



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ANÁLISIS DEL PROCESO DE DESULFURACIÓN  
OXIDATIVA DE COMPUESTOS DIBENZOTIOFÉNICOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R A Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

MARIANA ALINE RAMOS LUNA



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            Martín Guillermo Hernández Luna.

Vocal                Luis Cedeño Caero.

Secretario           Rogelio Cuevas García.

1er Suplente        María Rafaela Gutiérrez Lara.

2do Suplente        Rodolfo Ruiz Trejo.

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

---

Dr. Luis Cedeño Caero  
Asesor del tema

---

Mariana Aline Ramos Luna  
Sustentante

# AGRADECIMIENTOS

A mis padres por los innumerables consejos, por todo el apoyo y amor que me han brindado. No pude tener mejor ejemplo que ustedes para llegar hasta aquí y seguir adelante.

A mi hermana por hacerme recordar que las cosas más simples son las que nos hacen más felices y por dejarme ser una guía, amiga y ejemplo.

A mis abuelos por la sabiduría compartida y por todo el cariño recibido. Este logro está especialmente dedicado a la memoria del “Seven Seas”, ¡nunca cobarde!

A mis tíos y tías que con su ayuda, consejos, amor y enseñanzas me han guiado hasta este momento, venga un ingeniera más a la familia.

A todas esas personas que con su apoyo, paciencia, simpleza y compañía hicieron cuatro años y medio bastantes agradables: Bere, Myrna, Miguel, Toño y Luis.

A Jorge por su compañía, complicidad, por todos esos consejos y enseñanzas, simplemente por estar ahí y por ayudarme a llegar aquí.

A los amigos incondicionales que han hecho mi vida diferente: Danai, Quitzé y Gustavo. A Laura y Yara, porque también se siente el apoyo distancia, este tiempo compartido no ha sido en vano.

A los chicos del laboratorio, que hicieron mi estancia más amena y porque sin su ayuda no hubiera podido terminar este trabajo: Gerson, Hugo, Viviana, Alma, Manuel, Diana y Lucero. Y especialmente a Omar por toda la ayuda brindada tan naturalmente.

Un especial agradecimiento al Dr. Luis Cedeño Caero por toda su paciencia, ayuda, apoyo, consejos y comentarios que hicieron que la realización de este trabajo fuera completamente amena. Al Dr. Martín Henández Luna y al Dr. Rogelio Cuevas García por los consejos y comentarios brindados.

Al PAPIIT y a la UNAM por el apoyo financiero recibido mediante el proyecto IN102408 para la realización de este trabajo.

# ÍNDICE.

## Capítulo I

Introducción.....	1
-------------------	---

## Capítulo II

Generalidades.....	5
2.1 Desulfuración oxidativa.....	6
2.2 Oxidación de compuestos organoazufrados.....	9
2.3 Extracción.....	11
2.4 Efecto de la temperatura y el catalizador.....	12
2.5 Reducción y oxidación a temperatura programada.....	14
2.6 Tipos de reactores.....	16
2.7 Objetivos.....	18

## Capítulo III

Desarrollo Experimental.....	19
3.1 Sistema por lotes.....	19
3.1.1 Agente oxidante (AO).....	22
3.1.2 Humedad del catalizador (HC).....	23
3.1.3 Tratamiento de reducción y oxidación a temperatura programada. Ciclos redox (CR).....	23
3.1.4 Soporte del catalizador (SC).....	25
3.2 Sistema continuo.....	25
3.2.1 Pruebas de extracción.....	27
3.2.2 Desulfuración oxidativa en el proceso continuo.....	28

## Capítulo IV

Resultados y Discusión de Resultados.....	30
4.1 Sistema por lotes.....	30
4.1.1 Agente oxidante (AO).....	31
4.1.2 Humedad del catalizador (HC).....	36
4.1.3 Tratamiento de reducción y oxidación a temperatura programada. Ciclos Redox (CR).....	40
4.1.4 Soporte del catalizador (SC).....	47
4.1.5 Comparación de catalizadores.....	48
4.2 Sistema continuo.....	49
4.2.1 Pruebas de extracción.....	49
4.2.2 Desulfuración oxidativa en el proceso continuo.....	51
Conclusiones.....	56
Referencias.....	59
Apéndice I: Características de los reactivos.....	63
Apéndice II: Características del equipo utilizado.....	66
Apéndice III: Yodometría.....	70
Apéndice IV: Permanganometría.....	72
Apéndice V: Preparación del catalizador.....	74
Apéndice VI: Curvas de calibración.....	76
Apéndice VII: Trabajo relacionado con el tema.....	78

## CAPÍTULO I

# INTRODUCCIÓN

Al suceder la combustión del diesel y gasolina inevitablemente se producen algunos contaminantes de la atmósfera, entre ellos el  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , que contribuyen a la formación de lluvia ácida.

El azufre responsable de los  $\text{SO}_x$ , acompaña al crudo desde su inicio en el proceso de extracción, ya que lamentablemente los crudos presentan cantidades considerables de azufre. Los compuestos orgánicos presentes en el crudo pueden ser muy variados, por ejemplo, sulfuros, bisulfuros, tiofenos, y derivados del benzotiofeno.

El contenido de compuestos organoazufrados en los combustibles puede alcanzar hasta varias decenas por ciento, por esto, un gran interés representaría el no destruirlos, sino utilizarlos en forma provechosa. En México el crudo Maya tiene la desventaja de contener un mayor porcentaje de contaminantes y menos cortes ligeros fáciles de extraer para la producción de los combustibles convencionales, lo que hace muy difícil su tratamiento de purificación; sin embargo, es el crudo más rico en suelo mexicano y se necesita extraer el mayor provecho de él. Es importante mencionar que los compuestos azufrados además de generar contaminación ambiental, son corrosivos para los equipos de refinación.

El proceso industrial más usual para tratar los compuestos organoazufrados es la hidrodesulfuración (HDS). Sin embargo, la HDS es un proceso que no es del todo efectivo y requiere optimizarse, ya sea incrementando la actividad de los catalizadores, alimentando hidrógeno de recirculación más puro, operando a una

mayor temperatura y presión y/o mejorando la distribución del flujo, entre otras alternativas, todas las cuales implican costos elevados de operación y de inversión [Babich y col., 2003; Gómez y col., 2006]

La problemática de la HDS, está relacionada con el tipo y cantidad de compuestos poliaromáticos de azufre, como los dibenzotiofenos (DBT) y los DBT alquil sustituidos. Estos últimos son muy poco reactivos en HDS debido al impedimento estérico de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 [Song C, 2003; Kabe y col., 1999; Kilanowski y col., 1978].

En México está vigente una norma que trata sobre las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental, la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, en la cual se propone un contenido máximo de azufre de 15 ppm en el diesel a partir de enero del 2007. En la tabla 1 se indican los valores del contenido de azufre de algunos combustibles.

Tabla 1. Contenido de azufre en gasolina y diesel según la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

	Diesel	PEMEX Premium	PEMEX Magna
Azufre (ppmw)	15 (enero 07, ZMVM, ZMG, ZMM)	250 promedio - 300 máx.	500 máx. (ZMVM)
	15 máx. (enero 09 ZMVM, ZMG, ZMM)	30 promedio - 80 máx. (octubre 06)	30 promedio - 80 máx. (octubre 08)
	15 máx. (sep 09, resto del país)	-	30 promedio - 80 máx. (enero 09)

ZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México. ZMG: Zona Metropolitana de Guadalajara.  
ZMM: Zona Metropolitana de Monterrey.

Para alcanzar estas propuestas, recientemente se ha estudiado otras maneras de desulfuración de combustibles ([Babich y col., 2003], como el proceso de oxidación y extracción o de desulfuración oxidativa, ODS (por sus siglas en inglés Oxidative Desulfuration). Este proceso se considera una alternativa para la



desulfuración profunda si se realiza posteriormente al hidrotratamiento [Otsuki y col., 2000], en conjunto los dos procesos conseguirían los niveles de azufre requeridos por la norma mencionada.

En este trabajo se analizan las variables que influyen en la oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos presentes en una mezcla modelo de diesel, en un sistema continuo y en un sistema por lotes. Dichas variables involucran el tipo de oxidante, algún tratamiento previo que reciba el catalizador y el empaquetado del reactor, entre otras. Posteriormente se detallarán las variables utilizadas en cada sistema.

En ambos sistemas se utilizó acetonitrilo como disolvente de extracción, como agentes oxidantes peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y terbutil hidroperóxido (TBHP) y el catalizador utilizado fue pentóxido de vanadio sin soportar y soportado en alúmina o titania. Tanto los reactivos como el catalizador y el oxidante han sido estudiados previamente y muestran altas eficiencias para el proceso de ODS [Gómez y col., 2005; Navarro y col., 2006].

En el sistema por lotes se estudió la ODS para tres compuestos dibenzotiofénicos: el dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En el sistema continuo únicamente se trabajó con DBT, aunque en algunos experimentos se trabajó con mezcla modelo de diesel reutilizada que también contenía a los otros dos compuestos.

Para el sistema por lotes las variables analizadas fueron, la humedad del catalizador, el soporte y el tratamiento previo de ciclos de reducciones y oxidaciones del catalizador. También se analizó al agente oxidante haciendo la comparación entre TBHP y  $H_2O_2$ .

Las variables estudiadas para el sistema continuo fueron el empaquetado del reactor, la temperatura de operación y el agente oxidante. En este sistema

además se consideraron algunas de las variables estudiadas en el sistema por lotes como la humedad del catalizador y el soporte.

Las muestras colectadas de los experimentos se analizaron por cromatografía de gases para observar el comportamiento de los compuestos dibenzotiofénicos y se hicieron yodometrías para darle seguimiento al peróxido de hidrógeno y permanganometrías para el TBHP.

La composición y comportamiento del catalizador se analizó por difracción de rayos X (DRX) y con estudios de reducción u oxidación a temperatura programada (TPR- Temperature Programmed Reduction y TPO- Temperature Programmed Oxidation, respectivamente).

En el Capítulo II de este trabajo (Generalidades) se presenta la teoría que respalda este trabajo y que permite un mejor entendimiento del mismo, también incluye los objetivos planeados para este proyecto.

En el “Desarrollo Experimental” (Capítulo III) se presenta una descripción de los experimentos realizados según la variable que se estudió y el análisis de estos experimentos se presenta en el Capítulo IV en la parte de “Resultados y discusión de resultados” para finalmente resumir en las “Conclusiones” lo que se obtuvo con este trabajo. Se incluyen además algunos apéndices en los cuales se detalla alguna técnica utilizada para el análisis de datos, como la yodometría, la permanganometría y la cromatografía de gases, también se presenta la descripción del equipo y reactivos utilizados.

## CAPÍTULO II

## GENERALIDADES

Con base en la problemática ambiental y en los requerimientos industriales para disminuir el contenido de azufre en los combustibles, se han realizado trabajos previos que presentan a la desulfuración oxidativa como un tratamiento de combustibles alternativo.

Sin embargo, como se muestra en la figura 2.1, existen diferentes métodos para lograr la desulfuración de combustibles [Babich y col. 2003].

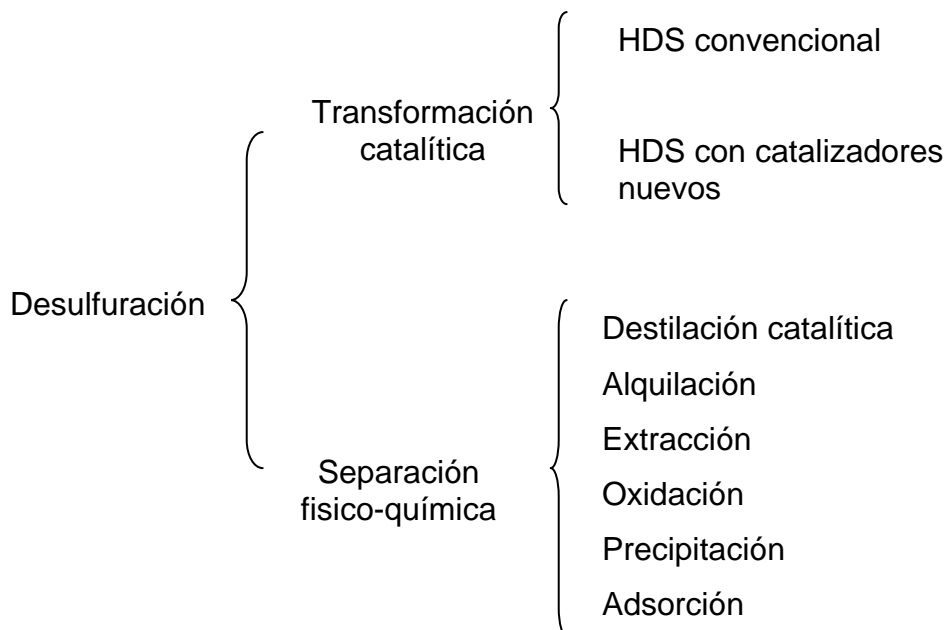


Fig. 2.1 Tecnologías de desulfuración clasificadas según el proceso de remoción de azufre.

Este trabajo se enfoca en la desulfuración oxidativa y se estudian algunos de los factores que influyen en ésta; se consideró a la desulfuración oxidativa como una alternativa de desulfuración práctica y eficiente.

Para entender los experimentos realizados en este trabajo es necesario definir a la desulfuración oxidativa y la manera en que la oxidación y extracción toman parte en este proceso.

## 2.1 DESULFURACIÓN OXIDATIVA

La desulfuración oxidativa (ODS) consiste en convertir los compuestos organoazufrados presentes en los combustibles líquidos mediante el uso de diversos agentes oxidantes. El tratamiento continua con una destilación, extracción o adsorción para recuperar el azufre orgánico en forma de sulfonas o sulfóxidos [Funakoshi y col., 1998; Aida y col., 2000].

La ODS presenta grandes ventajas sobre la HDS, dado que opera a condiciones suaves de temperatura (menor a 100 °C) y presión (atmosférica), y no requiere del consumo de hidrógeno. Sin embargo, lo que pretende la ODS no es reemplazar a la HDS, sino más bien ser un proceso posterior a la HDS, ya que los compuestos refractarios de la HDS son los más reactivos en la ODS [Otsuki y col., 2000], de tal manera que en conjunto, ambos procesos lograrían una disminución importante de compuestos organoazufrados de los combustibles. Aunque en la desulfuración oxidativa la reactividad de dichos compuestos se ve influenciada por el corte petrolero a desulfurar [Navarro y col., 2006].

En el proceso de ODS se tienen dos fases líquidas: la del combustible y la del disolvente de extracción. Esta última se encarga de remover del combustible los

---

---

compuestos organoazufrados y es en la cual el agente oxidante produce las sulfonas con ayuda de un catalizador.

Los procesos de oxidación y extracción de los compuestos organoazufrados pueden ocurrir simultáneamente, aunque también puede suceder que los compuestos se extraen a la fase del disolvente polar y luego son oxidados. Se ha reportado que no se da la oxidación de los compuestos organoazufrados si no han sido extraídos a la fase del disolvente [Gómez y col., 2005].

Es importante el tipo de disolvente a utilizar, ya que mientras se consiga extraer una mayor cantidad de compuestos organoazufrados se aumentará la probabilidad de que todos estos compuestos se oxiden a sus correspondientes sulfonas y así se consiga una mayor eficiencia del proceso de ODS.

La selección del agente oxidante y el catalizador también es importante, ya que son factores fundamentales para la oxidación; del oxidante se forman las especies que reaccionarán con los compuestos organoazufrados en la fase disolvente para formar los productos deseados, las sulfonas. La función del catalizador es mejorar la cinética de la reacción ofreciendo sitios activos en los cuales la oxidación de los compuestos azufrados ocurra eficientemente.

Los productos de la reacción (sulfonas) se encuentran predominantemente en la fase disolvente, mientras que los compuestos organoazufrados en ambas fases: en la del combustible los que no son removidos y en la del disolvente los que han sido extraídos pero que no reaccionaron.

De lo anterior surgen tres términos que se utilizan para determinar la eficiencia del proceso de desulfuración oxidativa: remoción total, extracción y producción, los cuales se refieren a la cantidad de compuestos organoazufrados presentes en el combustible o en el disolvente.

La remoción total,  $R$ , es la cantidad de compuestos organoazufrados que son eliminados de la fase del combustible, considerando la cantidad inicial de compuestos presentes en éste.

$$R = 1 - \frac{COA_{\text{combustible},i}}{COA_{\text{combustible},o}}$$

Donde  $COA_{\text{combustible},i}$  es el compuesto organoazufrado en el combustible al tiempo de muestreo  $i$  y  $COA_{\text{combustible},o}$  es la cantidad de compuesto organoazufrado en el combustible al tiempo inicial  $o$ .

La extracción,  $E$ , es la cantidad de compuestos organoazufrados que se extrajeron de la fase del combustible a la del disolvente y que no fue oxidada.

$$E = \frac{COA_{\text{disolvente},i}}{COA_{\text{combustible},o}}$$

$COA_{\text{disolvente},i}$  es la cantidad de compuestos organoazufrados presentes en la fase del disolvente al tiempo de muestreo  $i$ .

La producción,  $P$ , es la cantidad de sulfonas o sulfóxidos provenientes de los compuestos organoazufrados, presentes en la fase del disolvente.

$$P = \frac{S_{\text{disolvente},i}}{COA_{\text{combustible},o}}$$

Donde  $S_{\text{disolvente},i}$  es la cantidad de sulfonas o sulfóxidos, según sea el caso, presentes en el disolvente en el tiempo de muestreo  $i$ .

## 2.2 OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS.

En este trabajo se analizaron en específico tres compuestos organoazufrados, el dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En esta sección se hará referencia al DBT para explicar la oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos anteriores.

En la oxidación, el azufre divalente del dibenzotiofeno puede oxidarse por la adición electrofílica de los átomos de oxígeno dando lugar al azufre hexavalente de las sulfonas. Generalmente la oxidación de los dibenzotiofenos se considera como una reacción consecutiva ya que los compuestos azufrados forman sulfóxidos y posteriormente las sulfonas, como se muestra en la figura 2.2.

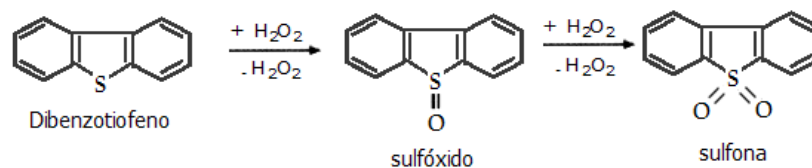


Fig.2.2 Oxidación de DBT con peróxido de hidrógeno a su correspondiente sulfona.

Considerando que un mol del agente oxidante utilizado al descomponerse libera solamente un átomo de oxígeno reactivo y que el DBT requiere de dos átomos de oxígeno para formar la sulfona, la relación estequiométrica entre el oxígeno y el azufre, relación O/S, es de 2 (2:1).

En la HDS, las reactividades de los derivados del DBT se ven influenciadas por la electrodonación de los grupos metílicos sustituidos, de esta manera, en la oxidación la mayor reactividad la presentan los átomos de azufre que tienen mayor densidad electrónica [Ford y col., 1965]. En la tabla 2.1 se muestra la densidad electrónica de algunos compuestos dibenzotiofénicos.

Tabla 2.1. Densidad electrónica del átomo de azufre presente en el dibenzotiofeno y sus derivados.

Compuestos de azufre	Densidad electrónica
Dibenzotiofeno	5.758
4-metildibenzotiofeno	5.759
4,6-dimetildibenzoiofeno	5.760

En la ODS la reactividad de los dibenzotiofenos es inversa a la que se presenta en HDS, de tal manera que según los datos de la tabla 2.1, en la ODS el DBT es el compuesto más reactivo, seguido por el 4-MDBT y finalmente el 4,6-DMDBT [Otsuki y col., 2000].

Los agentes oxidantes utilizados son peroxiácidos, alquil hidroperóxido (terbutil hidroperóxido, TBHP) y peróxido de hidrógeno, siendo este último el más común. Los compuestos de azufre más refractarios pueden ser removidos eficientemente utilizando el oxidante y catalizador adecuados. [Bonde y col., 1999; Chapados y col., 2000].

El peróxido de hidrógeno sufre una descomposición térmica que da lugar a la presencia de agua en la reacción, la cual inhibe la extracción de los compuestos de azufre por su insolubilidad en ésta. Para evitar esta condición se hacen adiciones sucesivas del peróxido de hidrógeno [Cedeño y col., 2005].

El peróxido de hidrógeno debe ser activado para mejorar su reactividad, una manera de lograrlo es utilizando como catalizador pentóxido de vanadio, entre otros óxidos de metales de transición [Struckul G., 1992].

El TBHP es otro agente oxidante que puede utilizarse, y aunque su reactividad es más lenta que la del peróxido de hidrógeno, presenta una menor descomposición térmica y no genera subproductos indeseables, como es el caso del agua proveniente de la descomposición del peróxido de hidrógeno.



## 2.3 EXTRACCIÓN.

Las propiedades físicas y químicas de las sulfonas son significativamente diferentes a las de los hidrocarburos en el combustible, por lo que pueden ser removidas fácilmente por destilación, adsorción, descomposición o extracción con disolventes [Wang et al., 2003].

El disolvente participa en la reacción creando un medio que facilita la transferencia electrónica entre las especies reactivas involucradas, lo cual mejora la oxidación [Todres Z., 2003]. Los perfiles de extracción presentan un máximo en los primeros minutos de la reacción, lo que demuestra la gran afinidad que existe entre los compuestos dibenzotiofénicos y el disolvente utilizado. Es debido a la extracción que conforme pasa el tiempo, la cantidad de dibenzotiofenos presentes en la fase de diesel disminuye y se favorece la producción de sulfonas.

Los compuestos dibenzotiofénicos extraídos reaccionan con mayor facilidad en la fase disolvente debido a que el agente oxidante se encuentra preferentemente en esta fase a causa de su alta polaridad.

Los disolventes utilizados pueden ser próticos o dipolar apróticos. El disolvente utilizado para llevar a cabo la extracción de los compuestos azufrados tiene un importante efecto en la reacción, reflejado en los rendimientos, formación de productos secundarios y cinética de reacción, aunque también estos efectos se relacionan directamente con el tipo de catalizador y la naturaleza del sustrato.

Las sulfonas se extraen más efectivamente si se utiliza un disolvente altamente polar, siendo el (DMF) el más efectivo de los probados [Otzuki y col., 2000]. Bajo ciertas condiciones de reacción (a 60 °C durante 60 minutos) se obtiene una mejor remoción total de azufre en acetonitrilo (MeCN) y en butirolactona (BuL), debido a su propiedad para descomponer selectivamente el peróxido de hidrógeno y promover la oxidación.

El acetonitrilo da lugar a la mayor producción de sulfonas, mientras que la butirolactona favorece la extracción. Entonces dependiendo de que etapa se desee favorecer será el disolvente utilizado [Gómez y col., 2005].

Al alterarse la polaridad del disolvente se puede inhibir el proceso de extracción [Reichardt C., 1990]. Se ha estudiado que el agua tiende a cambiar la polaridad del disolvente [Gómez y col., 2005], por lo que la presencia de ésta en el sistema de reacción inhibe la extracción de compuestos organoazufrados y por consiguiente su oxidación.

Por lo general, el proceso de extracción se efectúa en presencia de catalizador y oxidante, al llevarse a cabo la reacción, sin embargo, se puede llevar a cabo una extracción física que involucre únicamente la fase del combustible y la del disolvente, sin presencia de oxidante o catalizador. Aunque los valores de extracción obtenidos en presencia de catalizador y oxidante serán mayores a los obtenidos en ausencia de estos [Cedeño y col, 2006].

#### **2.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL CATALIZADOR.**

La temperatura afecta directamente la velocidad de reacción, favoreciéndola, sin embargo, hay un límite (después de 60 °C) en el cual el rendimiento de la producción de sulfonas disminuye en aproximadamente 15%. Esta condición se debe a que a temperaturas mayores se favorece la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno, que libera oxígeno molecular antes de que pueda oxidar a los compuestos de azufre. A estas temperaturas, el  $H_2O_2$  en el sistema se consume totalmente en aproximadamente 3 minutos.

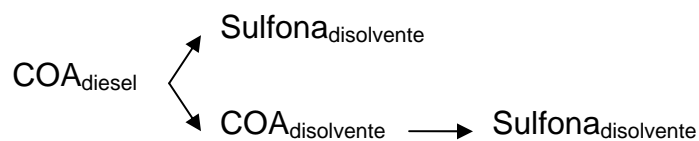
Otro factor que limita la temperatura elevada es el punto de ebullición del disolvente de extracción. Por ejemplo, el punto de ebullición del acetonitrilo es de 82 °C. Entonces al utilizar temperaturas cercanas a este valor se tendrán pérdidas del disolvente y por consiguiente se estará limitando la extracción líquido-líquido.

Por el contrario, a baja temperatura (30-50 °C) la descomposición del oxidante es muy lenta y la reacción se limita por la ausencia de oxígeno reactivo, favoreciéndose la extracción sobre la oxidación. Sin embargo, a la siguiente adición de oxidante hay una alta cantidad de compuestos extraídos que más fácilmente pueden ser oxidados [Gómez y col., 2006].

Entonces a 60 °C, la gran disminución de los compuestos organoazufrados (COA) en la fase disolvente, así como los perfiles de producción de sulfonas, muestran que el sistema puede ser representado por un proceso consecutivo en el cual los COA presentes en el combustible se extraen a la fase del disolvente y posteriormente son oxidados a sus correspondientes sulfonas (S):



Mientras que a 30 °C, las altas velocidades iniciales de reacción, así como los bajos perfiles de extracción indican que la reacción ocurre no sólo en el disolvente, sino posiblemente también en la interfase. Por lo que a temperaturas bajas, el sistema se asemeja a un esquema en serie-paralelo:



La ODS puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como el W, Mo y V [Smith M., 1994]. Se ha reportado la actividad oxidativa del DBT en keroseno con diferentes catalizadores a 110 °C, dando como resultado diferentes conversiones de DBT [Wang y col., 2003], en la tabla 2.2 se muestran estos resultados.

Tabla 2.2. Conversión de DBT obtenida en función del catalizador utilizado.

Catalizador	Conversión de DBT (%)
16% MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86.13
35% WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78.76
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.34

Por otro lado, utilizando pentóxido de vanadio soportado en alúmina, a 60 °C, la actividad oxidativa del DBT muestra conversiones de hasta 90% [Navarro y col., 2006]. Además se ha notado que el método de preparación del catalizador soportado favorece la actividad del catalizador, siendo el método de dispersión térmica el más práctico. En este caso, las diferencias de actividad pueden ser atribuidas a la dispersión que se consigue del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en el soporte.

El soporte utilizado favorece la dispersión y especiación de la fase activa, de esta manera el pentóxido de vanadio soportado en alúmina presenta mayores producciones respecto al pentóxido de vanadio soportado en titania. Lo cual puede atribuirse a las diferencias en las propiedades texturales de estos catalizadores y por lo tanto, de la dispersión del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre cada superficie [Becerra y col., 2006].

## 2.5 REDUCCIÓN Y OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

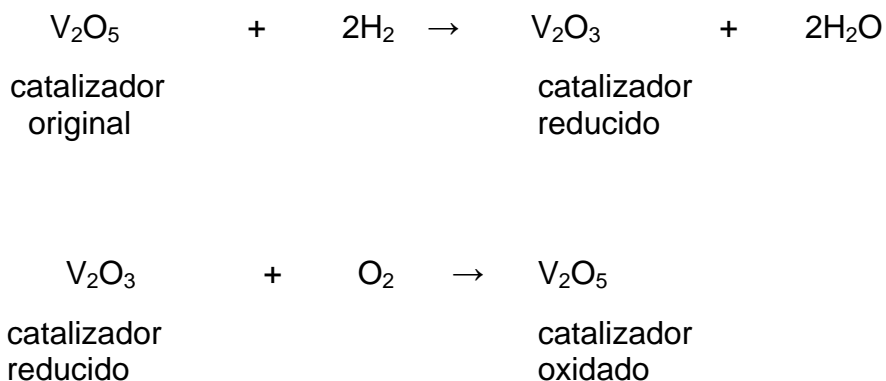
Existen tres posibles mecanismos de reacción para oxidaciones en fase líquida con metales de transición. Uno de los mecanismos involucra una ruta homolítica y los otros dos rutas heterolíticas. [Sheldon y col., 2001].

La ruta homolítica ocurre mediante un mecanismo de radicales libres. En el primer paso las especies activas del metal participan en el anclaje homolítico del enlace O-O en el peróxido de hidrógeno, formando radicales •OH que son intermediarios

en los procesos homo o heterolíticos de transferencia de oxígeno. Las rutas heterolíticas se llevan a cabo vía especies oxo o peroxometálicas como oxidantes activos. Sólo la última no involucra un cambio en el estado de oxidación de las especies metálicas.

Para el vanadio (V) las tres rutas son posibles, siendo la del peroxometal la más común en la oxidación de compuestos de azufre. Para ODS no se conoce la ruta de oxidación, por lo que se estudiará la facilidad del vanadio en participar en un ciclo redox realizando reducciones y oxidaciones sucesivas a temperatura programada, TPR y TPO respectivamente.

En este trabajo se utilizó pentóxido de vanadio, por lo que las reacciones correspondientes al llevarse la reducción y oxidación son las siguientes:



Conociendo la cantidad de pentóxido de vanadio inicial y la relación estequiométrica entre este y el hidrógeno u oxígeno, se calcula la cantidad de vanadio oxidado y reducido cada vez utilizando el área bajo la curva del termograma del TPR.

Tanto la reducción como la oxidación pueden ser parciales, dando lugar a especies intermedias de óxido de vanadio como  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{V}_2\text{O}_9$ .

---

---

## 2.6 TIPOS DE REACTORES

En este trabajo se utilizaron diferentes tipos de reactor, que por sus características se pueden clasificar según las descripciones que se muestran a continuación.

Reactor por lotes (batch).

La composición del fluido es uniforme en todo el sistema, en cualquier instante. Los reactivos se alimentan una sola vez y se encuentran en agitación constante. El reactor puede contar con un sistema de calentamiento y/o enfriamiento con el cual se tenga un mejor control de las variables de operación.

Reactor integral (tipo PFR).

A lo largo del reactor varía la velocidad de reacción y como las velocidades dependen de la concentración, se producen grandes variaciones en la velocidad cuando la composición del fluido reactante cambia de modo significativo a su paso por el reactor [Levenspiel O., 1999].

En un PFR los reactivos son alimentados constantemente; a la entrada del reactor la velocidad de reacción es alta, pero conforme la concentración de los reactivos disminuye a lo largo del reactor, aumenta la concentración de productos y esto hace que la velocidad de reacción disminuya.

Reactor catalítico.

La velocidad de una reacción catalítica es proporcional a la cantidad de catalizador con la que el reactivo entra en contacto. Para un catalizador en fase sólida y los reactivos en fase líquida, la velocidad de reacción es proporcional al área de contacto. No se puede asumir un mezclado perfecto

Un reactor catalítico típico es el de lecho fijo (fixed-bed), en el cual la mezcla de reacción fluye continuamente a través de un tubo relleno con una cama estacionaria del catalizador.

Los reactores *fixed-bed* consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador y se operan en posición vertical. El catalizador puede ser de una variedad de tamaños y formas: granulares, cilíndricas, esféricos, *pellets*, etc. [Smith J.M., 1981].

## 2.7 OBJETIVOS

Objetivo general.

Estudiar algunas de las variables que influyen en el proceso de desulfuración oxidativa en un sistema continuo y en un sistema por lotes, como el agente oxidante, el tipo y soporte del catalizador, el flujo de alimentación y el empaquetado del reactor.

Objetivos particulares.

- Evaluar la reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos variando el agente oxidante, utilizando peróxido de hidrógeno o terbutil hidroperóxido.
- Estudiar el rendimiento de la reacción según el catalizador utilizado, abarcando óxidos de vanadio puros, óxido de vanadio sobre dos diferentes soportes y un catalizador con distintos pretratamientos de humectación, de secado o de reducción.
- Realizar pruebas de extracción física en un reactor continuo con el sistema diesel-disolvente de extracción, para determinar las condiciones bajo las cuales es favorable este proceso considerando el flujo de alimentación, el tipo de reactor y su empaquetado.
- Evaluar en el reactor continuo el oxidante, el catalizador y la temperatura de operación seleccionados en el reactor por lotes.
- Establecer las condiciones de operación necesarias en un reactor continuo para llevar a cabo la desulfuración oxidativa, como la temperatura de operación, la distribución y tipo de catalizador, el flujo de alimentación y el oxidante.



---

---

## CAPÍTULO III

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los experimentos realizados en este trabajo se dividen en dos partes de acuerdo al tipo de reactor utilizado, en sistema por lotes y sistema continuo. En ambos casos se trabajó utilizando una mezcla modelo de diesel, un disolvente de extracción, un catalizador sólido y un agente oxidante. Para cada sistema se analizaron diferentes variables que permiten tener un mejor entendimiento sobre la desulfuración oxidativa.

### 3.1 SISTEMA POR LOTES

Los experimentos de esta sección se realizaron en un reactor batch o por lotes isotérmico y con agitación constante, para más detalle del equipo ver Apéndice II.

Para todas las pruebas experimentales de esta sección, la temperatura de operación del sistema fue de 60 °C y se trabajó con una mezcla modelo del diesel constituida por 0.5 g de DBT, 0.5 g de 4-MDBT y 0.5 g de 4,6-DMDBT disueltos en 500 mL de hexadecano.

El disolvente utilizado para la extracción fue acetonitrilo, y siempre se mantuvo una relación 1:1 entre la mezcla modelo de diesel y el disolvente de extracción

(relación Diesel/Disolvente, D/D=1). Se utilizaron dos agentes oxidantes, peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) o terbutil hidroperóxido (TBHP).

Se utilizaron siete diferentes catalizadores: (1) pentóxido de vanadio sin soportar ( $V_2O_5$ ); (2)  $V_2O_5$  con pretratamiento para modificar el plano [001] (V001) (la preparación de este catalizador se encuentra en el Apéndice V); (3) V001 redissuelto con  $H_2SO_4$  (1:20) (V001R); (4)  $V_2O_5$  soportado en alúmina al 15% (V15Al) preparado por dispersión térmica (esta técnica de preparación se muestra en el Apéndice V); (5) trióxido de vanadio sin soportar ( $V_2O_3$ ); (6)  $V_2O_3$  soportado en titania al 12% (V12Ti), preparado por dispersión térmica de  $V_2O_5$  y reducido mediante ciclos TPR-TPO-TPR; (7) V15Al reducido de la misma manera que el V12Ti.

Las características de los reactivos utilizados, como su pureza y marca, se pueden encontrar en el Apéndice I.

La reacción es heterogénea ya que presenta tres fases, 2 fases líquidas constituidas por el disolvente de extracción y la mezcla modelo de diesel, y una fase sólida correspondiente al catalizador utilizado. El agente oxidante se disuelve preferentemente en la fase del disolvente de extracción.

El tiempo de reacción fue de una hora y durante la reacción se hicieron adiciones sucesivas del oxidante, con el fin de evitar su descomposición por la temperatura, principalmente cuando se utilizó peróxido de hidrógeno.

La primera adición del oxidante daba inicio a la reacción, por lo que en ese momento se consideró el tiempo inicial, a partir de entonces se realizaron otras tres adiciones del oxidante durante la reacción, realizadas después de los primeros tres muestreos.

---

Para cada reacción se hicieron muestreos a los 10, 20, 30 y 60 minutos, se tomó una alícuota de 0.2 mL de cada fase, para cada tiempo de muestreo, y cada muestra fue analizada en el cromatógrafo de gases para determinar su composición. Adicionalmente se tomó una alícuota de 0.5 mL del disolvente de extracción para darle seguimiento al agente oxidante mediante yodometría o permanganometría.

Las variables que intervienen en el proceso de desulfuración oxidativa que se estudiaron en este trabajo fueron el agente oxidante utilizado, la humedad del catalizador, el soporte del catalizador y el tratamiento previo de ciclos de reducción y oxidación (ciclos redox, CR) que recibió el catalizador. Todas estas variables sirvieron para determinar las condiciones de operación del sistema continuo.

Los experimentos realizados en el sistema por lotes se muestran en la tabla 3.1, dichos experimentos están clasificados según el catalizador. También se especifica el número de prueba, el oxidante y la relación oxígeno/azufre (O/S) utilizada.

Tabla 3.1 Pruebas realizadas en el reactor por lotes.

Catalizador	No. de prueba	Cantidad de catalizador (g)	Relación O/S	Oxidante
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	525	0.1	6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	527	0.5	( <sup>b</sup> )	
	530 <sup>a</sup>	0.2	11	
	626	0.1	11	
<b>V15Al</b>	531 <sup>c</sup>	0.2	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	532 <sup>d</sup>			TBHP
	540 <sup>d</sup>			
	541 <sup>c</sup>	0.4	7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	548 <sup>a</sup>			TBHP
	550 <sup>a</sup>			
<b>V001</b>	625	0.1	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>V001R</b>	627	0.1	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	624	0.1	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>V15Al reducido<sup>e</sup></b>	534	0.2	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	560 <sup>f</sup>	0.1		TBHP
	572 <sup>g</sup>			
<b>V12Ti reducido<sup>e</sup></b>	573	0.1	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	574			TBHP

<sup>a</sup> Al catalizador de esta prueba se le realizaron CR después de la reacción.

<sup>b</sup> Prueba de referencia realizada sin DBT's con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> equivalente a una O/S=11

<sup>c</sup> Prueba donde el catalizador recibió un pretratamiento de secado.

<sup>d</sup> Prueba donde el catalizador recibió un pretratamiento de humectación.

<sup>e</sup> La reducción de estos catalizadores se llevó a cabo con CR.

<sup>f</sup> El catalizador proveniente de la prueba 548 se redujo con CR y posteriormente fue analizado en esta prueba.

<sup>g</sup> El catalizador proveniente de la prueba 550 se redujo con CR y posteriormente fue analizado en esta prueba.

### 3.1.1 Agente oxidante (AO).

Se hicieron experimentos utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o TBHP para estudiar el efecto del agente oxidante. Se añadió la misma cantidad molar de oxígeno reactivo considerando que 1ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es equivalente a 1.4ml de TBHP, así se mantuvo la relación O/S durante las pruebas.

El efecto del oxidante utilizado se analizó variando el tipo y cantidad de catalizador, en la tabla 3.2 se muestra el catalizador utilizado para cada experimento.

Tabla 3.2 Experimentos para analizar el efecto del agente oxidante (AO).

Experimento	Catalizador	Pruebas comparadas (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vs. TBHP)
AO 1	0.2g V15Al seco	531 vs. 541
AO 2	0.4g V15Al seco	548 vs. 550
AO 3	0.1g V15Al reducido	560 vs. 572
AO 4	0.1g VTi reducido	573 vs. 574

### 3.1.2 Humedad del catalizador (HC).

Se utilizó V15Al, al cual se le dio un pretratamiento de secado (en la estufa a 120 °C durante 48 horas) o de humectación (en ambiente saturado de humedad durante 48 horas). En la tabla 3.3 se describe la prueba realizada y el oxidante correspondiente.

Tabla 3.3 Experimentos realizados para analizar el efecto de la humedad del catalizador.

Experimento	Oxidante	Pruebas comparadas (seco vs. húmedo)
HC 1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	531 vs. 532
HC 2	TBHP	541 vs. 540

### 3.1.3 Tratamiento de reducción y oxidación a temperatura programada. Ciclos redox (CR).

Este tratamiento se le dio al V15Al para trabajar con su forma reducida. El tratamiento consiste en reducir el catalizador (TPR), luego oxidarlo (TPO) y finalmente volverlo a reducir (TPR). Al catalizador se le realizaron tres reducciones y dos oxidaciones (TPR1-TPO1-TPR2-TPO2-TPR3).

El equipo en donde se realizan los CR del catalizador está detallado en el Apéndice II. Después de los CR, el catalizador se utilizó en la reacción de ODS con los diferentes oxidantes, como se muestra en la tabla 3.4. En estas pruebas se compara el catalizador en su forma oxidada ( $V_2O_5$ ) contra su forma reducida ( $V_2O_3$ ).

Tabla 3.4 Experimentos realizados para analizar el efecto de los CR.

Experimento	Oxidante	Pruebas comparadas (oxidado vs. reducido)
CR 1	$H_2O_2$	531 vs. 560
CR 2	TBHP	541 vs. 572

Al realizar los CR también se puede analizar la facilidad del catalizador para regenerarse, ya que mientras se encuentra en reacción es expuesto a reducciones y oxidaciones sucesivas. Se analizó este efecto en los catalizadores después de ODS, las pruebas realizadas se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Experimentos realizados para el análisis de la facilidad del catalizador para regenerarse.

Experimento	Catalizador	Prueba	No. de reducciones realizadas (TPR)
CR 3	$V_2O_5$	527	2
		530	
CR 4	V15Al	548	3
		550	

Los análisis TPR-TPO realizados a los experimentos detallados en la tabla 3.5 fueron comparados con los análisis realizados a los catalizadores originales, sin haber participado en alguna reacción. Para comparar los análisis TPR-TPO de los catalizadores se consideró la temperatura de reducción u oxidación y la cantidad de catalizador reducida u oxidada, tomando como base los valores del catalizador original.

### 3.1.4 Soporte del catalizador (SC).

Se utilizó V15Al y V12Ti reducidos, con CR hasta la tercera reducción. En la tabla 3.6 se muestran los experimentos realizados con diferente catalizador y agente oxidante.

Tabla 3.6 Experimentos realizados para analizar el efecto del soporte del catalizador.

Experimento	Oxidante	Pruebas comparadas (V15Al vs. V12Ti)
SC 1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	560 vs. 573
SC 2	TBHP	572 vs. 574

## 3.2 SISTEMA CONTINUO

Para comprobar que las variables estudiadas en el sistema por lotes también sean favorables en este sistema, se realizaron pruebas de extracción con las cuales se analizó el tipo de reactor adecuado y el efecto de empacar el reactor con perlas de vidrio; también se realizaron pruebas de desulfuración oxidativa para evaluar el efecto del flujo de alimentación, del tiempo de operación y el de residencia.

En todos los experimentos se alimentó de manera independiente el acetonitrilo de la mezcla modelo. Los flujos de alimentación fueron controlados con diferentes medios, en algunas pruebas el flujo se controló con válvulas de salida colocadas al final de los contenedores y en otras se utilizó una bomba peristáltica (sus características se encuentran en el Apéndice II). Ambos flujos se mezclaron a la entrada del reactor y a lo largo de este.

Se utilizaron cinco diferentes reactores, los cuales se pueden observar en la figura 3.1. En todos los reactores la alimentación se dio por la parte superior y la muestra se colectó por la parte inferior.

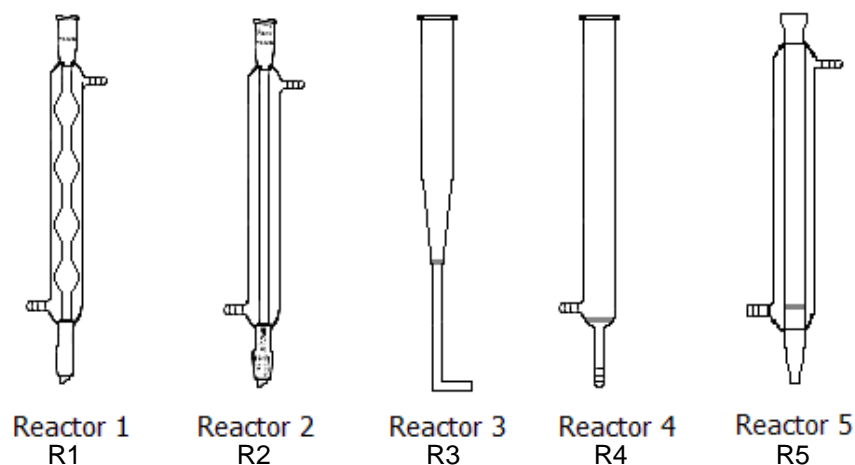


Fig. 3.1 Reactores utilizados en el sistema continuo. El R4 y R5 tienen un plato poroso a la salida del reactor. En el R1 y R2 el flujo de los reactivos se dio por la coraza.

Se trabajó con una mezcla modelo de diesel, compuesta por 0.5 g de DBT disueltos en 500 mL de hexadecano. El disolvente de extracción fue acetonitrilo y se utilizó como oxidante  $H_2O_2$  o TBHP. En algunos experimentos se trabajó con mezcla modelo y acetonitrilo que ya habían sido utilizados en otras pruebas, por lo que se les llama “reutilizados”.

El catalizador empleado fue pentóxido de vanadio soportado en esferas de alúmina (marca Condea) al 6% (V6Al), preparado mediante impregnación por exceso de volumen (el método de preparación se encuentra en el apéndice V).

En la tabla 3.7 se detallan las pruebas realizadas en el sistema continuo especificando la temperatura de operación, el flujo utilizado, la relación D/D, el tiempo de operación, el tipo de reactor (E: empacado con perlas de vidrio), el agente oxidante y si los reactivos eran nuevos (N) o reutilizados (R).



Tabla 3.7 Pruebas realizadas en el sistema continuo.

V6AI							
Prueba	No. Reactor	Flujo mL/min	T (°C)	D/D	t (min)	Reactivos	Oxidante
579	4E	8	19	0.5	60	N	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
584				1	120		
585			1	51	120	N	TBHP
586				60		R	
602	5E	24	59	1.8	240	N	TBHP
606		19	62	1.2	210	R	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
617		73	45	1	60		
638		21	62	1	360	<sup>(b)</sup>	
Sin catalizador <sup>(a)</sup>							
Prueba	No. Reactor	Flujo mL/min	T (°C)	D/D	t (min)	Reactivos	
567	1	192	19	1	60	R	
568	2	166					
569	3	242					
578	4E	34					
591	5E	36	49	1	166	N	
599	5E	23	48	1.5	130	R	

<sup>(a)</sup> Estos experimentos corresponden a las pruebas de extracción, por lo que no se utilizó catalizador ni oxidante.

<sup>(b)</sup> En esta prueba se utilizó hexadecano reutilizado y acetonitrilo destilado.

### 3.2.1 Pruebas de extracción (PE).

Las pruebas realizadas en esta sección sirvieron para evaluar el grado de mezclado que se logró entre la fase de la mezcla modelo y la del acetonitrilo, para así elegir el reactor que garantizara una buena extracción y que se utilizaría en las pruebas posteriores.

En la tabla 3.8 se enlistan las pruebas de extracción realizadas y se indica si se utilizó bomba o válvula, las demás características de la prueba, como el flujo o la temperatura pueden observarse en la tabla 3.7.

Tabla 3.8 Pruebas de extracción. Entre paréntesis se indica el número de la prueba.

Prueba	No. de reactor	Control de flujo
PE 1 (567)	1	Válvula
PE 2 (568)	2	Válvula
PE 3 (569)	3	Válvula
PE 4 (578)	4E	Válvula
PE 5 (591)	5E	Bomba
PE 6 (599)	5E	Bomba

Se tomó una muestra al final del reactor después de una hora del proceso de extracción, esta muestra se dejó reposar hasta que se separara la fase del acetonitrilo de la de la mezcla modelo. Una vez separadas las fases se tomó una alícuota de 2 mL de cada una y se analizó en el cromatógrafo de gases.

### 3.2.2 Desulfuración oxidativa en el proceso continuo (DO).

Se trabajó con el reactor 5, su enchaquetado permitió que se pudiera controlar la temperatura de operación y para controlar los flujos de todos los experimentos de esta sección se utilizó la bomba peristáltica. También se realizaron experimentos con el reactor 4, en este la temperatura se controló por medio de resistencias colocadas en forma de espiral alrededor del reactor y cubiertas con una tela aislante.

En todos los experimentos se adicionó el oxidante junto con la fase del disolvente, las adiciones se realizaron a determinados tiempos de tal manera que se mantuviera una concentración constante en la alimentación del oxidante. Para conseguirlo, se añadió a un determinado volumen de acetonitrilo una cantidad de oxidante, al terminarse ese volumen se alimentó nuevamente el volumen de acetonitrilo con su correspondiente cantidad de oxidante y así sucesivamente hasta finalizar el tiempo de reacción. El catalizador utilizado fue V6Al.

Primero se trabajó con el reactor 4. Se hicieron dos experimentos a temperatura ambiente (19 °C), manteniendo un flujo de 8 mL/min, variando la relación D/D y utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Posteriormente se llevaron a cabo dos pruebas con TBHP variando las temperaturas y manteniendo un flujo de 8 mL/min y una relación D/D=1. En estas últimas pruebas se trabajó con TBHP porque a mayores temperaturas se descompone en menor cantidad que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Después se trabajó con el reactor 5. El catalizador se distribuyó en tres camas a lo largo del reactor, cada una de 2 g. La primera cama se colocó a 10 cm del plato poroso, la segunda a 20 cm y la tercera a 30 cm.

Las pruebas realizadas en esta sección se llevaron a cabo variando el oxidante, el flujo, la relación D/D y la temperatura, con el fin de observar la combinación de variables que diera como resultado una mejor actividad del DBT.

En la tabla 3.9 se presenta un resumen de las pruebas realizadas en el sistema continuo para evaluar la desulfuración oxidativa y se incluyen las condiciones de operación de las reacciones.

Tabla 3.9 Pruebas de desulfuración oxidativa en el sistema continuo.

Prueba	No. de prueba	Reactor	Tiempo (min)	Flujo (mL/min)	Temperatura (°C)	Oxidante	Relación D/D
DO 1	579	4E	60	8	19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5
	584		120				1
DO 2	585	4E	120	8	51	TBHP	1
	586				60		
DO 3	602	5E	240	24	59	TBHP	1.8
	606		210	19	62	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.2
	617		60	73	45		1
	638		360	21	62		1

---

---

## CAPÍTULO IV

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas descritas en el “Desarrollo experimental” y su análisis. También está dividida en dos partes correspondientes al sistema continuo y por lotes. Los primeros resultados y su discusión son del sistema por lotes, posteriormente se presentan los resultados del sistema continuo.

### 4.1 SISTEMA POR LOTES.

Los resultados de esta sección están expresados como porcentaje de remoción y producción de sulfonas, como están definidos en la sección 2.1. Para cada apartado se presentan los resultados de reactividad para los tres compuestos dibenzotiofénicos (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT).

En la figura 4.1 se muestra la reactividad del DBT. Según los valores mostrados en esta figura, indistintamente del oxidante que se utilice, se obtiene un valor máximo de extracción de DBT en los primeros minutos de la reacción, mientras que la producción de sulfonas va aumentando hasta alcanzar un valor constante aproximadamente a los 60 minutos de reacción.

La tendencia de la figura 4.1 la presentaron también el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT en todas las pruebas realizadas en el sistema por lotes, por lo cual no se

presentan sus gráficas. Para realizar los análisis correspondientes únicamente se muestran los resultados de reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos a los 60 minutos de reacción.

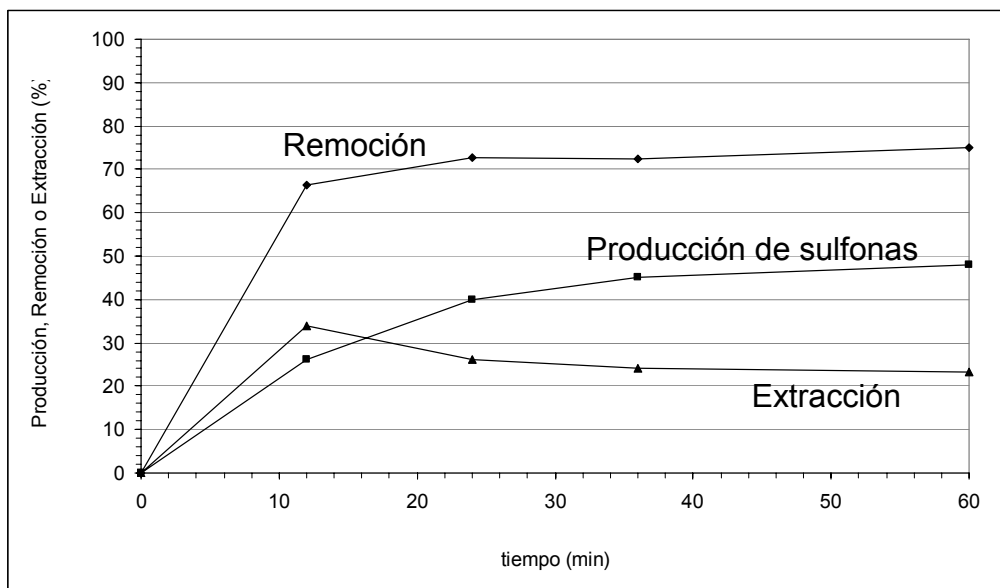


Figura 4.1. Perfil de actividad del DBT.

#### 4.1.1 Agente oxidante (AO).

Las pruebas realizadas para determinar el mejor agente oxidante están basadas en la producción de sulfonas y en la remoción de compuestos dibenzotiofénicos. En las tablas 4.1 a 4.4 se muestran los resultados de éstas pruebas a 60 minutos de reacción y para los diferentes catalizadores utilizados: pentóxido de vanadio soportado en alúmina al 15% (V15Al), V15Al reducido con CR (V15Al-red) y pentóxido de vanadio soportado en titania al 12% reducido con CR (V12Ti-red). En la gráfica de la figura 4.1 se muestra la reactividad del DBT (dibenzotiofeno), misma tendencia que mostraron el 4-MDBT (4-metildibenzotiofeno) y el 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzotiofeno) en todas las pruebas de esta sección.

Tabla 4.1 Resultados de actividad de la prueba AO 1.  
Catalizador: 0.2 g V15Al. O/S=11.

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Oxidante
DBT	531	76	99	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	541	48	75	TBHP
4-MDBT	531	48	87	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	541	33	61	TBHP
4,6-DMDBT	531	26	70	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	541	18	47	TBHP

Tabla 4.2 Resultados de actividad de la prueba AO 2.  
Catalizador: 0.4 g V15Al. O/S=7.

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Oxidante
DBT	548	68	98	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	550	46	72	TBHP
4-MDBT	548	19	66	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	550	27	60	TBHP
4,6-DMDBT	548	6	48	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	550	11	46	TBHP

Tabla 4.3 Resultados de actividad de la prueba AO 3.  
Catalizador: 0.1 g V15Al-red. O/S=11.

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Oxidante
DBT	560	76	96	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	572	10	58	TBHP
4-MDBT	560	63	94	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	572	7	47	TBHP
4,6-DMDBT	560	41	83	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	572	5	39	TBHP

Tabla 4.4 Resultados de actividad de la prueba AO 4.  
Catalizador: 0.1 g V12Ti-red. O/S=11.

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Oxidante
DBT	573	16	48	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	574	12	54	TBHP
4-MDBT	573	10	39	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	574	11	44	TBHP
4,6-DMDBT	573	7	31	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	574	9	36	TBHP

Haciendo un análisis de las tablas 4.1 a 4.4, al utilizar V15Al o V15Al-red, se obtiene una mejor remoción para los tres compuestos dibenzotiofénicos si se trabaja con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como oxidante. Al utilizar V12Ti-red la remoción es ligeramente mejor para los tres compuestos si se utiliza terbutil hidroperóxido (TBHP).

La producción de sulfonas varía para cada compuesto dibenzotiofénico. Para el DBT la producción es mejor con  $H_2O_2$ . Para el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT la producción no solo depende del oxidante sino también del catalizador y la relación oxígeno azufre (O/S) utilizados. Los resultados de los últimos muestran que con una O/S=11 y V15Al normal o reducido la producción de sulfonas es mayor con  $H_2O_2$ . Pero si se utiliza V12Ti-red o V15Al con una O/S=7, la producción es mejor con TBHP.

Para poder garantizar que durante toda la reacción hubiera oxidante se hicieron valoraciones yodométricas o permanganométricas, según se utilizó  $H_2O_2$  o TBHP. En general, para todas las pruebas realizadas en el sistema por lotes, el seguimiento del oxidante es como se muestra en la figura 4.2.

La figura 4.2(a) indica que la cantidad de  $H_2O_2$  era mínima antes de realizar la siguiente adición del mismo. Esta descomposición puede ser una medida de la actividad del catalizador (V15Al), ya que el catalizador actúa sobre el oxidante produciendo oxígeno reactivo, que es responsable de la oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos.

La valoración del TBHP se encuentra en la figura 4.2(b), la cual muestra la misma tendencia de descomposición que el  $H_2O_2$  aunque en menor proporción. Se observa que el V15Al no descompone tanto al TBHP como al  $H_2O_2$ .

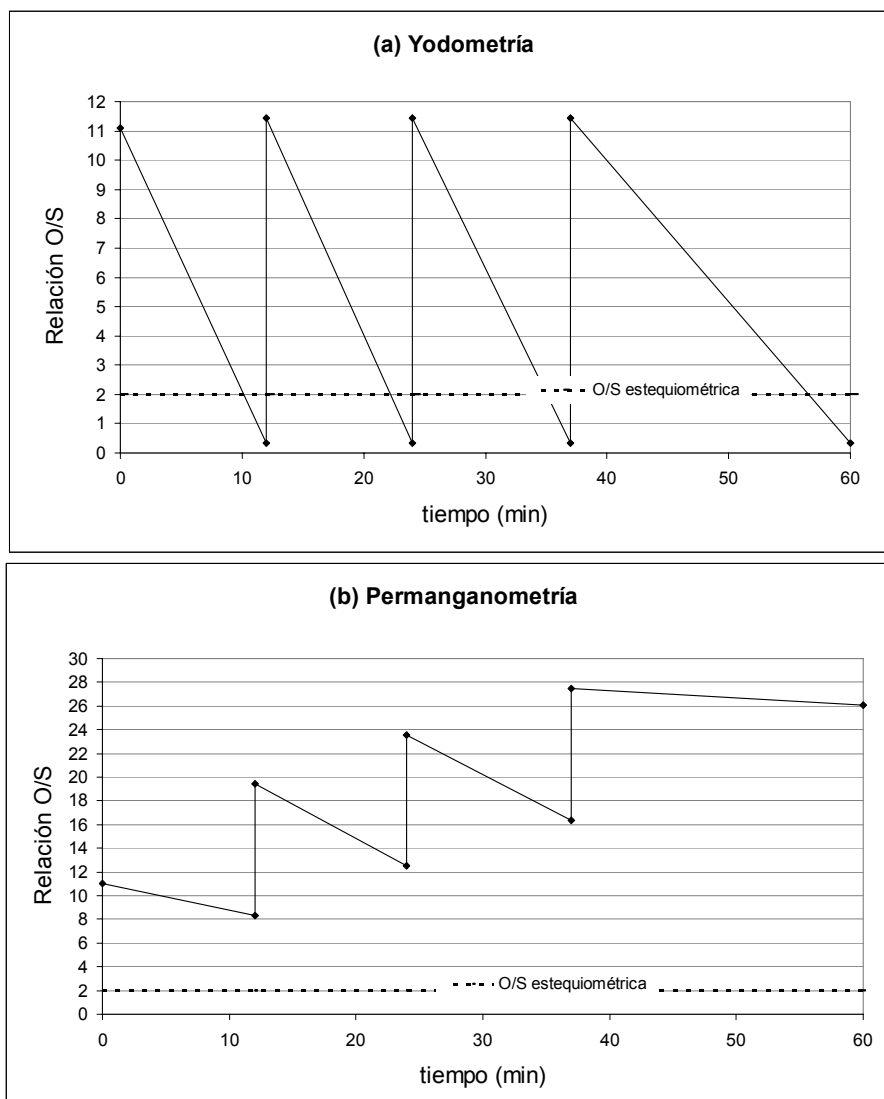


Fig. 4.2 Valoración para monitorear la presencia de oxidante en la reacción: (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (b) TBHP. Catalizador: V15Al.

En la figura 4.3 se muestran las valoraciones para las pruebas realizadas con un catalizador diferente al anterior, en este caso es V12Ti.



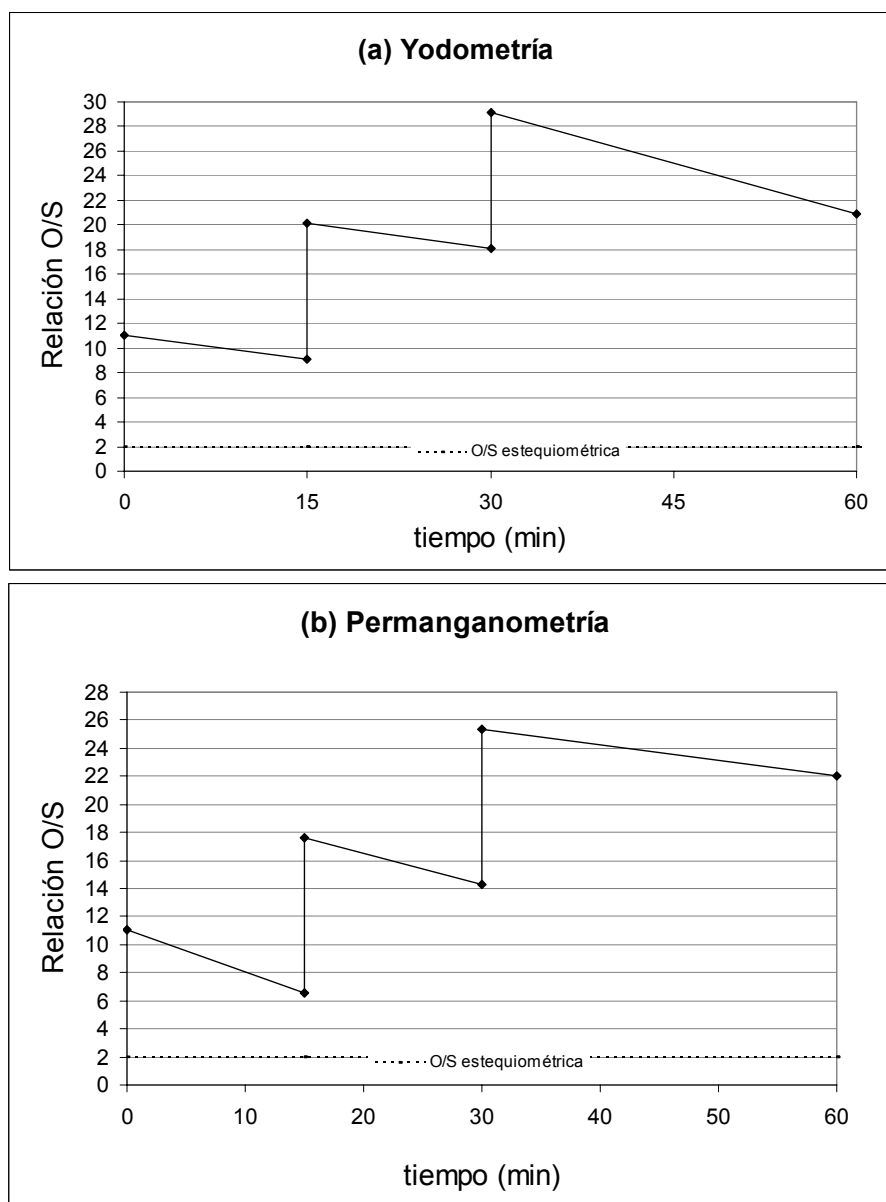


Fig. 4.3 Valoraciones para monitorear la presencia de oxidante en la reacción. (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  y (b) TBHP. Catalizador: V12Ti.

Comparando la figura 4.2 con la figura 4.3, se observa que en la última los oxidantes sufren una menor descomposición, que libera una menor cantidad de oxígeno reactivo y por consiguiente genera una menor producción de sulfonas en comparación con las pruebas donde el catalizador utilizado fue V15Al. Los resultados de actividad del V12Ti (Tabla 4.4) muestran que la reactividad de los DBT's con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  o con el TBHP es similar y así también es la descomposición de los oxidantes mostrada en las valoraciones de la figura 4.3.

#### 4.1.2 Humedad del catalizador (HC).

Los valores de remoción y producción de sulfonas de los compuestos dibenzotiofénicos de las pruebas realizadas en esta sección se encuentran en la tabla 4.5 y en la tabla 4.6.

Al utilizar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se observa una diferencia casi despreciable entre los resultados de las pruebas donde se utilizó el catalizador seco y húmedo, tanto para la remoción como para la producción de sulfonas. Esta tendencia la presenta el DBT, el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT.

Por el contrario, al utilizar TBHP se encuentran grandes diferencias para la remoción y la producción de sulfonas, siendo mayores los valores de éstos si el catalizador recibe un pretratamiento de secado.

Tabla 4.5 Resultados de actividad de la prueba HC 1. Oxidante: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Catalizador V15Al
DBT	531	76	99	seco
	532	73	96	húmedo
4-MDBT	531	48	87	seco
	532	45	84	húmedo
4,6-DMDBT	531	26	70	seco
	532	23	65	húmedo

Tabla 4.6 Resultados de actividad de la prueba HC 2. Oxidante: TBHP.

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Catalizador V15Al
DBT	540	14	54	húmedo
	541	48	75	seco
4-MDBT	540	12	46	húmedo
	541	33	61	seco
4,6-DMDBT	540	8	38	húmedo
	541	18	47	seco

De acuerdo con los valores de la tabla 4.4 y 4.5, la humedad del catalizador tiene un efecto negativo si se utiliza TBHP y no tiene efecto alguno si se utiliza  $H_2O_2$ . Esta diferencia radica en el hecho de que el peróxido de hidrógeno se encuentra al 30% y el TBHP al 70% (en solución acuosa), por lo tanto la humedad en la reacción al utilizar  $H_2O_2$  es mayor que cuando se utiliza TBHP, por eso es apreciable la diferencia del catalizador húmedo del seco cuando el agente oxidante es TBHP.

Al igual que en la sección 4.1.1, no importa si el catalizador está húmedo o seco, la producción de sulfonas y la remoción de los compuestos organoazufrados es mejor cuando se utiliza  $H_2O_2$ .

Al concluir la reacción de los experimentos de la prueba HC1, se colectó el catalizador de cada uno y se le realizó un análisis de Difracción de Rayos X (DRX) teniendo así un análisis del pentóxido de vanadio soportado en alúmina húmedo (V15Al<sub>\_532</sub>) y seco (V15Al<sub>\_531</sub>), después de haber participado en la reacción con  $H_2O_2$ .

Los resultados de DRX de ambos catalizadores además se compararon con el difractograma del pentóxido de vanadio soportado en alúmina original (V15Al), un catalizador que no había participado en alguna reacción.

En la tabla 4.7 se encuentran los valores obtenidos de los difractogramas como relación de intensidades de los picos característicos del  $V_2O_5$  y en la figura 4.4 se muestran los difractogramas de los catalizadores seco, húmedo y del catalizador original.

La relación de intensidades se obtiene con los conteos por segundo (Cps) de cada difractograma. Los conteos del pico característico ( $I_0$ ) del pentóxido de vanadio con coordenadas [001] y  $20^\circ$  se consideran el 100% y de ahí se saca el porcentaje

correspondiente para cada pico (I). Esta relación de intensidades (I/I<sub>0</sub>) se conoce como factor morfológico [Baiker y col., 1985 ].

Tabla 4.7 Factor morfológico del pentóxido de vanadio original (V15Al), seco y húmedo.

2θ (°), (h k l)	Factor morfológico ( I/I <sub>0</sub> )			
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>a</sup>	V15Al	V15Al <sub>531</sub> seco <sup>b</sup>	V15Al <sub>532</sub> húmedo <sup>b</sup>
20, (0 0 1)	1.00	1.00	1.00	1.00
26, (1 1 0)	0.90	0.86	0.55	0.83
31, (4 0 0)	0.65	0.67	0.40	0.70
22, (1 0 1)	0.35	0.35	0.26	0.49

(a) JCPDS-ICDD 9-387 para V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Shcherbinaite). (b) Catalizador evaluado después de reacción.

Al comparar las intensidades mostradas en la tabla 4.7, las intensidades del catalizador húmedo resultan más similares a las del V15Al original que las del catalizador seco. También se aprecia que el catalizador soportado presenta gran similitud de intensidades con el pentóxido de vanadio

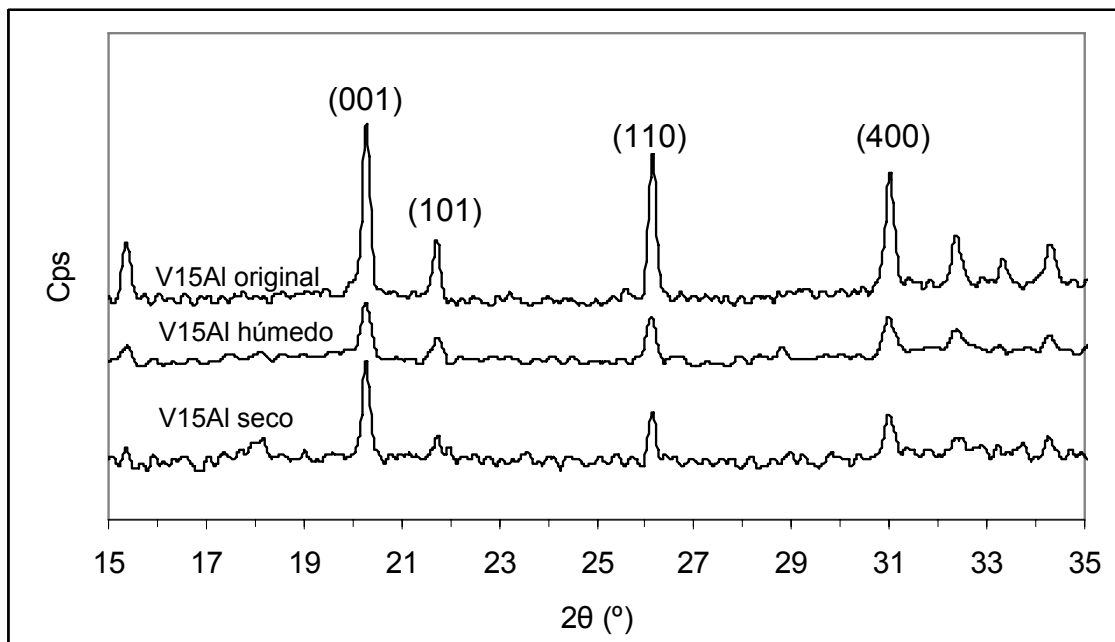


Fig. 4.4 Difractogramas de Rayos X del pentóxido de vanadio original, seco (prueba 531) y húmedo (prueba 532).

El pico principal característico del V15Al (ubicado en el plano [001] y  $20^\circ$ ) es más grande para el catalizador seco (120 Cps) que para el húmedo (67 Cps), lo cual indica que el primero es más cristalino y como se observa en la figura 4.4, este pico principal es mayor en comparación con los picos principales del catalizador original y del húmedo.

La alteración del plano [001] pudo deberse al pretratamiento de secado que recibió el catalizador. Baiker y col. (1985) han reportado que se puede modificar este plano al tratar el  $V_2O_5$  a diferentes temperaturas.

Según los resultados de la prueba HC1, no hay gran diferencia entre el catalizador seco y el húmedo, sin embargo se realizaron pruebas adicionales con diferentes catalizadores para confirmar si la alteración del plano [001] del  $V_2O_5$  modifica la reactividad de los compuestos organoazufrados en la reacción. Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla 4.8.

Los catalizadores utilizados fueron  $V_2O_5$ , V001 ( $V_2O_5$  con pretratamiento para modificar el plano [001]) y V001R (V001 redissuelto en  $H_2SO_4$ ). (Ver apéndice V para mayor referencia sobre la naturaleza de los catalizadores).

Tabla 4.8 Resultados de actividad del catalizador normal ( $V_2O_5$ ) y de los catalizadores con el plano [001] modificado (V001 y V001R).  
Oxidante:  $H_2O_2$ . O/S=11

Compuesto	Prueba	Catalizador	Producción de sulfona (%)	Remoción (%)
DBT	626	$V_2O_5$	45	97
	625	V001	51	99
	627	V001R	66	99
4-MDBT	626	$V_2O_5$	25	77
	625	V001	36	87
	627	V001R	53	95
4,6-DMDBT	626	$V_2O_5$	12	58
	625	V001	21	72
	627	V001R	37	85

De acuerdo con los resultados de la tabla anterior, los resultados del catalizador modificado son mejores que los del  $V_2O_5$  normal, presentando mayor producción de sulfonas y remoción del compuesto organoazufrado. Por otra parte, el V001R muestra en general mayor actividad que el V001 o  $V_2O_5$ .

#### 4.1.3 Tratamiento de reducción y oxidación a temperatura programada. Ciclos redox (CR).

De acuerdo con los resultados de actividad de la tabla 4.9 y 4.10, cuando se utiliza  $H_2O_2$  se obtienen mejores valores de producción de sulfonas y remoción de los compuestos dibenzotiofénicos si el V15Al ha recibido un tratamiento previo de ciclos redox (CR) para trabajar con V15Al reducido. Excepto para el DBT donde no se observa una diferencia apreciable.

Al utilizar TBHP se obtienen mejores valores de producción de sulfonas y remoción de compuestos dibenzotiofénicos si el catalizador no está reducido.

Tabla 4.9 Resultados de actividad de la prueba CR 1, utilizando  $H_2O_2$  y O/S=11.

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Catalizador
DBT	531	76	99	V15Al
	560	76	96	V15Al-red
4-MDBT	531	48	87	V15Al
	560	63	94	V15Al-red
4,6-DMDBT	531	26	70	V15Al
	560	41	83	V15Al-red

Tabla 4.10 Resultados de actividad de la prueba CR 2, utilizando TBHP y O/S=11.

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Catalizador
DBT	541	48	75	V15Al
	572	10	58	V15Al-red
4-MDBT	541	33	61	V15Al
	572	7	47	V15Al-red
4,6-DMDBT	541	18	47	V15Al
	572	5	40	V15Al-red

Se colectó el catalizador de los experimentos de la prueba CR 1 y se le realizó un análisis DRX (el V15Al de la prueba 531 ya se analizó en la sección 4.1.2: su difractograma se muestra en la figura 4.4 y la relación de intensidades en la tabla 4.7). La relación de intensidades de la tabla 4.11 muestra la comparación del trióxido de vanadio con el catalizador utilizado en la prueba 560.

Tabla 4.11 Factor morfológico del catalizador de la prueba 560.

Factor morfológico ( I/I <sub>o</sub> )		
2θ (°), (h k l)	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V15Al-red <sub>560</sub> <sup>a</sup>
33, (1 0 4)	1.00	1.00
54, (1 1 6)	0.85	0.23
36, (1 1 0)	0.80	1.39
24, (0 1 2)	0.71	0.26
41, (1 1 3)	0.36	0.19
50, (0 2 4)	0.34	0.23

(a) Catalizador evaluado después de reacción.

El catalizador de la prueba 560 debe contener preferentemente especies reducidas de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ya que este catalizador primero se utilizó en ODS en la prueba 548, después fue colectado para recibir tres reducciones (TPR3) mediante CR y así tener V15Al reducido.

En la figura 4.5 se presentan los difractogramas de los catalizadores de la prueba 531 (V15Al<sub>531</sub>) y 560 (V15Al-red<sub>560</sub>). Éstos catalizadores después de ODS son comparados con el V15Al original y V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reactivo analítico). En la misma figura se presenta el difractograma del V15Al<sub>TPR3-548</sub>, colectado después de la prueba 548 después de ODS y al cual se le realizaron tres reducciones (TPR3) mediante CR.

De acuerdo con el difractograma mostrado en la figura 4.5, la especie presente al final de la prueba 531 es pentóxido de vanadio. Esto puede corroborarse con los picos característicos del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que se presentan en ambos difractogramas. Y a pesar de que la estructura cristalina de este catalizador (V15Al) difícilmente puede ser modificada durante la reacción, su cristalinidad si cambia apreciablemente.

Al tratar el catalizador con CR para trabajar con su forma reducida se puede afirmar que una de las especies presentes es el  $V_2O_3$ , ya que en la figura 4.5 se observa que el difractograma del V15Al<sub>TPR3-548</sub> presenta los picos característicos del  $V_2O_3$ .

Con lo anterior se sabe que al inicio de la prueba 560 se está trabajando con un catalizador reducido que contiene  $V_2O_3$ , sin embargo, al final de la reacción se colectó el catalizador con el cual se obtuvo el difractograma del V15Al-red<sub>560</sub> (figura 4.5). Al comparar este difractograma con el del  $V_2O_3$  ya no se observan los picos característicos de esta especie reducida de vanadio, su cristalinidad se ha modificado considerablemente durante la reacción.

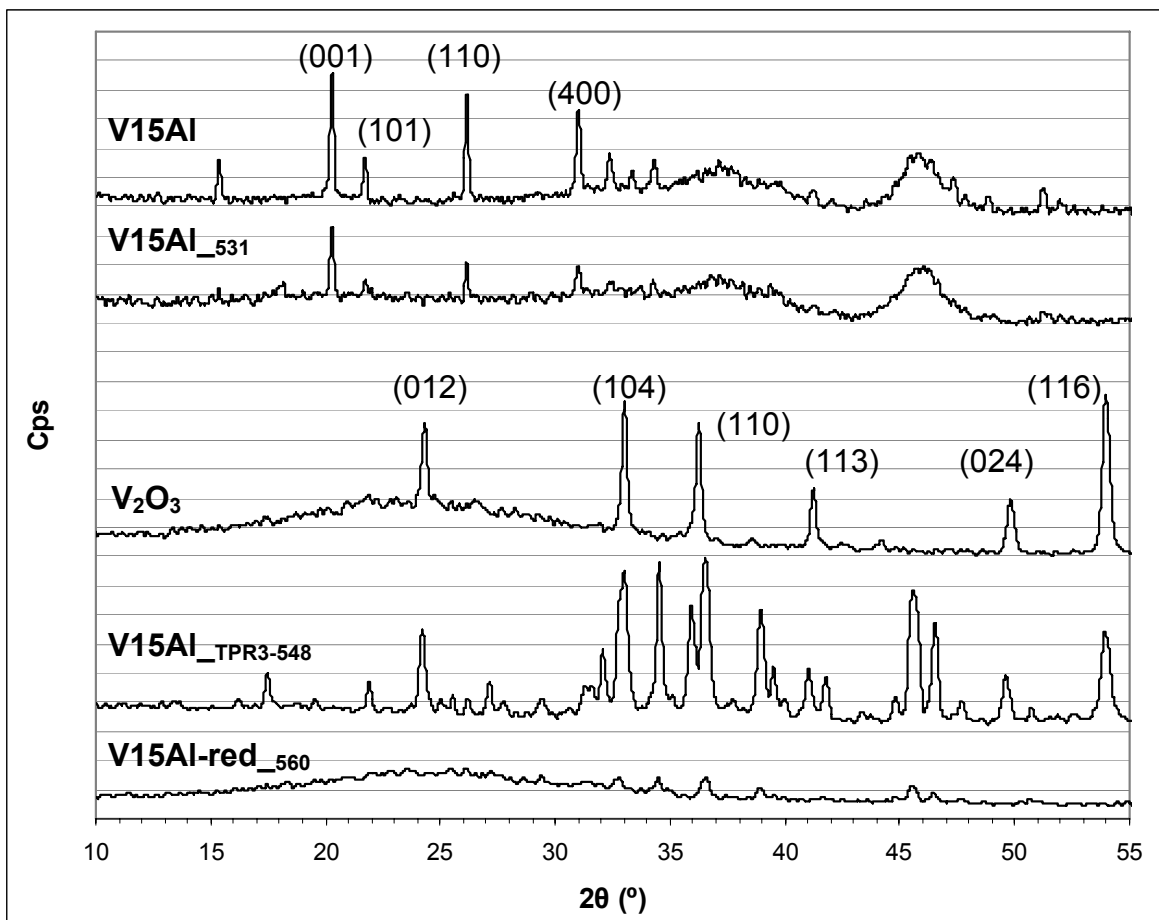


Fig. 4.5 Difractograma del catalizador con y sin tratamiento previo de CR y antes y después de ODS.



Aunque se sabe que al final de la prueba 560 una de las especies presentes es  $V_2O_3$  por la coloración de la solución y del catalizador. Lo que indica que a pesar de las constantes oxidaciones y reducciones que sufrió el catalizador durante la reacción por el efecto del oxidante, se mantuvo presente la especie  $V_2O_3$ .

Según los resultados de actividad (tabla 4.9), con las especies de vanadio reducido se obtiene mayor producción de sulfonas y remoción de compuestos dibenzotiofénicos que con el pentóxido de vanadio. Para comprobar este resultado se realizaron pruebas adicionales en las que se utilizó  $V_2O_5$  o  $V_2O_3$ , todos reactivos analíticos. Los resultados se muestran en la tabla 4.12.

Tabla 4.12 Resultados de actividad de las diferentes especies de vanadio.

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Catalizador
DBT	624	44	97	$V_2O_3$
	626	45	97	$V_2O_5$
4-MDBT	624	26	80	$V_2O_3$
	626	25	77	$V_2O_5$
4,6-DMDBT	624	13	63	$V_2O_3$
	626	12	58	$V_2O_5$

De acuerdo con los resultados anteriores, la producción de sulfonas es prácticamente la misma al utilizar trióxido que pentóxido de vanadio. La remoción se muestra ligeramente mejor con el  $V_2O_3$  que con el  $V_2O_5$ .

Los datos mostrados en las tablas 4.12 y 4.9 indican que a pesar de que se está trabajando con la misma especie activa, el  $V_2O_3$ , los resultados varían según si se utiliza un reactivo analítico o un catalizador reducido con el programa de reducción a temperatura programada, siendo los resultados de producción de sulfonas más favorables si se utiliza el catalizador reducido con los CR.

Los resultados de las pruebas para analizar la facilidad de oxidación y reducción del catalizador se presentan en las tablas 4.13 y 4.14. Donde se compara el catalizador después de reacción con el original, mediante la temperatura de cada reducción y oxidación realizada. En la figura 4.6 también puede observarse esta comparación para el V15Al. Las curvas positivas corresponden a la reducción y las negativas a la oxidación.

Para obtener la temperatura de reducción u oxidación ( $T_{\max}$ ) reportada en las tablas 4.13 y 4.14 se utilizó la curva correspondiente de los análisis TPR-TPO, que es una gráfica de diferencia de conductividad térmica en función de la temperatura. Esta curva presenta puntos máximos (reducción) y mínimos (oxidación) de la especie activa del catalizador. Con el área bajo la curva se obtiene la cantidad de especie activa del catalizador reducida u oxidada, que se reporta en las mismas tablas (ver apéndice II).

Tabla 4.13 Resultados de la facilidad del  $V_2O_5$  para oxidarse o reducirse.

	$V_2O_5^{(a)}$		CR 3			
			P 527 <sup>(b)</sup>		P 530 <sup>(c)</sup>	
	$T_{\max}$ (°C)	V reducido u oxidado (%)	$T_{\max}$ (°C)	V reducido u oxidado (%)	$T_{\max}$ (°C)	V reducido u oxidado (%)
TPR1	724	100	619	106	443	90
TPR2	808	75	903	99	526	77
TPO1	510	100	471	108	427	91

(a)  $V_2O_5$  reactivo analítico. (b)  $V_2O_5$  colectado después de la P527 sin DBT's.

(c)  $V_2O_5$  colectado después de la P530.

Tabla 4.14 Resultados de la facilidad del V15Al para oxidarse o reducirse.

	V15Al		CR 4			
			P 548		P 550	
	$T_{\max}$ (°C)	V reducido u oxidado (%)	$T_{\max}$ (°C)	V reducido u oxidado (%)	$T_{\max}$ (°C)	V reducido u oxidado (%)
TPR1	499	95	484	101	405	109
TPR2	633	91	558	104	642	59
TPR3	602	82	525	93	586	64
TPO1	416	108	507	88	475	74
TPO2	378	97	462	98	375	45

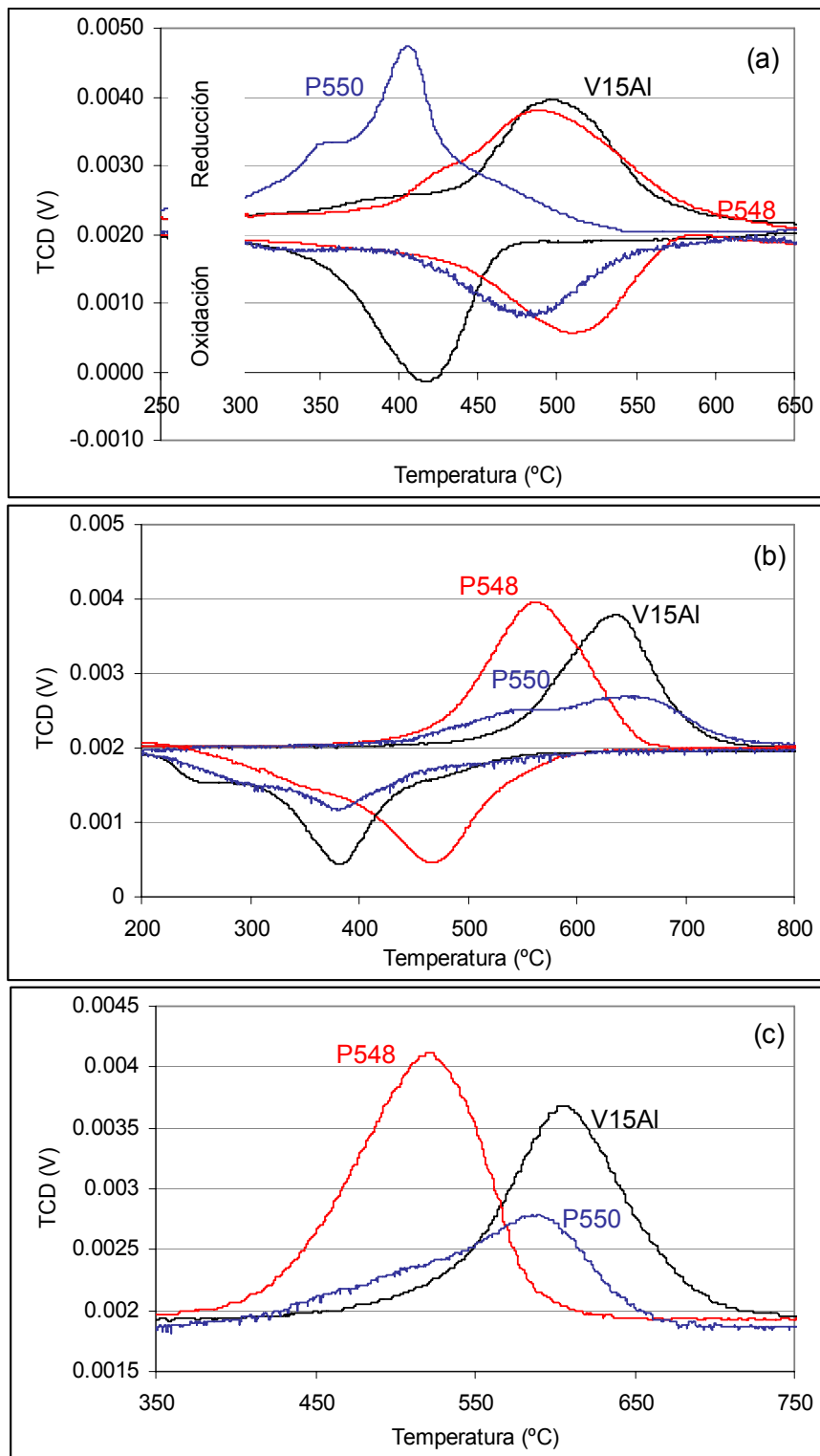


Fig. 4.6 Análisis TPR-TPO del V15Al antes y después de reacción (prueba 548 y prueba 550). (a) TPR1-TPO1 (b) TPR2-TPO2 (c) TPR3

De acuerdo con los resultados de la tabla 4.13, la primera reducción y oxidación de los catalizadores utilizados en reacción ocurre a menor temperatura que la del catalizador original. La temperatura de segunda reducción de los catalizadores de reacción es mayor que la del catalizador original para la prueba 527 y menor para la prueba 530.

El catalizador de la prueba 527 estuvo expuesto únicamente a la acción del agente oxidante, el de la prueba 530 además de estar en contacto con el agente oxidante también lo estuvo con la mezcla reactiva, y según los resultados de la tabla 4.13, el catalizador de la prueba 530 presenta una mayor facilidad para oxidarse y reducirse que el de la prueba 527. Aunque la cantidad de vanadio reducida y oxidada es menor en la prueba 530 que en la 527.

El porcentaje de vanadio reducido y oxidado que se muestra en la tabla 4.13 y 4.14 indica que una gran cantidad del vanadio que es sometido a estos procesos es reducido y oxidado, lo que señala una buena reversibilidad durante los CR y también durante la reacción.

Los casos en los que la cantidad de vanadio reducida u oxidada excede el 100% se debe a que se obtuvo una mayor redispersión del vanadio, debido al tratamiento térmico.

El catalizador soportado (V15Al) de la figura 4.6 también puede observarse en la tabla 4.14. En la prueba 548 se utilizó  $H_2O_2$  dando como resultado que la temperatura de las tres reducciones de este catalizador sea menor a la del catalizador original. Mientras que la temperatura de las oxidaciones del mismo catalizador es mayor que la del catalizador original. Lo cual significa que al llevar a cabo una reacción utilizando V15Al y  $H_2O_2$  el catalizador se vuelve más fácilmente reducible pero más difícilmente oxidable.

En la prueba 550 se utilizó TBHP y el cambio de oxidante mostró una diferencia considerable, ya que la primera y tercera reducción suceden a una temperatura menor que en el catalizador original, mientras que la segunda reducción y primera oxidación suceden a una mayor temperatura que en el catalizador original.

#### 4.1.4 Soporte del catalizador (SC).

Los resultados mostrados en la tabla 4.15 y en la tabla 4.16 indican que la reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos es mayor cuando el pentóxido de vanadio está soportado en alúmina y se utiliza  $H_2O_2$  como oxidante. Por otra parte, al utilizar TBHP como oxidante no se encuentran diferencias considerables entre los soportes utilizados, aunque la reactividad de los DBT's es ligeramente mayor para el catalizador soportado en titania.

En las figuras 4.9 y 4.10 se muestran las gráficas de las pruebas realizadas para comparar el soporte del pentóxido de vanadio, utilizando como oxidante  $H_2O_2$  y TBHP. En las figuras mencionadas se muestra únicamente la actividad del DBT, ya que como lo demuestran los datos de las tablas 4.15 y 4.16, la tendencia del 4-MDBT y del 4,6-DMDBT es igual a la del DBT.

Tabla 4.15 Resultados de actividad de la prueba SC 1, utilizando  $H_2O_2$ .

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Catalizador
DBT	560	76	96	V15Al-red
	573	16	48	V12Ti-red
4-MDBT	560	63	94	V15Al-red
	573	10	39	V12Ti-red
4,6-DMDBT	560	41	83	V15Al-red
	573	7	31	V12Ti-red

Tabla 4.16 Resultados de actividad de la prueba SC 2, utilizando TBHP.

Compuesto organoazufrado		Producción de sulfonas (%)	Remoción (%)	Catalizador
DBT	572	10	58	V15Al-red
	574	12	54	V12Ti-red
4-MDBT	572	7	47	V15Al-red
	574	11	44	V12Ti-red
4,6-DMDBT	572	5	40	V15Al-red
	574	9	36	V12Ti-red

#### 4.1.4 Comparación de catalizadores.

En las secciones anteriores se evaluó la actividad de los diferentes catalizadores utilizados según su humedad, estado de oxidación, soporte y el oxidante junto con el cual se llevara a cabo la ODS. En la figura 4.7 se muestra la actividad de cada catalizador para tener una comparación directa y así poder identificar al que proporcione una mayor producción de sulfonas.

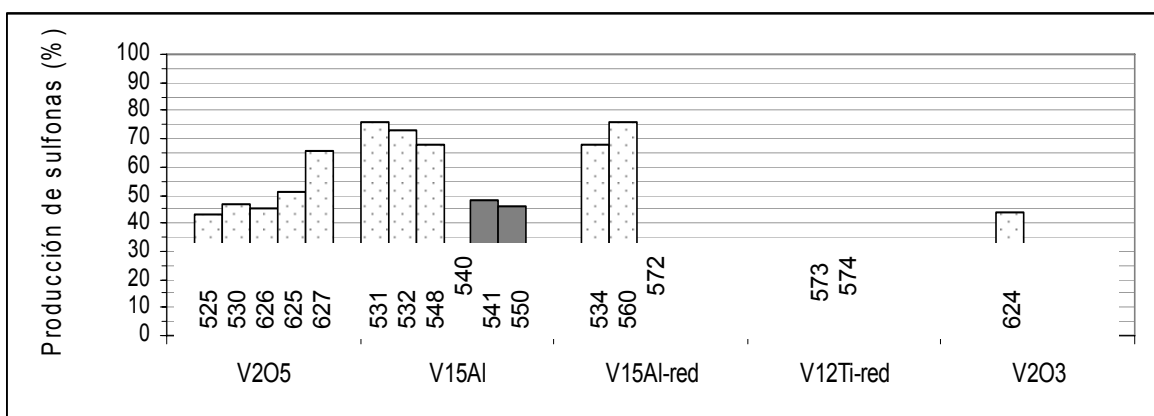


Fig. 4.7. Comparación de la actividad de los catalizadores del sistema por lotes. Barras punteadas (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Barras grises (TBHP)

Como se observa en la figura 4.7, el V15Al, normal o en su forma reducida, junto con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es la combinación catalizador-oxidante con la cual se obtienen las mayores actividades, estos resultados corresponden a las pruebas 531 y 560.

## 4.2 SISTEMA CONTINUO

### 4.2.1 Pruebas de extracción (PE).

Se realizaron varias pruebas con cada reactor para determinar el flujo con el cual se obtuviera la mayor extracción para después hacer la comparación entre los cinco reactores y elegir el mejor. Los resultados con el flujo óptimo para cada reactor se muestran en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Resultados de extracción de los reactores utilizados según el flujo óptimo de cada uno.

Prueba	Reactor	Flujo (ml/min)	Extracción de DBT (%)
PE 1	1	192	4
PE 2	2	166	51
PE 3	3	242	10
PE 4	4E	34	2

De acuerdo con los resultados de extracción de la tabla anterior, se observa que a una misma temperatura (19 °C) y con una relación diesel/disolvente de 1 (D/D=1), el reactor más adecuado para el proceso es el número 2. Aunque el flujo correspondiente para este reactor es muy elevado y resultaría en un gasto alto de reactivos así como bajos tiempos de residencia. Por lo que se busca tanto disminuir el flujo como conseguir una buena extracción.

A pesar de que el reactor 4 estaba empacado con perlas de vidrio, éstas no lograron aumentar el valor de la extracción de DBT.

A 49 °C se realizaron otras dos pruebas con el reactor 5 y variando la relación D/D, los resultados de estas pruebas se compararon con el resultado de extracción obtenido con el reactor 2, que a 19 °C resultó ser el mejor. La comparación de las tres pruebas puede observarse en la figura 4.8 y según esta comparación, el reactor más adecuado es el 5. Por esta razón las pruebas de la siguiente sección se realizaron con el reactor 5 empacado con perlas de vidrio.

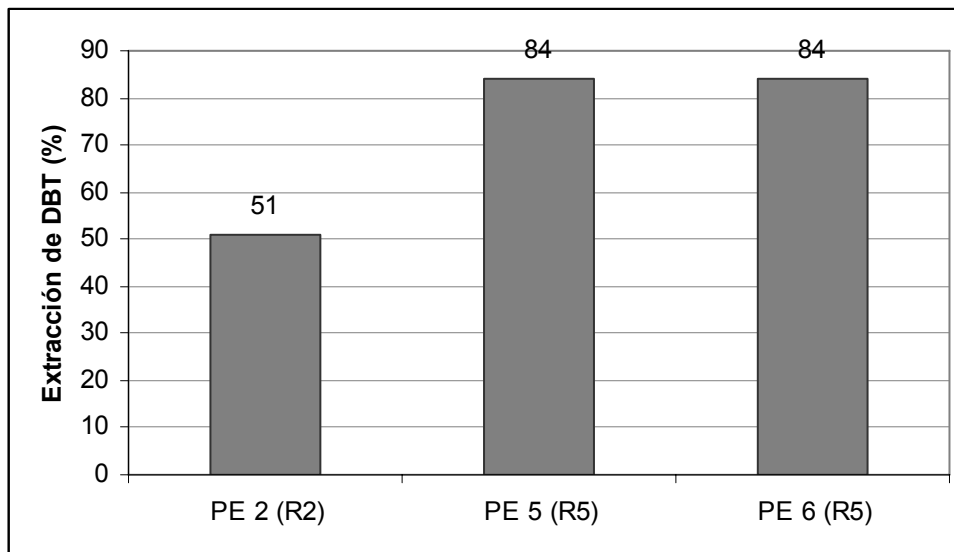


Fig. 4.8 Comparación entre los resultados de extracción de DBT a 49°C (R5) y a 19°C (R2).

En la PE5 se utilizó una relación D/D=1 y en la PE6 una D/D=1.5, sin embargo, como se observa en la figura 4.8, la diferencia de la relación D/D no afecta el resultado de extracción de DBT. Incluso las pruebas se trabajaron a diferentes flujos, a 36 ml/min en la PE5 y a 23 ml/min en la PE6, y esta diferencia de flujos tampoco afecta los resultados de extracción.

Es importante aclarar que en este sistema de extracción (hexadecano-acetonitrilo), la temperatura no influye en la solubilidad de los DBT's en las fases, por lo que la diferencia en resultados de extracción no se debe a la temperatura [Gómez et al., 2005]. La posible razón de que el reactor 5 haya resultado mejor que el reactor 2 es que además de las perlas de vidrio que promueven el contacto entre las fases, se utilizaron reactivos reutilizados menos saturados de compuestos DBT's.

Al llevarse a cabo las extracciones de la PE1 a la PE4 se utilizaron los mismos reactivos reutilizados; los de la PE1 se utilizaron en la PE2, los de la PE2 en la PE3 y así sucesivamente hasta llegar a la PE4. Conforme se hacían las extracciones y se reutilizaban los reactivos se fue saturando el disolvente de extracción de los DBT's hasta que en la PE4 no se pudo extraer más que un 2% de los compuestos.



En contraste, los reactivos de la PE5 fueron nuevos y fueron reutilizados en la PE6, pero en este caso el acetonitrilo no se encontraba tan saturado de DBT's como en las pruebas anteriores, lo que permitió que se tuvieran valores altos de extracción.

#### *4.2.2 Desulfuración oxidativa en el proceso continuo (DO).*

En todas las pruebas de esta sección se trabajó con un reactor de 254.5 cm<sup>3</sup>. El cual se empacó con perlas de vidrio de 5 mm de diámetro y el catalizador (1.8 mm de diámetro), con una fracción hueca de 42%. Con lo anterior el volumen del reactor fue de 106.9 cm<sup>3</sup>.

Para calcular el tiempo de residencia,  $\tau$ , se utilizó sólo la fracción de volumen del catalizador en el reactor, ya que la reacción se da únicamente cuando éste está presente. Las tres camas distribuidas a lo largo del reactor tienen un volumen de 21.2cm<sup>3</sup>. Con el valor anterior y el flujo utilizado en cada prueba se determinó  $\tau$ .

De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 4.9, la relación D/D no altera la producción de sulfonas o la remoción de DBT del diesel modelo, sin embargo, si modifica la extracción haciendo que se obtengan mejores resultados si se opera con una relación D/D=1.

La producción de sulfonas no fue tan elevada debido a que la temperatura de operación fue 19°C y como se sabe, la temperatura favorece la cinética de la reacción.

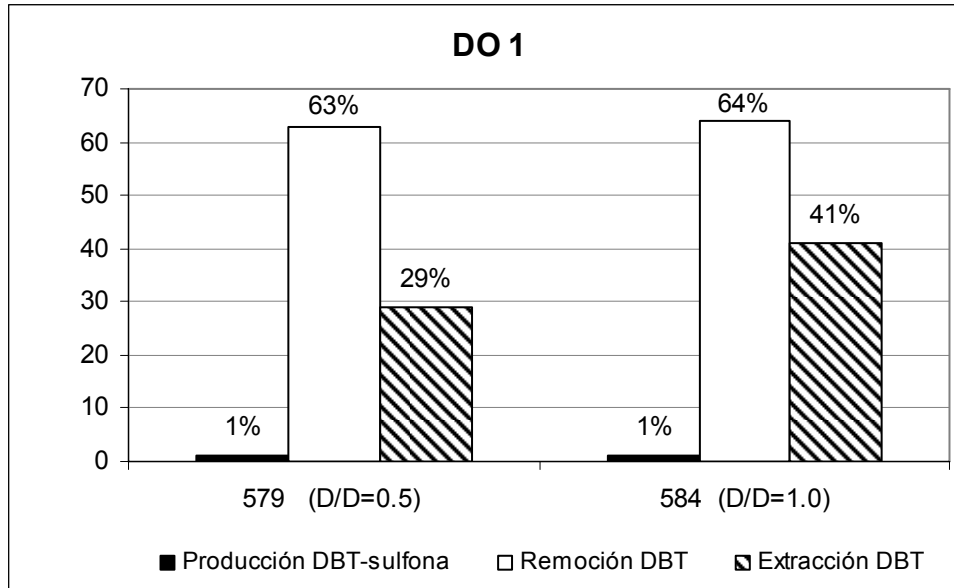


Fig. 4.9 Resultados de actividad de DBT de la prueba DO1, utilizando  $H_2O_2$ .  $T=19^\circ C$ .  $Q=8$  mL/min.  $\tau=2.65$  s.

Los resultados de la figura 4.10 muestran que aún aumentando la temperatura no mejora la producción de sulfonas como se esperaba. Al utilizar TBHP se observa que si existe una mejora en la extracción de DBT y la remoción es inferior que cuando se utiliza  $H_2O_2$ , como se observó en el sistema por lotes.

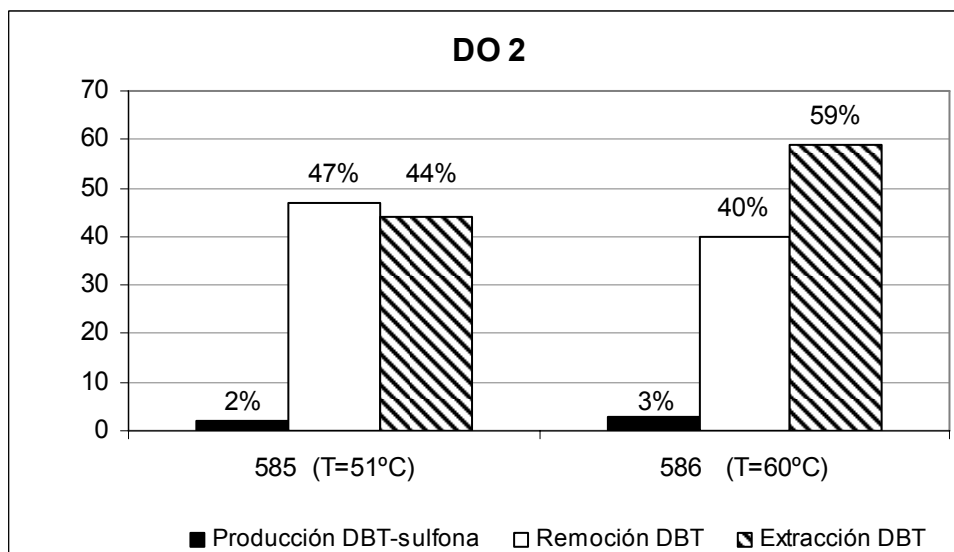


Fig. 4.10 Resultados de actividad de DBT de la prueba DO 2, utilizando TBHP.  $D/D=1$ .  $Q=8$  mL/min.  $\tau=2.65$  s.

Tampoco se vieron mejoras al utilizar reactivos nuevos como se había visto en las pruebas de extracción anteriores. Es posible que no se haya tenido una buena actividad de los DBT's porque se utilizó TBHP, y como se observó en el reactor por lotes, este oxidante únicamente proporciona una buena extracción y no producción de sulfonas o remoción de DBT's como se busca.

En la figura 4.11 se presentan los resultados de las DO utilizando TBHP o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Como se observa en dicha figura, los resultados de producción de sulfonas obtenidos con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son considerablemente mejores. Esta tendencia es la misma que se observó en el sistema por lotes.

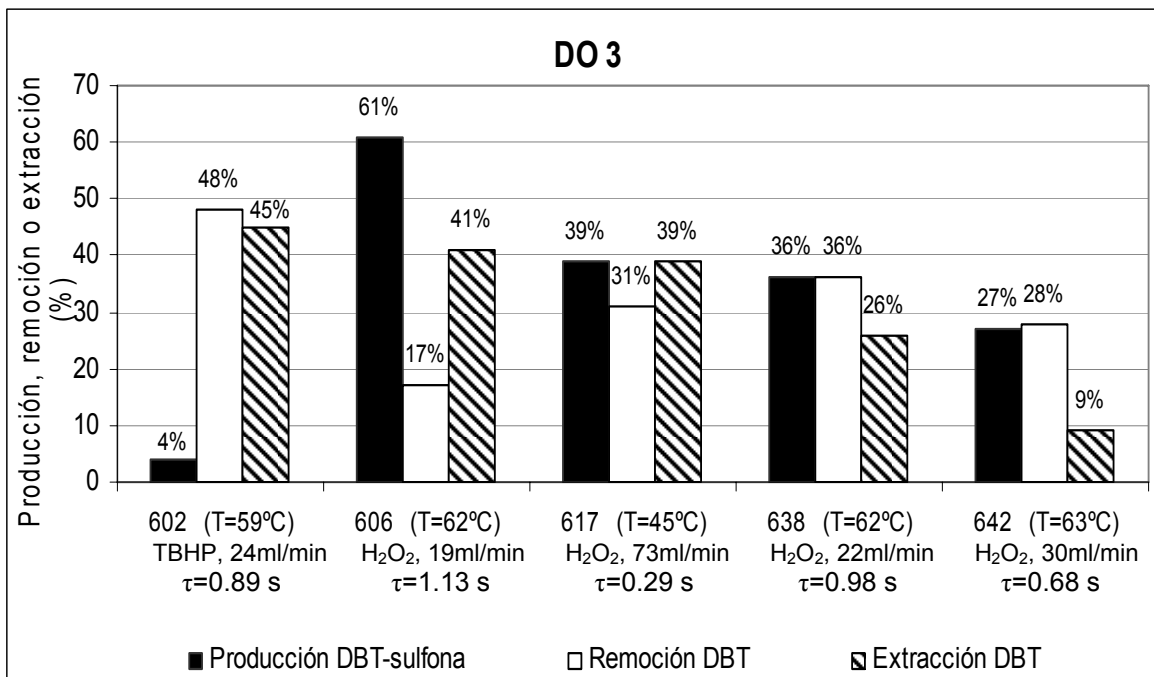


Fig. 4.11 Resultados de actividad de la prueba DO 3.

A diferencia del sistema por lotes, en el reactor continuo la extracción no es mejor si se trabaja con TBHP, como se observa en la figura 4.11, donde tres de los cinco experimentos muestran valores de extracción similares.

La diferencia de producción de sulfonas entre la prueba 606 y 617 se debe a la temperatura de operación, dando como resultado una mayor producción de

sulfonas a 62°C (prueba 606). Según los resultados de estas dos pruebas (606 y 617), el flujo no aumenta la producción de sulfonas, ya que para el sistema con el cual se trabajó, el aumento en el flujo hace que disminuya el tiempo de residencia y por lo tanto que se tenga una menor producción de DBT's, como sucedió en la prueba 617.

La diferencia de tiempo de operación de las dos pruebas mencionadas tampoco afecta la producción de sulfonas, ya que a los 30 minutos de reacción el valor de producción de sulfonas se observa constante, mostrando que con el sistema se alcanzan condiciones de operación estables en poco tiempo. Lo anterior se puede observar en la figura 4.12.

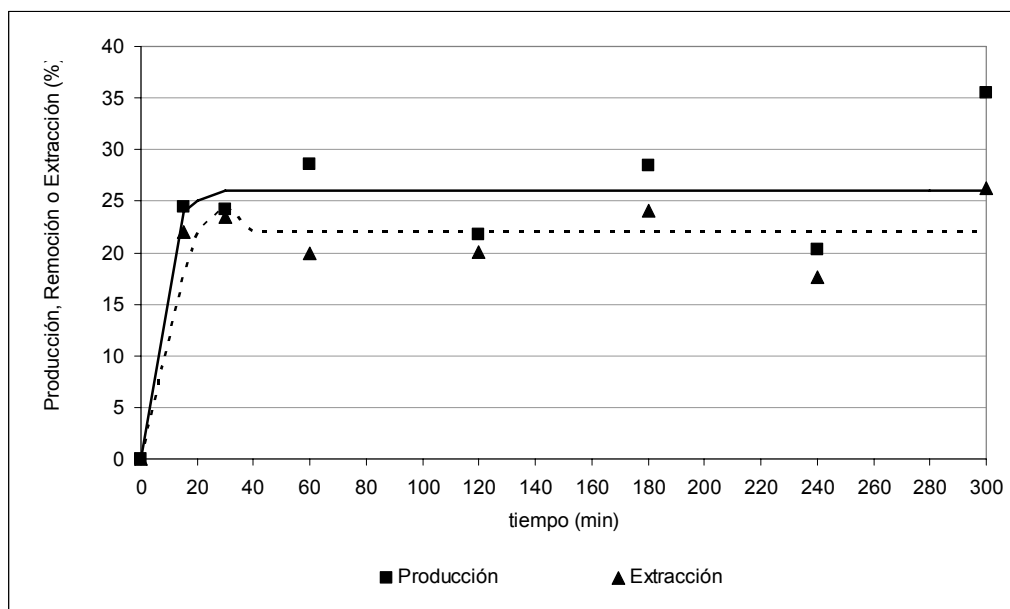


Fig. 4.12 Perfil de actividad del DBT en el reactor continuo. Líneas de tendencia: producción de sulfonas (línea continua); extracción (línea punteada).

La diferencia de producción de sulfonas mencionada previamente se le puede añadir el hecho de que en la prueba 617 los reactivos empleados fueron reutilizados de la prueba 606, lo cual reduce y limita la cantidad de DBT que pueda

reaccionar. Para estudiar la importancia de que los reactivos sean nuevos o reutilizados se procedió a destilar el acetonitrilo.

Para verificar la pureza del acetonitrilo después de ser destilado se corrieron muestras en el cromatógrafo antes y después de la destilación. En la figura 4.13 se muestran los cromatogramas correspondientes. Como se observa, se consiguió un acetonitrilo bastante limpio, con el cual se realizó la prueba 638.

A pesar de que en la prueba 638 se trabajó con acetonitrilo destilado, la producción de sulfonas (figura 4.11) no es mayor que en las demás pruebas (602, 606 y 617). Pero al destilar el acetonitrilo reutilizado se evita el gasto de reactivos.

En el cromatograma de la figura 4.13 se observa que tanto los DBT's como sus sulfonas ya no están presentes cuando el acetonitrilo ha sido destilado.

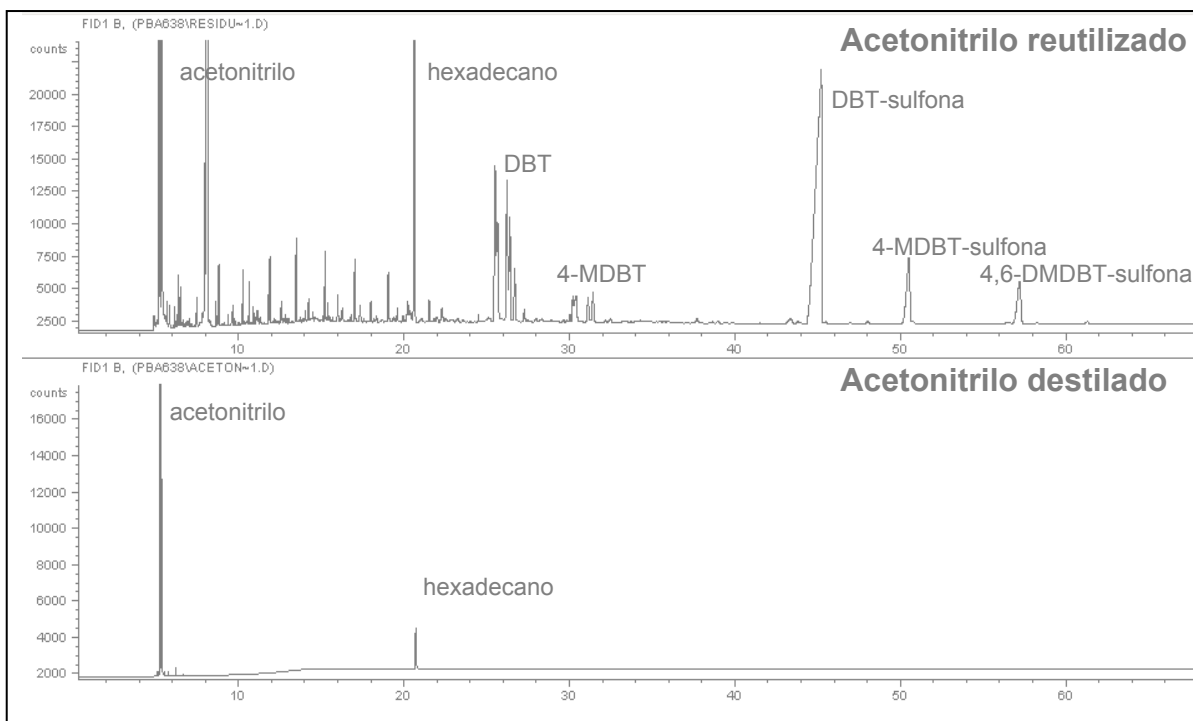


Fig. 4.13 Cromatograma del acetonitrilo antes y después de ser destilado.

## CONCLUSIONES

La desulfuración oxidativa de los compuestos dibenzotiofénicos depende del agente oxidante, del soporte catalítico y de las especies de vanadio superficiales.

Con los catalizadores de vanadio en alúmina (V15Al y V15Al reducido), sin importar si se encuentran secos o humectados, al utilizar  $H_2O_2$  se obtiene una mayor producción de sulfonas y remoción de los compuestos dibenzotiofénicos (DBT's) que al utilizar TBHP. Con el V12Ti la reactividad de los DBT's es baja y prácticamente no hay diferencia entre TBHP y  $H_2O_2$ .

La producción de sulfonas es mayor cuando se utiliza  $H_2O_2$ , porque el V15Al tiene una gran capacidad de descomposición sobre el oxidante. Al ser así, la cantidad de oxígeno reactivo liberado para oxidar a los DBT's es mayor. Por el contrario, la interacción del V12Ti con el  $H_2O_2$  no es tan buena como para generar una alta actividad de los DBT's.

Del oxidante utilizado depende la relevancia de la humedad presente en el catalizador. A diferencia del  $H_2O_2$ , el TBHP no se decompone para formar agua. La humedad del ambiente de reacción cuando se utiliza  $H_2O_2$  es alta, por lo que no se observa un efecto de ésta sobre la actividad. En contraste, al utilizar TBHP es mejor que el catalizador se encuentre seco. El agua inhibe la reacción de ODS y al utilizar  $H_2O_2$  la humedad del ambiente de reacción es mayor que al utilizar TBHP. Sin embargo, con  $H_2O_2$  se obtiene una mejor actividad de los DBT's.

Se encontró que los tratamientos de secado del catalizador modifican su estructura cristalina haciendo que crezca preferencialmente uno de los planos del

cristal, el plano [001]. El crecimiento de este plano favorece la actividad del catalizador, y dicha actividad es aún mayor cuando el catalizador ha sido disuelto en  $H_2SO_4$ . Posiblemente debido a un cambio en la acidez del catalizador, la cual afecta la reactividad del sistema.

Con la forma reducida del V15Al y del V12Ti se obtiene una mayor actividad cuando se utiliza  $H_2O_2$ . Con este último oxidante, el V15Al reducido es mejor que el V12Ti reducido. Al utilizar TBHP el catalizador sin reducir muestra mejores actividades y con este oxidante la actividad de los DBT's es prácticamente la misma con cualquiera de los dos catalizadores reducidos.

Las especies reducidas del  $V_2O_5$  también muestran actividad catalítica sobre los DBT's. Siendo el  $V_2O_3$  la especie que proporciona la mejor actividad. Durante la reacción el catalizador sufre constantes reducciones y oxidaciones. Al estar en contacto el V15Al con  $H_2O_2$  el catalizador se reduce y oxida más fácilmente. Lo anterior demuestra la capacidad de V15Al para regenerarse durante a reacción. Por el contrario, el V15Al en presencia de TBHP no muestra una tendencia definida de facilidad para reducirse u oxidarse.

En el proceso continuo, para conseguir una buena extracción física de los DBT's entre la fase del diesel y el disolvente, es importante que el reactor se encuentre empacado, de esta manera se promueve una mayor área de contacto entre las fases y se consigue una buena extracción con flujos moderados (8-30 ml/min).

Los flujos moderados permiten un menor gasto de los reactivos y además aumentan en tiempo de residencia de los reactivos en el reactor. La distribución de tres camas del catalizador favorece la producción de sulfonas, ya que la producción de sulfonas entre cada cama promueve la extracción de éstas al acetonitrilo y por consiguiente la oxidación de más DBT's.

La temperatura es un factor determinante en el reactor continuo siendo la reactividad más alta a los 60°C. La pureza del acetonitrilo también es un factor determinante, ya que de esta manera se puede extraer más cantidad de DBT's, para luego oxidarlos a sus correspondientes sulfonas.



---

---

## REFERENCIAS

- Aida T., Yamamoto D., Iwata M. and Sakata K. Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel. *Rev. Heteroatom Chem.* 22 (2000) 241- 256.
- Babich, I.V. y Moulijn, J.A. Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82 (2003) 607-631.
- Baiker, A. , Monti, D. Influence of grain morphology of VO<sub>5n</sub> its reductibility and selectivity for methanol oxidation. *Journal of Catalysis* Vol. 91 (1985) 361-365.
- Becerra, J., Gómez, H., Navarro, J., Cedeño, L. Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos con catalizadores soportados de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* Vol.5, No.3 (2006) 301-310.
- Bonde S.E., Gore W. and Dolbear G.E. DMSO extraction of sulfones from selectively oxidized fuels. *Preparation Paper- American Chemistry Society, Division of Petroleum. Chemistry*, 44 2 (1999) 199-201.
- Cedeño, L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta, F. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* 107-108 (2005) 564-569.
- Cedeño, L., Navarro, J., Gutiérrez-Alejandre, A. Oxidative desulfuration of synthetic diesel using supported catalysts. Part II. Effect of oxidant and

- nitrogen-compounds on extraction-oxidation process. *Catalysis Today* 116 (2006) 562.
- Cedeño, L., Gómez, H., Fraustro, A., Guerra, H., Cuevas, R. Oxidative desulfuration of synthetic diesel using supported catalysts. Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catalysis Today* 133-135 (2008) 244-254.
- 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).
- Ford, J. F., Young, V. O. Prepr. Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society 10(2), (1965).C-111.
- Funakoshi, I. y Aida T. (1998). European Patent 0565324A1 and US Patent 5,753,102. (1993)
- Gomez, H. y Cedeño, L. Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. Vol.3 (2005), Artículo A28. [www.bepress.com/ijcre/vol3/A28](http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A28).
- Gómez, H., Cedeño, L. Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos del diesel. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol.5, No.3 (2006) 301-310.
- Levine, I. *Fisicoquímica*. 5a edición. Vol.2 (2004). Madrid. McGraw-Hill.

- 
- Levenspiel, O., Ingeniería de las reacciones químicas, Ed. Reverté, Barcelona, 1979. pg. 523-536
- Navarro, F., Gómez, H., Cedeño, L. Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en el diesel y turbosina con catalizador de  $V_2O_5$  soportados. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol.5, No.3. (2006) 293-300.
- Otsuki S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T. y Kabe, T. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. Energy & Fuels, Vol.14, No.6 (2000) 1232-1239.
- Skoog, Douglas A. y Leary, James J. Análisis Instrumental. (1994). Madrid. McGraw-Hill.
- Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, Internacional Student Edition, McGraw-Hill International Book Company, Tokio, 1981. Pg. 548.
- Smith, M. B. (1994). Organic Synthesis. NY. McGraw-Hill .
- Song, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. Catalysis Today 86 (2003) 211-263.
- Struckul, G. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. (1992) . Struckul G. (Ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Todres Z. V. Organic Ion Radicals, Chemistry and Applications. (2003). Marcel Dekker, Inc.

- 
- 
- Wang, D., Qian, E.W., Amano, H., Okata, K., Ishihara, A. y Kabe, T. Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 91-99.
- Weckhuysen, B., Keller, D. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 78 (2003) 25-46.
- Zanella, R., Cedeño, L., Viveros, O., Mireles, E. Desulfuración oxidativa de organoazufrados con catalizadores de oro y plata soportados en óxido de titanio. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol.6, No.2 (2007) 147-156.

---

---

**APÉNDICE I****CARACTERÍSTICAS DE LOS REACTIVOS****- Acetonitrilo.**

Marca: J.T. Baker.

Pureza: 99.9%

Fórmula: CH<sub>3</sub>CN.

Peso Molecular: 41.05 g/mol.

CAS No. 75-05-8.

Aspecto: Líquido incoloro.

Olor: Característico.

Punto de ebullición: 81°C.

Punto de fusión: -45 °C.

Presión de vapor: 9.6 kPa (20 °C).

Densidad: 0.78 g/cm<sup>3</sup>

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

**- Hexadecano.**

Marca: Sigma-Aldrich.

Pureza: 99%

Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>.

Peso molecular: 226.45 g/mol.

CAS No. 544-76-3.

Aspecto: Líquido transparente incoloro.

Olor: Ninguno.

Punto de ebullición: 287 °C.

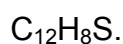
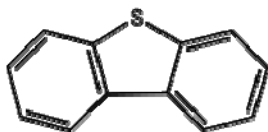
Punto de fusión: 18°C.

Presión de vapor: 1.33 HPa (20°C).

Densidad: 0.733 g/cm<sup>3</sup>.

Miscibilidad: Miscible con líquidos no polares, hidrocarburos saturados.

- Dibenzotiofeno (DBT).



Marca: Aldrich

Pureza: 98%

Peso Molecular: 184.26 g/mol.

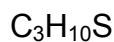
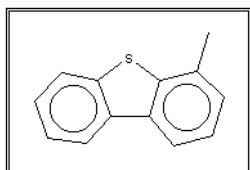
CAS No. 132-65-0.

Punto de ebullición: 332°C

Punto de fusión: 97°C.

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

- 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT).



Marca: Sigma-Aldrich

Pureza: 96%

Peso Molecular: 198.28 g/mol.

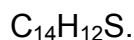
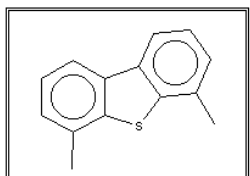
CAS No. 7372-88-5.

Punto de ebullición: 298°C

Punto de fusión: 64-68°C

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

- 4,6- dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).



Marca: Sigma-Aldrich

Pureza: 97%

Peso Molecular: 212.31g/mol.

CAS No. 1207-12-1

Punto de fusión: 153-157°C

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

- Peróxido de hidrógeno.

Marca: Reproquifin

Pureza: 30%

Fórmula:  $H_2O_2$ .

Peso Molecular: 34.01 g/mol.

CAS No. 7722-84-1

Sinónimos: Agua oxigenada, Perhidrol.

Aspecto: Líquido incoloro transparente.

Olor: Característico.

Punto de ebullición: 107°C.

Punto de fusión: -26°C.

Densidad: 1.11 g/cm<sup>3</sup>.

Presión de vapor: 18 hPa (20°C).

- Terbutil hidroperóxido (TBHP).

Marca: Aldrich

Pureza: 70%

Fórmula:  $C_4H_{10}O_2$ .

Peso Molecular: 90.12 g/mol.

CAS No. 75-91-2.

Aspecto: Líquido incoloro

Olor: Inodoro.

Punto de fusión: -3°C.

Punto de inflamación: 60°C.

Presión de vapor: 232 hPa (60°C).

Densidad: 0.945 g/cm<sup>3</sup>.

Solubilidad: Miscible con agua, etanol, acetona.

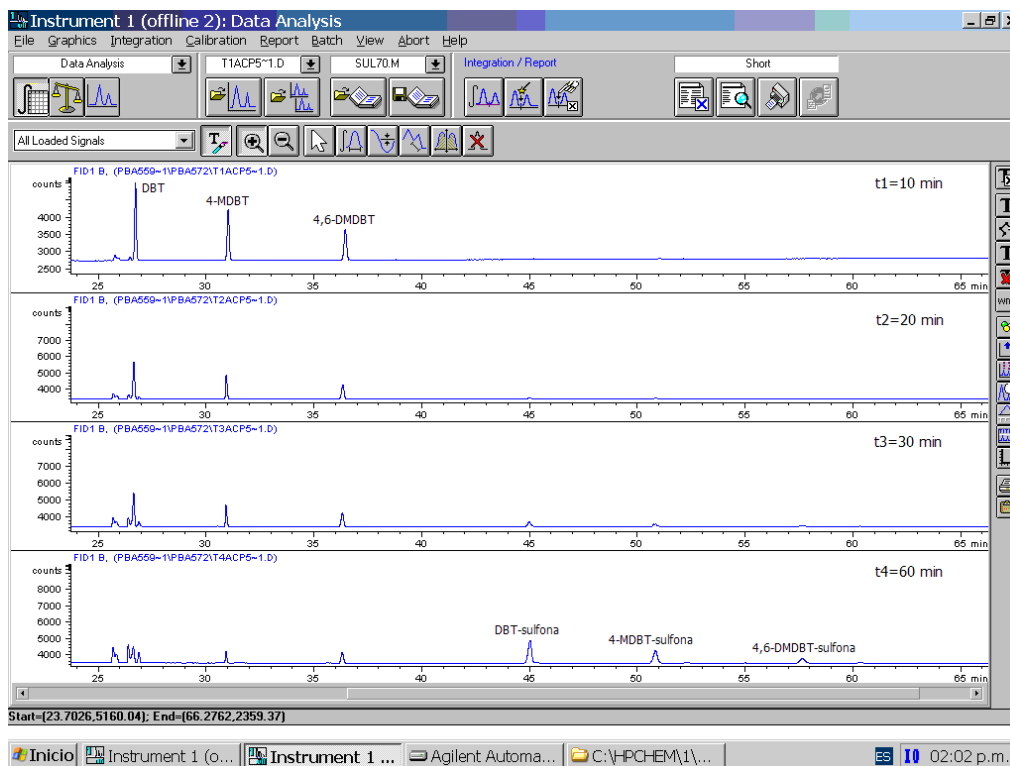
## APÉNDICE II

## CARACTERÍSTICAS DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS

Cromatógrafo de gases

El análisis cromatográfico de los componentes presentes en el diesel y en el disolvente se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases HP5890 Series II, provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna capilar PONA (goma de metil silicona, 50 m x 0.2 mm x 0.5  $\mu$ m de grosor de película).

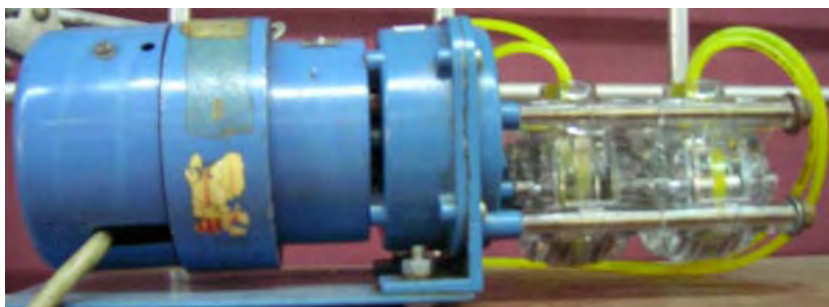
Con el software del equipo se observa el avance de la desulfuración oxidativa, proporcionando cromatogramas como el que se muestra a continuación.





En el cromatograma anterior es bastante apreciable que durante los primeros minutos de reacción los DBT's son los compuestos presentes y conforme avanza el tiempo, estos van reaccionando para formar las sulfonas correspondientes.

- Bomba peristáltica



Marca: Cole-Parmer

No. de serie 9HA83228

Modelo W21R031

115V DC

3200 RPM

Esta bomba permite el uso simultáneo de dos cabezales, con los cuales es posible utilizar diferentes flujos o con el mismo, si se cuenta con dos cabezas del mismo modelo. La bomba está conectada a un regulador de velocidad, con el cual también puede conseguirse un amplio rango de flujos. Desde 1 hasta 480 mL/min.

- TPR-TPO

Se utiliza un equipo de reducción a temperatura programada (TPR) construido en la UNICAT, donde se hace circular por el catalizador una mezcla de gases  $H_2/Ar$  (30%  $H_2$  v/v) a  $25\text{cm}^3/\text{min}$  y presión atmosférica. En la oxidación a temperatura programada se hace circular por el catalizador

reducido una mezcla de gases O<sub>2</sub>/He (15% v/v) al mismo flujo y presión que la reducción (el mismo programa de calentamiento).

La cantidad de catalizador varía según si está soportado o no, para un catalizador soportado se utiliza 0.25g de muestra y para un catalizador puro se utiliza 0.1g de muestra. El catalizador primero es reducido, para conseguirlo dicha muestra es calentada hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min con el flujo de H<sub>2</sub>/Ar. En seguida el catalizador que ha sido reducido ahora es oxidado haciéndole pasar el flujo de O<sub>2</sub>/He, igual calentándolo hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min.

A lo largo de estos procesos un software registra el tiempo (en minutos) , la temperatura (en °C) y la diferencia de conductividad de la mezcla, TCD (en V). Al graficar la TCD en función de la temperatura se obtiene una curva con uno o más puntos máximos que indican la temperatura de reducción u oxidación de la especie activa del catalizador y el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de especie activa del catalizador reducida u oxidada.

- Reactores.

El reactor batch es un matraz Pyrex de 250ml de tres bocas enchaquetado. El reactor está conectado a un sistema de calentamiento a temperatura constante y a un refrigerante por una de las bocas. De las dos bocas del reactor restantes, en una se tiene un termómetro y la otra sirve como puerto de muestreo. Dentro del reactor se mantiene una agitación constante con una parrilla magnética.

El reactor continuo es un tubo de vidrio de 3cm de diámetro que contiene un plato poroso en el fondo y un enchaquetado. Está empacado con perlas de vidrio y a lo largo del reactor se colocan las camas del catalizador.

En el centro del reactor, por la parte interior, se coloca un termómetro. Por la parte superior del reactor se introducen las mangueras (Masterflex) de alimentación y por la parte inferior se colectan los residuos de reacción.



Reactor batch



Reactor continuo

---

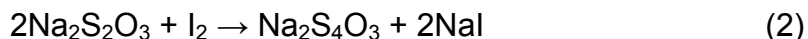
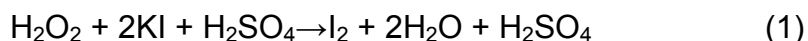
---

## APÉNDICE III

### YODOMETRÍA

A pH igual a cero, el peróxido de hidrógeno se evalúa de forma indirecta por el método de yodometría, de la ecuación (1) se observa que una mol de peróxido de hidrógeno reacciona con una mol de yoduro de potasio para dar yodo elemental y agua.

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



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

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

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

### Preparación de Reactivos.

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

### Procedimiento:

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

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

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

---

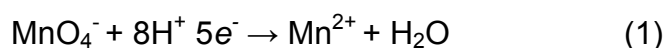
---

## APÉNDICE IV

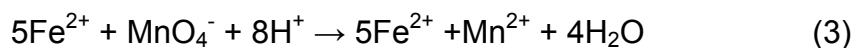
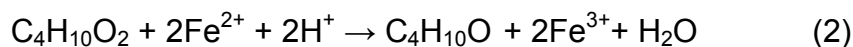
### PERMANGANOMETRÍA

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

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



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



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

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

### Preparación de reactivos.

- El ácido sulfúrico se prepara en una relación volumétrica de ácido concentrado y agua destilada de 1:20.
- El permanganato de Potasio se prepara pesando 0.9 g de permanganato de potasio aforados a 100 ml de solución de ácido sulfúrico. La concentración de esta solución es de 0.05666 M ( $\text{KMnO}_4$ , P.M. 158.04 g/mol, pureza 99.5%).
- Se prepara una solución con sal de Mohr pesando con exactitud 7.3407 g y aforar a 100ml con la solución ácida.

### Procedimiento de la valoración de TBHP.

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

---

---

## APÉNDICE V

### PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

De acuerdo con Weckhuysen y col. (2003), los catalizadores de óxido de vanadio soportados pueden prepararse con varios métodos, y con todos ellos se tiene la misma configuración del óxido de vanadio después de tratamientos prolongados de calcinación. Lo que significa que el método de preparación no afecta el ambiente de coordinación local de los óxidos de vanadio soportados. Aunque sí influye en la formación del  $V_2O_5$  cristalino. De esta manera, el método de preparación puede afectar la dispersión de los óxidos de vanadio. A continuación se presentan los dos métodos utilizados en el presente trabajo.

- Dispersión térmica o "THERMAL SPREADING".

Esta técnica se basa en la alta movilidad del  $V_2O_5$ , que presenta una temperatura Tamman de 370 °C. La dispersión térmica se consigue moliendo perfectamente la fase activa (pentóxido de vanadio) con la fase soporte ( $\gamma$ -alúmina). El óxido de vanadio se dispersa sobre el soporte y forma diferentes configuraciones superficiales de óxido de vanadio. La fuerza motriz de este fenómeno de dispersión es la disminución de la energía libre de superficie que se consigue formando una monocapa de las especies superficiales de óxido de vanadio sobre la superficie con alta energía libre del óxido del soporte. La formación de dicha monocapa también es observada durante las reacciones de oxidación de hidrocarburos sobre mezclas físicas de  $V_2O_5$  y  $TiO_2$ .

El catalizador utilizado en el presente trabajo se preparó con ésta técnica utilizando 1.3326 g de  $V_2O_5$  y 7.551 g  $Al_2O_3$ . Los cuales fueron molidos en un mortero hasta obtener una mezcla homogénea. El catalizador se secó a 120 °C durante 24 horas y posteriormente fue calcinado a 500 °C durante 6 horas. Así se obtuvo pentóxido de vanadio soportado en alúmina al 15%.



- Impregnación por exceso de volumen (impregnación húmeda).

La impregnación es la técnica de preparación más simple y más utilizada para obtener catalizadores de óxido de vanadio soportados. En la impregnación por exceso de volumen, el soporte es sumergido en una solución de concentración conocida. Lo anterior permite un control preciso de la concentración del componente de óxido de vanadio activo en el soporte. Sin embargo, la cantidad máxima de fase activa soportada que se consigue con una impregnación simple está limitada por la solubilidad del reactivo, en caso de ser necesario, pueden llevarse a cabo múltiples impregnaciones.

El  $V_2O_5$  es poco soluble en soluciones acuosas y no acuosas, por lo que muchos autores preparan el catalizador soportado de óxido de vanadio impregnando el soporte con una solución acuosa de  $NH_4VO_3$  o  $NH_4VO_3$  disuelto en ácido oxálico acuoso. El proceso de impregnación es seguido por una etapa de secado y otra de calcinado, con la cual el compuesto de óxido de vanadio es químicamente anclado al óxido del soporte. El material es calcinado en aire a altas temperaturas (por ejemplo,  $500^\circ C$ ).

El catalizador utilizado preparado con ésta técnica se consiguió preparando una solución saturada de  $NH_4VO_3$  (3.5 g) en ácido sulfúrico (100ml de solución acuosa 1:20). En dicha solución se sumergió 10 g del soporte (esferas de alúmina marca Condea) y se dejó impregnar durante 46 horas. Posteriormente recibió un tratamiento de secado a  $120^\circ C$  durante 72 horas y finalmente un calcinado a  $500^\circ C$  durante 6 horas. De esta manera se obtuvo un catalizador de pentóxido de vanadio soportado en esferas de alúmina al 6%.

## APÉNDICE VI

## CURVAS DE CALIBRACIÓN

Los resultados presentados en este trabajo están expresados como porcentaje de remoción, extracción o producción de sulfonas. Para poder expresar los resultados como concentración de DBT es necesario hacer una curva de calibración que relacione los conteos de los compuestos organoazufrados obtenidos del cromatógrafo de gases con la concentración que éstos tienen.

Para hacer la curva de calibración se prepararon soluciones de DBT y de DBT-sulfona de concentraciones conocidas, tanto para la fase del combustible o mezcla modelo (hexadecano) como para la fase del disolvente de extracción (acetonitrilo), estas curvas de calibración se muestran en las figuras 4.1A, 4.1B y 4.1C.

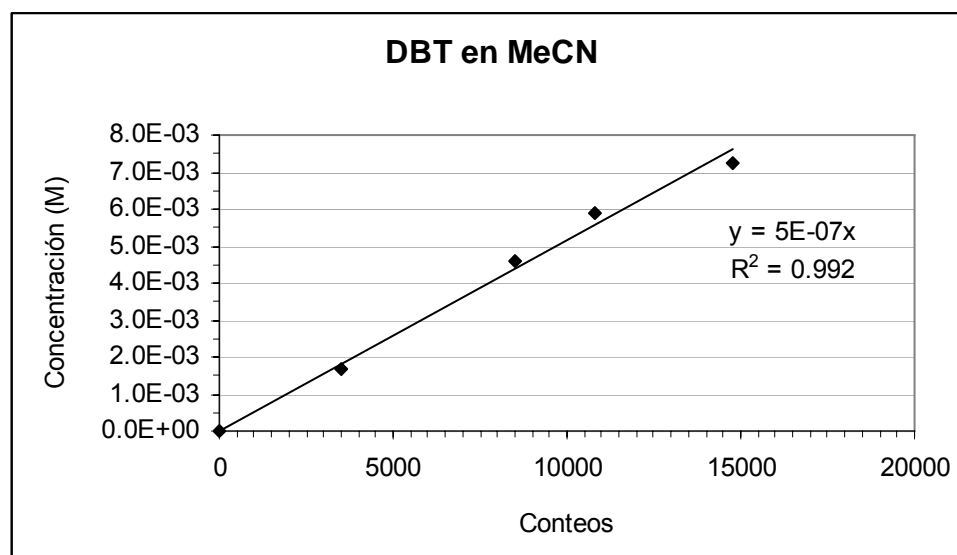


Fig. 4.1A Curva de calibración de DBT en acetonitrilo (MeCN).

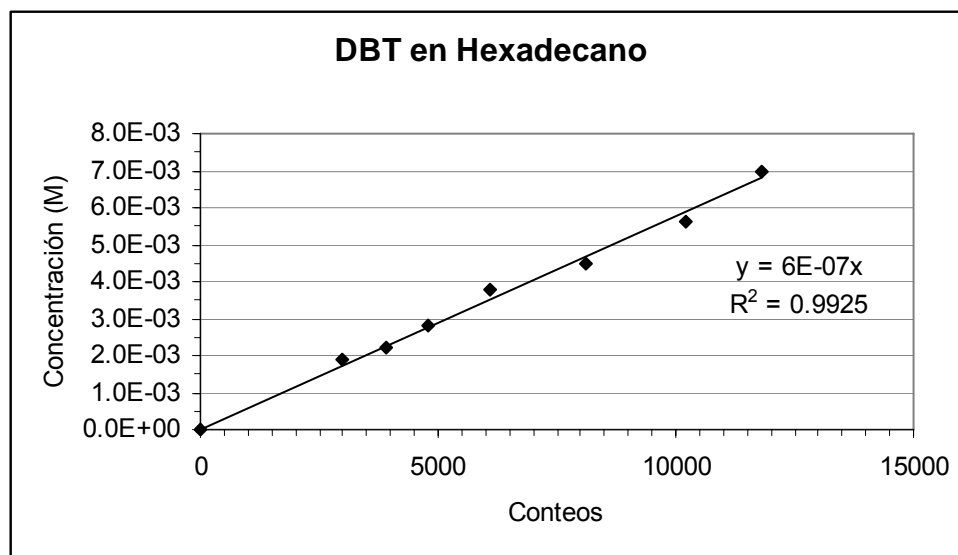


Fig. 4.1B Curva de calibración de DBT en hexadecano.

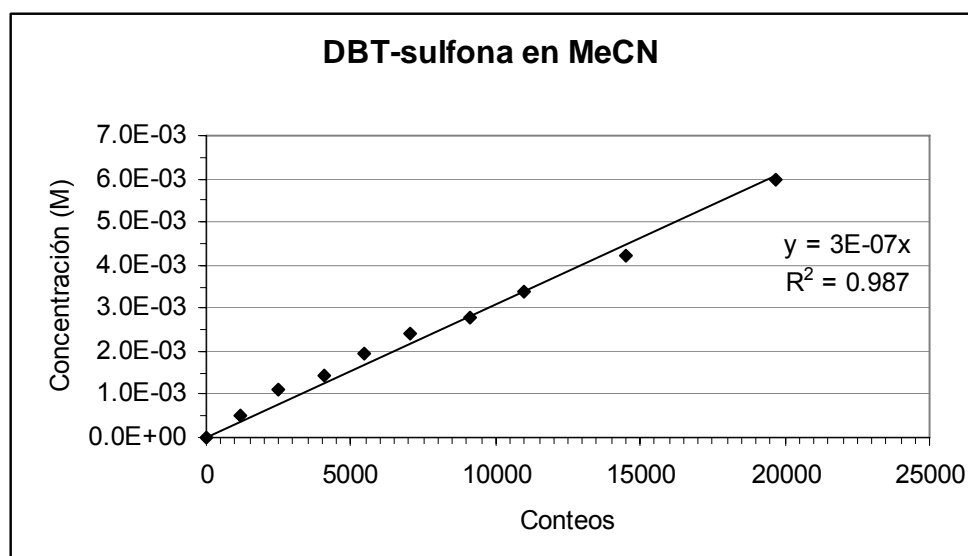


Fig. 4.1C Curva de calibración de DBT-sulfona en acetonitrilo (MeCN).

## APÉNDICE VII

TRABAJO RELACIONADO CON EL TEMA



XCMC-Congreso Mexicano de Catálisis  
Villahermosa Tabasco  
25-28 de Noviembre 2007



## Preparación, estabilidad y actividad de catalizadores de vanadio soportados en alúmina para desulfuración oxidativa.

**Luis Cedeño Caero**, Mariana Ramos Luna y Jacobo García Nieto.

*UNICAT, Dpto. de Ing. Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Cd. Universitaria 04510 México D.F. Email: [caero@servidor.unam.mx](mailto:caero@servidor.unam.mx).*

### Resumen-Abstract

Catalizadores de óxido de vanadio soportado en alúmina fueron preparados por dispersión térmica a diferentes condiciones, para incrementar su actividad en la desulfuración oxidativa de compuestos azufrados. Los catalizadores antes y después de reacción fueron caracterizados por reducción a temperatura programada (TPR) y difracción de rayos-X para evaluar su reducibilidad y estados de oxidación. También se determinaron sus propiedades texturales y se realizó análisis elemental por SEM-EDX. Ciclos redox de los catalizadores fueron realizados con TPR y oxidaciones (TPO) sucesivas. Los resultados muestran que las especies de V son reducidas y oxidadas consecutivamente, modificándose las temperaturas de reducción.

Alumina-supported vanadium oxide catalysts were prepared by thermal spreading at different preparation conditions, in order to increase the oxidative desulfurization (ODS) activity of the sulfur compounds. The oxidation states and reducibility of vanadium catalysts were studied by means of temperature programmed reduction (TPR) and X-ray diffraction for fresh as well as used catalysts. As additional experimental techniques, SEM-EDX and N<sub>2</sub> adsorption-desorption were applied, to obtain elemental analyses and textural properties. Redox cycles were performed, involving TPR analyses separated by an oxidation treatment (TPO). The results evidenced the good reversibility of the V species, while significant differences were observed when comparing the temperature of reduction.

**Palabras Clave:** DBT, desulfuración oxidativa, dispersión térmica, TPR, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Introducción

Nuevas limitaciones de contenidos de azufre para gasolina y diesel (< 15 ppm), de hecho cero contenido de azufre serán requeridos en los siguientes años, lo que implica la reconfiguración de las refinerías o de los procesos de desulfuración [1-4]. El proceso tradicional de hidrosulfuración (HDS) ha considerado algunas mejoras, sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé sean muy elevados. Lo anterior, ha motivado la investigación y el desarrollo de tecnologías alternas que permitan obtener diesel con bajos contenidos de azufre, minimizando los costos de operación y de inversión.

En comparación con la HDS catalítica convencional, la desulfuración oxidativa (ODS) puede ser considerada como una alternativa para una desulfuración profunda, dado que esta se lleva a condiciones suaves: a temperaturas menores de 80°C y presión atmosférica [5]. En la oxidación de compuestos benzotiofénicos a sus respectivos sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, el azufre divalente puede ser oxidado por adición electrofílica de átomos de oxígeno para obtener un azufre hexavalente de sulfonas. Las propiedades fisicoquímicas de las sulfonas son considerablemente diferentes de sus hidrocarburos precursores, las cuales siendo solubles en compuestos polares se pueden remover fácilmente por extracción y/o adsorción. Dado que este proceso se realiza prácticamente a temperatura ambiente, presión atmosférica y no consume hidrógeno, tiene considerables ventajas económicas y técnicas sobre los procesos de hidrotreatmento convencionales.

Se ha reportado [6] que los compuestos refractarios en HDS son los más reactivos en oxidación, lo cual muestra otra considerable ventaja para el proceso de ODS sobre la HDS. Se han usado diferentes agentes oxidantes efectivos, tales como peróxido de hidrógeno en combinación con ácido acético [7-8], H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

con ácido fórmico [6, 9-10], y tertbutil hidroperóxido (TBHP) [11-12]. El oxidante más común es peróxido de hidrógeno, generalmente en compañía de ácido fórmico, sin embargo la reacción puede llevarse a cabo en un medio no ácido, en presencia de catalizadores de tungsteno, molibdeno o vanadio [13], soportados en silicatos, zeolitas, mallas moleculares o materiales mesoporosos [14-15] o con catalizadores de MoO<sub>3</sub>, NiMo, CoMo, CrO<sub>3</sub> o WO<sub>3</sub> soportados en alúmina [11].

En los últimos años hemos estudiado [16-18] a los catalizadores de V soportados, para la ODS de diesel y sus mezclas modelo con buenos resultados, mostrando que estos catalizadores pueden ser considerados como una alternativa para una desulfuración profunda. Generalmente, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sin soportar no puede ser utilizado como catalizador por su baja estabilidad y resistencia mecánica, por lo que es soportado dependiendo de la reacción de estudio [19]. 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 reoxidado para garantizar su estabilidad durante periodos largos de operación. Además, la dispersión del V cambia durante los ciclos redox [20], 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 en el presente trabajo se evaluó la reducibilidad de catalizadores de V por ciclos de TPR-TPO-TPR, antes y después de la ODS de una mezcla modelo de compuestos benzotiofénicos. Con este propósito, se prepararon catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por el método de dispersión térmica [21-22] y se variaron las condiciones de preparación para analizar los efectos que tienen éstas sobre la especiación y la actividad catalítica en desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos.

## Experimental

Se prepararon catalizadores de  $V_2O_5/Al_2O_3$  con 5, 10, 15 y 20 % en peso de V (VX/Al, donde X es el porcentaje de V). La cantidad de  $V_2O_5$  correspondientes a una monocapa teórica equivale a 0.1 % en peso de  $V_2O_5/m^2$  de soporte [23] y se utilizó gama alumina con 188  $m^2/g$ , por lo que los catalizadores contienen 27, 53, 80 y 108 % de la monocapa, respectivamente. Los catalizadores fueron preparados con el método de dispersión térmica, el cual consiste en moler físicamente la fase activa y el soporte, y su calcinación a 500°C [21-22] durante 12h. Adicionalmente para V10/Al se calcinó durante 1 h. para evaluar el efecto del tiempo de calcinación, y se prepararon catalizadores con diferentes tamaños de partículas de alúmina (malla 100-140 y 40-60) y finos de  $V_2O_5$  (malla > 150). El área específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poro de los catalizadores, se obtuvieron de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics. Sus propiedades estructurales fueron determinadas por difracción de rayos-X, en un equipo Siemens D5000 con tubo de Cu  $K\alpha$ , en ángulo  $2\theta$  de 2 a 80° con intervalo de 0.020° y velocidad de 0.6 s. El análisis elemental y la distribución superficial de V en los catalizadores fue evaluada por SEM-EDX en un Jeol JSM-5900 LV.

Las pruebas de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron con un flujo continuo de 25 mL/min de una mezcla de  $H_2/Ar$  (70/30), a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 1000°C. Posteriormente se realizó la oxidación a temperatura programada (TPO) del catalizador con el mismo programa de calentamiento y flujo, pero con una mezcla de  $O_2/He$  (15/85). El consumo de  $O_2$  o  $H_2$  fue evaluado en un detector de conductividad térmica. Estas pruebas se hicieron consecutivamente para completar los ciclos redox: TPR1-TPO1-TPR2-TPO2-TPR3.

Para evaluar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores se realizó la reacción de desulfuración oxidativa (ODS) de un diesel modelo, usando acetonitrilo como disolvente de extracción. La mezcla modelo

de diesel, fue preparada con dibenzotiofeno (DBT), 4-metil DBT (4-MDBT) y 4,6-dimetil DBT (4,6-DMDBT) disueltos en hexadecano. La concentración total de S fue de 614 y 1330 ppm en el diesel. Como agentes oxidantes se usaron peróxido de hidrógeno (30% en peso) o tertbutil hidroperóxido (70 % en peso). La reacción se realizó en un reactor de vidrio enchaquetado a temperatura constante (60°C), conteniendo el diesel, acetonitrilo (relación diesel/disolvente = 1.0 v/v), el catalizador y el agente oxidante (relación S/O= 2.7 y 11), con agitación constante durante 60 minutos. Durante la reacción se realizó muestreo periódico de ambas fases (diesel y disolvente) para evaluar el avance de la reacción, por análisis cromatográfico de todos los componentes, en un cromatógrafo de gases HP5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna capilar PONA de 50 m. A las condiciones de operación usadas, los productos de reacción y reactivos son fácilmente identificados por su tiempo de retención y avalados por el análisis de espectrometría de masas realizado en un HP GCD System Plus G1800B. Para complementar el estudio, se realizaron titulaciones volumétricas mediante la técnica de yodometría o permanganometría para determinar la existencia de agente oxidante ( $H_2O_2$  o TBHP) y su consumo durante la reacción de oxidación.

## Resultados y discusión

En la Tabla 1, se muestran los resultados texturales de los catalizadores de vanadio, donde se aprecia que la incorporación de  $V_2O_5$  afecta gradualmente el área específica, pues al incrementar la concentración de vanadio, ésta disminuye al igual que el volumen de poro.

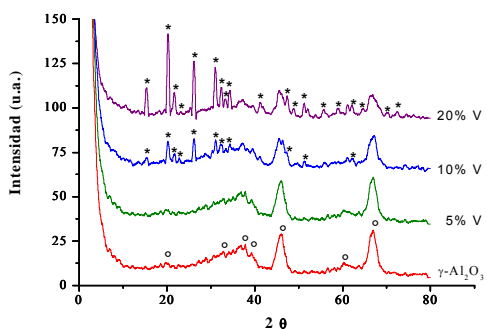
La forma de las isothermas de adsorción y desorción de los catalizadores es del tipo IVb (IUPAC), la cual no cambia para las diferentes concentraciones de vanadio, conservando la forma de los poros, de bote de tinta con cuellos pequeños y estrechos.

**Tabla 1.** Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores.

	Sg	Vg	Dp
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	188	0.59	125
V5/Al	182	0.52	115
V10/Al	168	0.48	115
V20/Al	135	0.40	116

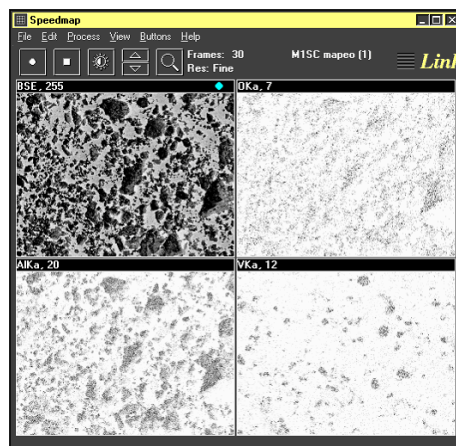
Sg (m<sup>2</sup>/g), área. Vg (cm<sup>3</sup>/g), volumen de poros. Dp (Å), diámetro de poros.

Sin embargo al incrementar el contenido de V, disminuye el volumen de poros de 0.59 cm<sup>3</sup>/g para el soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hasta 0.40 cm<sup>3</sup>/g para V20/Al, debido a que el vanadio se deposita en el interior de las cavidades ocupando parte del volumen de los poros. De acuerdo a que la distribución unimodal de poros disminuye relativamente poco, de un diámetro de 125 para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 115Å para los catalizadores.

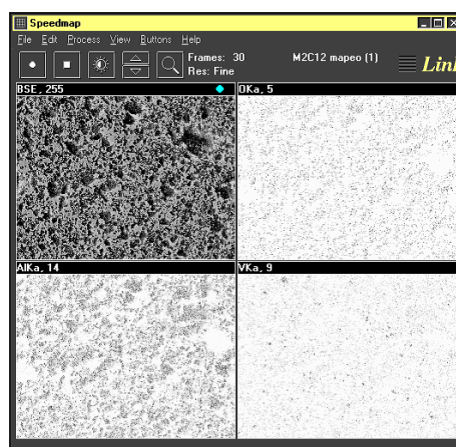


**Fig. 1.** Difractogramas de rayos-X de los catalizadores y soporte. (\*)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (o) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Fig. 1, muestra los difractogramas de rayos X obtenido para los catalizadores de vanadio soportado en alumina, en donde se observa claramente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gama), y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Shcherbinaite) sólo para los catalizadores con alto contenido de V (10 a 20% de V), donde la cristalinidad es mayor haciéndose notar por la intensidad de los picos en 2θ = 15°, 20°, 22°, 26°, 31°, 34°, 47° y 51°. Estos picos no se observan en contenidos de V menores, sugiriendo una buena dispersión del vanadio, y lo cual se comprueba con los resultados de mapeo de análisis elemental por SEM-EDX. Donde se obtuvo una buena distribución de V para todos los catalizadores.



**Figura 2.** Mapeo elemental de M1(1h).



**Figura 3.** Mapeo elemental de M2(12h).

En orden de evaluar las variables del método de preparación (dispersión térmica) de los catalizadores, como el efecto del tamaño de partícula, el mezclado y el tiempo de calcinación, se prepararon seis catalizadores y se evaluó su actividad catalítica. Catalizador M1, alumina (malla 100- 140) se mezcló con polvos finos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (malla>150). Catalizador M2, alumina y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> son finamente molidos y mezclados en un mortero de ágata. Catalizador M3, alumina (40-60) se mezcló con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Los 3 catalizadores, equivalentes a V10/Al, fueron calcinados en atmósfera de aire a 500°C por 1 o 12 h.

Los resultados de DRX mostraron los picos de difracción característicos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y alumina (gama) para todos los catalizadores, mientras que los resultados de SEM-EDX muestran diferencias en la dispersión de V sobre la alumina.



Favoreciéndose la dispersión para las muestras calcinadas por 12 h y cuando se tiene una buena molienda M2(12h), más que con un mezclado de las partículas. En las Fig. 2 y 3 se muestran las micrografías para el catalizador M1(1h) y M2(12h), donde se observa que en el primero hay segregación de fases de V y Al, mientras que para el M2 se tiene una buena distribución elemental del V y Al, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, dado que son las únicas fases identificadas por DRX.

Los resultados de ODS con estos catalizadores se presentan en la Tabla 2, como el porcentaje de sulfonas de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT obtenido en 60 min. a 60°C. Estos muestran en general, una mayor actividad para el catalizador M2 a cada tiempo de calcinación (1 o 12h). Sin embargo, el tiempo largo de calcinación (12h) sólo favorece la producción de DBT sulfona, siendo más evidente este resultado para M2.

Los resultados de DRX de los catalizadores con diferente tiempo de calcinación muestran en ambos casos sólo

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalino, pero la intensidad total y relativa de los principales picos de difracción cambia: al aumentar el tiempo de calcinación la cristalinidad aumenta, la intensidad del pico 001 aumenta de 1136 a 1242 Cps y la relación de intensidades (I/I<sub>0</sub>) disminuye, para los planos de difracción; 1 1 0, 4 0 0 y 3 1 0 (ver Tabla 3). En este caso dos factores influyen sobre la actividad de los catalizadores, la dispersión de V y su cristalinidad.

Ciclos redox consistentes de TPR y su reoxidación mediante TPO, son una efectiva técnica para obtener información sobre la reducibilidad de las especies [24] y la regenerabilidad del catalizador en reacciones de oxidación [20]. Los perfiles de TPR para V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fig. 4) y de V10/Al (Fig. 5) muestran únicamente un pico de reducción bien definido, mientras que la temperatura máxima de reducción (T<sub>max</sub>) cambia durante la reoxidación de las especies de V (ver Tabla 4) y además, depende de la interacción con el soporte, el cual promueve la dispersión de éstas especies.

**Tabla 2.** Porcentaje de sulfonas producidas con los diferentes catalizadores.

	M1(1h)	M1(12h)	M2(1h)	M2(12h)	M3(1h)	M3(12h)
DBT	29.1	48.0	49.8	57.4	32.9	31.3
4-MDBT	5.7	3.7	9.7	4.3	7.0	7.6
4,6-DMDBT	0.0	2.2	3.2	2.6	3.6	0.0

**Tabla 3.** Resultados de DRX.

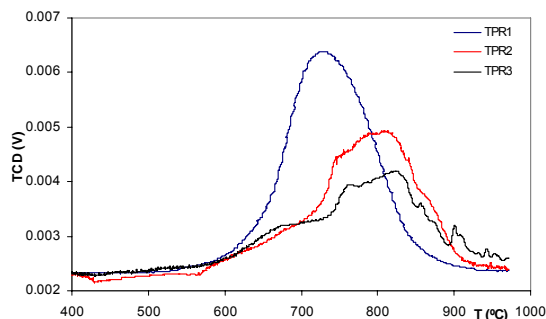
2θ (°)	d Å <sup>a</sup>	h k l	Relación de intensidades (I/I <sub>0</sub> )			
			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>a</sup>	M2(1h)	M2(12h)	M2(12h) <sup>b</sup>
20	4.38	0 0 1	1.00	1.00	1.00	1.00
26	3.40	1 1 0	0.90	0.81	0.67	0.66
31	2.88	4 0 0	0.65	0.62	0.54	0.56
15	5.76	2 0 0	0.40	0.30	0.29	0.27
34	2.61	3 1 0	0.40	0.26	0.23	0.26
22	4.09	1 0 1	0.35	0.30	0.30	0.28

(a) JCPDS-ICDD 9-387 para V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Shcherbinaite). (b) Catalizador evaluado después de reacción.

**Tabla 4.** Resultados de los ciclos redox: TPR1-TPO1-TPR2-TPO2-TPR3, para V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y V10/Al, frescos y después de reacción.

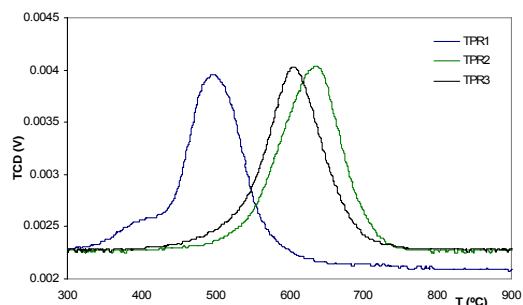
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>a</sup>		V10/Al		V10/Al <sup>a</sup>	
	Tmax <sup>c</sup>	% Red <sup>b</sup>	Tmax <sup>c</sup>	% Red <sup>b</sup>	Tmax <sup>c</sup>	% Red <sup>b</sup>	Tmax <sup>c</sup>	% Red <sup>b</sup>
TPR1	723	100.0	444	90.1	500	95.4	492	92.4
TPR2	808	74.6	526	77.3	632	91.7	566	95.7
TPR3	824	64.2	nd	nd	602	82.6	525	99.1

(a) Después de la reacción de ODS. (b) Porcentaje de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reducido. (c) Tmax en °C



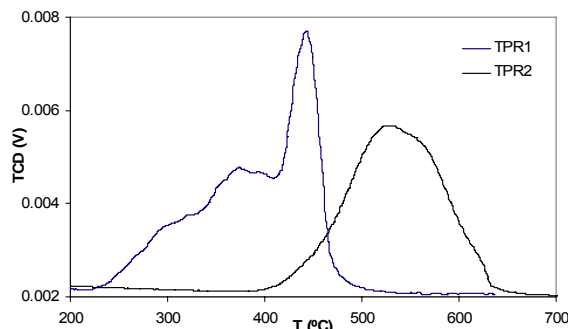
**Figura 4.** TPR de  $V_2O_5$ , en ciclos redox.

La menor Tmax de los picos de reducción de V10/Al con respecto al  $V_2O_5$  (sin soportar) es atribuida a la fuerte interacción de las especies de V con el soporte, confirmando su dispersión en la superficie, como especies monoméricas y poliméricas [23]. Para V10/Al (Fig. 5), los picos de reducción de los 3 TPR son similares en forma e intensidad, y sólo el TPR1 presenta una Tmax apreciablemente menor. Mientras que para  $V_2O_5$  (Fig. 4) las diferencias son considerablemente apreciables, como lo muestran los resultados de la Tabla 4. Estas diferencias pueden ser atribuidas a la interacción VO con el soporte y/o a un diferente grado de sinterización, debido al tratamiento a alta temperatura (1000°C) con la TPR y TPO.



**Figura 5.** TPR de V10/Al, en ciclos redox.

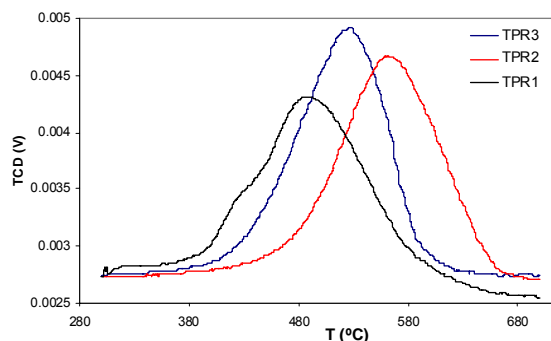
En condiciones de reacción el catalizador debe participar en ciclos redox, donde el V(5) es reducido a V(4) y/o V(3) y reoxidado, lo cual puede modificar la dispersión del V, por lo que se evaluó su actividad en la ODS de dibenzotiofenos y el catalizador usado fue caracterizado por ciclos de TPR y TPO. Los resultados para  $V_2O_5$  se muestran en la Fig. 6, donde se puede apreciar un cambio notable en la reducibilidad de las especies y en su Tmax (ver Tabla 4).



**Figura 6.** TPR en ciclos redox de  $V_2O_5$  después de reacción (ODS).

Es notorio que después de reacción se obtienen especies que se reducen a menor temperatura y aunque en el segundo ciclo la Tmax aumenta, esta es menor a la del catalizador sin reaccionar.

Los resultados para V10/Al, después de ODS, se muestran en la Fig. 7 y Tabla 4, donde se puede apreciar también a través de los ciclos redox, un cambio en la reducibilidad de las especies y en su Tmax. Aunque éstas especies se reducen a mayor temperatura en TPR2 y TPR3, son temperaturas considerablemente menores a las del catalizador sin reaccionar. Además la reducibilidad aumenta, debido posiblemente a una mejor dispersión de estas especies, las cuales se observan a menor temperatura.



**Figura 7.** TPR de V10/Al, en ciclos redox, después de reacción (ODS).

Los resultados de DRX, para los catalizadores usados, muestran sólo la presencia de  $V_2O_5$ , lo cual no descarta la existencia de especies altamente dispersas que no se pueden ver por esta técnica y que se observan en el TPR1 a temperaturas menores de 400°C para  $V_2O_5$  y 450 °C para V10/Al. Sin embargo, los resultados de DRX

para M2(12h), ver Tabla 3, muestran que no hay cambios apreciables en los parámetros del cristal.

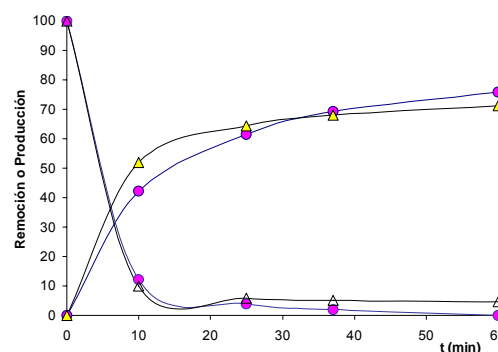
Con el propósito de obtener una mayor producción de sulfonas, las siguientes pruebas de actividad con V10/Al se llevaron a cabo con una relación O/S=11, a diferencia de los catalizadores de la Tabla 2 con una relación de 2.7. En la Fig. 8 se presentan los perfiles típicos de Remoción de DBT, como el porcentaje de DBT eliminado de la fase diesel, y la Producción de Sulfona, como la cantidad de DBT sulfona obtenida en el disolvente de extracción respecto a la cantidad inicial de DBT en el diesel. La diferencia entre la Producción y la Remoción es la cantidad de DBT extraída físicamente al disolvente y que no reacciona [17].

Los resultados cuantitativos para los 3 componentes del diesel modelo se muestran en la Tabla 5, junto con los resultados obtenidos para el mismo catalizador después de tres TPR, con dos TPO intermedios. En este caso el catalizador ha sido reducido en el último TPR (3) y el análisis de DRX muestra la presencia únicamente de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Karelianite), por lo que la reducción fue completa después de los ciclos redox.

**Tabla 5.** Porcentaje de sulfonas producidas en 60 min. a 60°C, con V10/Al fresco y reducido (después de TPR3).

	Fresco	Reducido
DBT	75.9	71.0
4-MDBT	55.2	53.5
4,6-DMDBT	37.3	37.4

Después de los ciclos TPR1-TPO1-TPR2-TPO2-TPO3 la actividad del catalizador (reducido) es similar a la del oxidado, lo cual muestra una buena estabilidad. Por otro lado, estos resultados muestran que las especies de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también son activas o que en las condiciones de reacción el V es oxidado, y es éste el responsable de la actividad catalítica. Esto es difícil de discernir, dado que en el medio de reacción el catalizador esta constantemente reduciéndose y oxidándose.



Pero de acuerdo con los perfiles de concentración durante la reacción (por ejemplo; Fig. 7), no se observa una diferencia apreciable en la Producción de Sulfonas al inicio de la reacción. Sí V(5) fuese la única fase activa, al inicio de la reacción con el catalizador reducido, V(3), se esperaría un retraso en la Producción o una velocidad inicial más baja. Debido al tiempo requerido para la reoxidación de V, y posteriormente la reacción con el V(5) formado. Al no observarse este periodo de inducción, en los perfiles de Producción, se propone que no sólo las especies de V(5) son activas en la ODS de los compuestos dibenzotiofénicos.

### Conclusiones

La mayor actividad en la desulfuración oxidativa de los dibenzotiofenos se obtuvo con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por molienda fina de los componentes y tiempo largo de calcinación (12 h), cuando se favorece la dispersión superficial del V y la cristalinidad del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es modificada preferentemente en los planos; 1 1 0, 4 0 0 y 3 1 0.

Los ciclos redox de TPR-TPO-TPR muestran que el catalizador es estable en las condiciones de reacción, debido a la facilidad para la reoxidación del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y la aparente actividad que muestran las especies de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero para la realización del proyecto a DGAPA-UNAM (IN100406) y a Iván Puentes por la asistencia técnica en SEM-EDX.

## Referencias Bibliográficas

1. US EPA, Regulatory announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements, December 2000.
2. US EPA Clean Air Act Tier 2, 1999.
3. I.V. Babich and J.A. Moulijn, *Fuel* 2003, 82, 607.
4. C. Song, *Catal. Today* 2003, 86, 211.
5. I. Funakoshi and T. Aida, European Patent 0565324A1. 1993 and US Patent 5,753,102, 1998.
6. S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels* 2000, 14, 1232.
7. F. Zannikos, E. Lois and S. Stournas, *Fuel Proc. Technol.* 1995, 42, 35.
8. Y. Shiraishi and T. Hirai, *Energy & Fuels* 2004, 18, 37.
9. M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, *Appl. Catal. A: Gen.* 2001, 219, 267.
10. P. De Filippis and M. Scarsella, *Energy & Fuels* 2003, 17, 1452.
11. D.Wang, E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gen.* 2003, 253, 91.
12. A. Ishihara, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E.W. Qian, T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gen.* 2005, 279, 279.
13. A.V. Anisimov, E.V. Fedorova, A.Z. Lesnugin, V.M. Senyavin, L.A. Aslanov, V.B. Rybakov, A.V. Tarakanova, *Catal. Today* 2003, 78, 319.
14. V. Hulea, F. Fajula and J. Bousquet, *J. Catal.* 2001, 198, 179.
15. A. Corma, P. Esteve and A. Martinez, *J. Catal.* 1996, 161, 11.
16. L. Cedeño, E. Hernandez, F. Pedraza and F. Murrieta, *Catal. Today* 2005, 107, 564.
17. H. Gomez and L. Cedeño, *Inter. J. of Chem. Reactor Eng.* 2005, 3, A28. [www.bepress.com/ijcre/vol3/A28](http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A28).
18. L. Cedeño, J. Navarro and A. Gutiérrez, *Catal. Today* 2006, 116, 562.
19. E. Reddy and R. Varma, *J. of Catal.* 2004, 221, 93.
20. F. Klose, T. Wolff, H. Lorenz, A. Seidel, Y. Suchorsky, M. Piorkowska and H. Weiss, *J. of Catal.* 2007, 247, 176.
21. D.A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker and A. Renken, *Catal. Today* 2000, 57, 231.
22. B.M. Weckhuysen and D.E. Keller, *Catal. Today* 2003, 78, 25.
23. G. Centi, *Appl. Catal. A:Gen.* 1996, 47, 267.
24. A. Gervasini, P. Carniti, J. Keranen, L. Niinisto and A. Auroux, *Catal. Today* 2004, 96, 187.