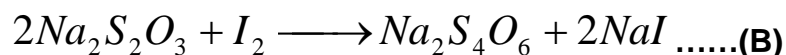
### ♦ Yodometría

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

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



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



#### *Preparación de las soluciones*

#### **Solución de yodato**

Se pesan con la mayor exactitud 0.3567g de yodato de potasio puro y secado a 100-110°C, se disuelven en agua y el volumen se completa a 100mL en un matraz aforado.

#### **Indicador (Engrudo de almidón)**

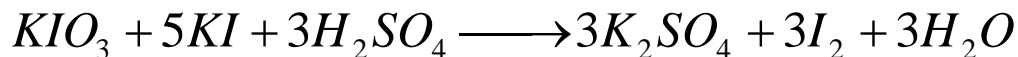
Se pesan 0.1g de almidón y se agrega un poco de agua hasta formar una pasta homogénea, la cuál se diluye en 50mL de agua hirviendo, se deja en ebullición por 3 o 4 minutos y se deja enfriar.

#### **Solución de tiosulfato de sodio**

Se prepara disolviendo 25g de tiosulfato de sodio, completando el volumen a un litro. Es recomendable que esta solución se haga con agua hervida para eliminar el gas carbónico, y que se agregue una pequeña cantidad de carbonato de sodio anhidro (0.1g por litro).



Para titular esta solución se utiliza yodato y yoduro de potasio los cuales reaccionan en solución sulfúrica, según la ecuación:



El yodo se titula con la solución de tiosulfato de sodio cuya concentración es la que se busca.

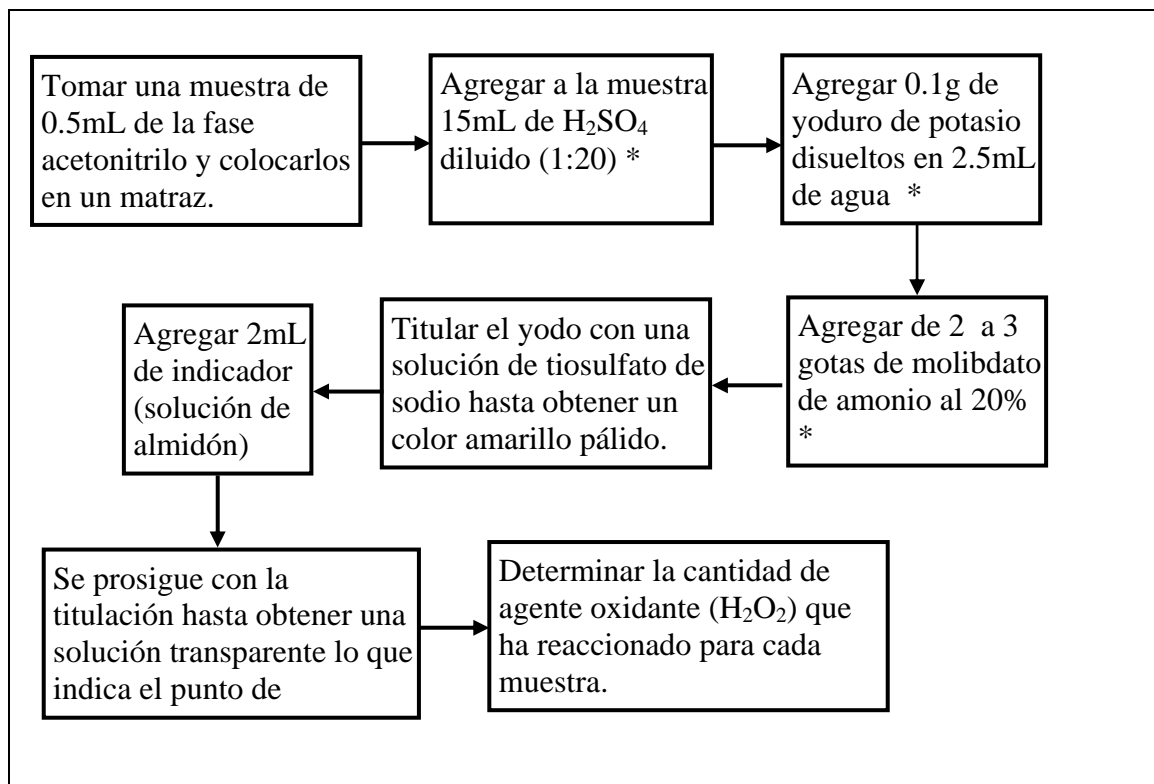
#### *Titulación de la solución de tiosulfato de sodio*

Se toman 25mL de la solución de yodato y se colocan en un matraz Erlenmeyer, al cual se adiciona 1g de yoduro de potasio y una vez disuelto se acidula con 3ml de solución de ácido sulfúrico diluido (1:10), el yodo finalmente se titula con la solución de tiosulfato de sodio. Cuando la solución adquiera un color amarillo pálido se diluye con 200mL de agua, se agregan 2mL de solución de almidón, la mezcla tomará un color azul fuerte y se continúa titulando hasta obtener una solución totalmente transparente.

Se repite la titulación para comprobar que el volumen gastado de titulantes es casi el mismo. La concentración de esta solución puede obtenerse mediante cálculos estequiométricos que da valores entre 0.1M y 0.992M.

#### *Titulación del peróxido de hidrógeno*

El procedimiento que se sigue durante la técnica para determinación del consumo de agente oxidante se resume en el diagrama de flujo que a continuación se presenta.

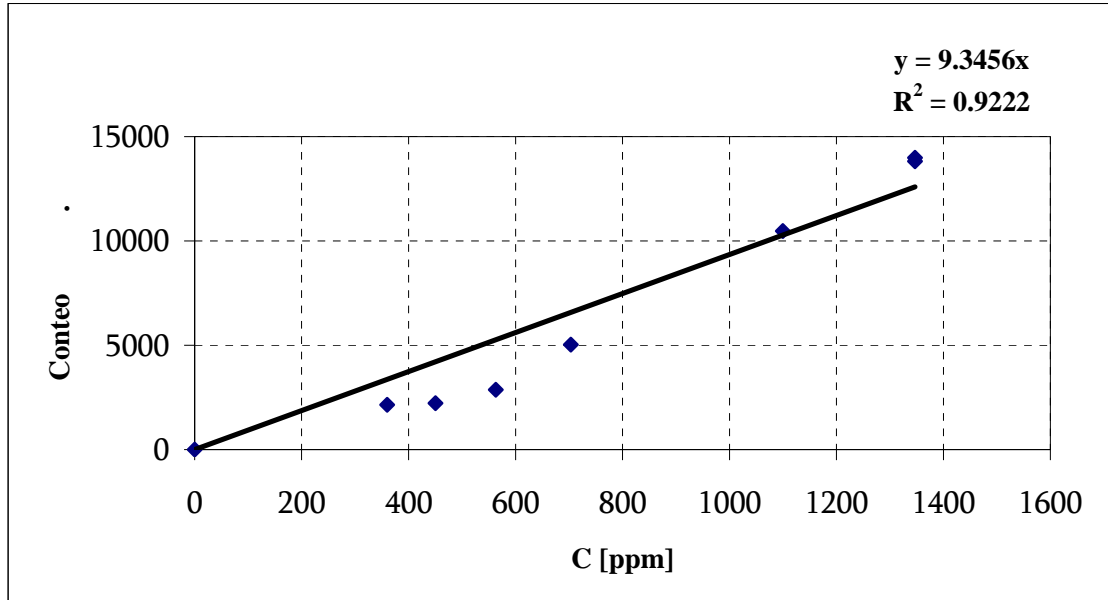


\*Nota: Los primeros puntos se tienen que hacer casi inmediatamente después de tomar la muestra para evitar la descomposición del agua oxigenada

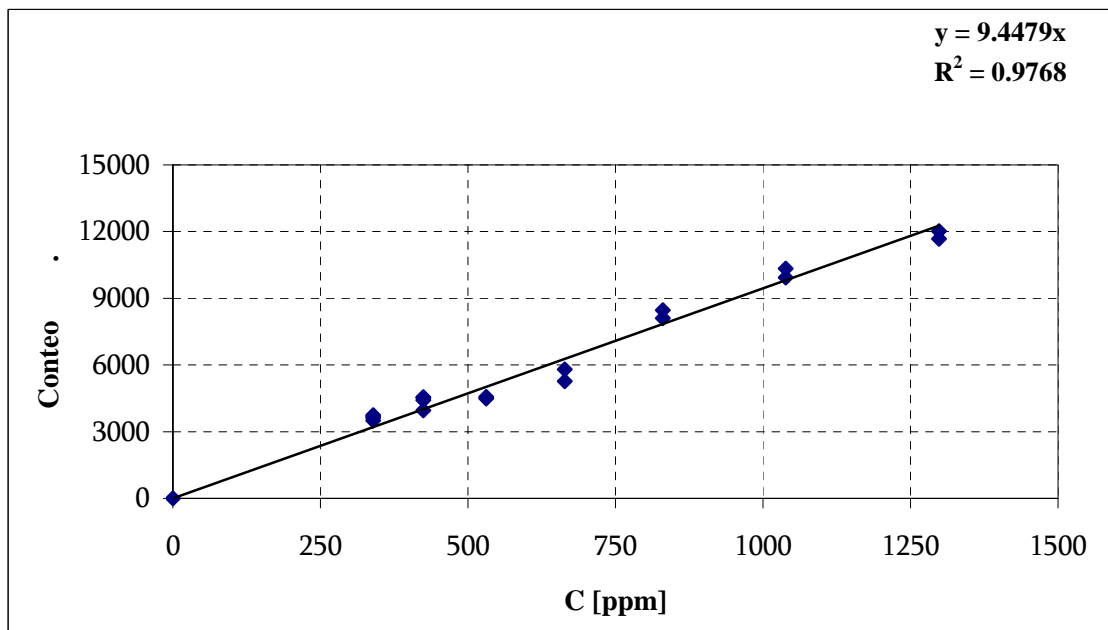
Como se sabe, por cada mol de tiosulfato que reacciona se tienen 0.5 mol de yodo y este es equivalente a los moles de peróxido de hidrógeno.

#### ♦ Curvas de calibración para CG-FID

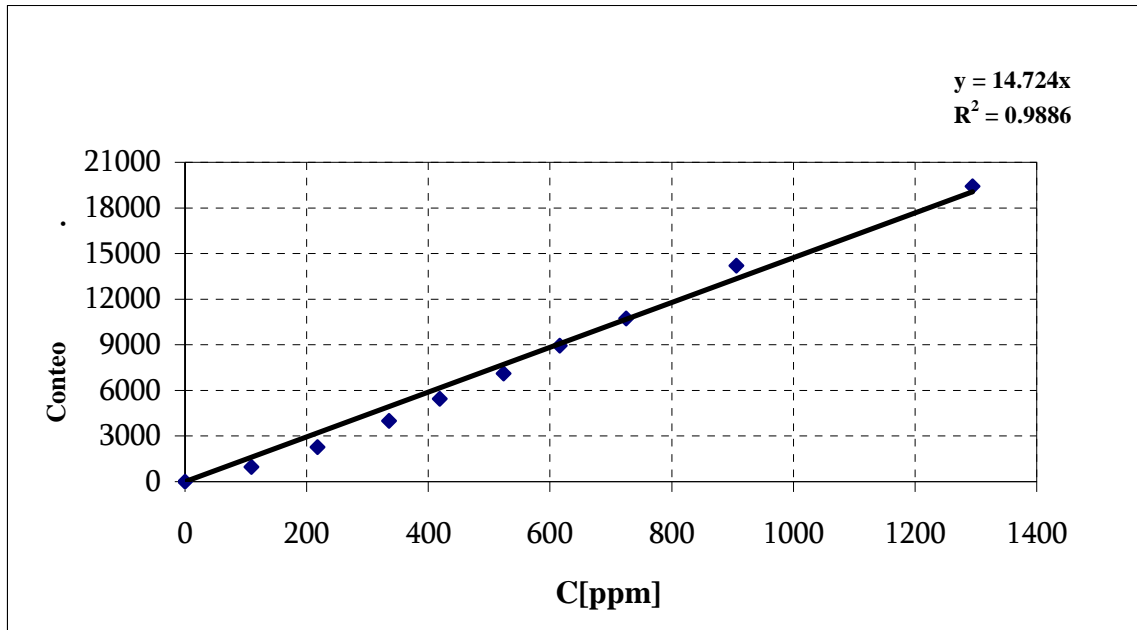
Para determinar la concentración de los productos obtenidos de la reacción de ODS (desulfuración oxidativa) respecto a la señal emitida del análisis cromatográfico (conteos), se utilizaron las curvas de calibración mostradas en las figuras A-1, A-2 y A-3, dentro de las cuales se encuentran las ecuaciones correspondientes.



**Figura A-1** Curva de calibración correspondiente a DBT en acetonitrilo



**Figura A-2** Curva de calibración correspondiente a DBT en hexadecano



**Figura A-3** Curva de calibración correspondiente a DBTO en acetonitrilo

#### ♦ Tarjetas de DRX

Para determinación de fases cristalinas en los materiales sintetizados se utilizaron las tarjetas de difracción ASTM( American Society of Testing Materials).