



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TESIS:**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES  
DE VANADIO SOPORTADOS EN TITANIA PARA  
DESULFURACIÓN OXIDATIVA.**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**GERSON IVAN FRANCO SANTOS**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2009**



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:** DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

**VOCAL:** DR. LUIS CEDEÑO CAERO

**SECRETARIO:** M.I. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

**1er. SUPLENTE:** I.Q. RODOLFO RUÍZ TREJO

**2° SUPLENTE:** DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES VARGAS HERNÁNDEZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT, LABORATORIO 225,  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA,  
UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA: DR. LUIS CEDEÑO CAERO**

---

**SUSTENTANTE: GERSON IVAN FRANCO SANTOS**

---

## Agradecimientos

A la vida por guiarme en el camino. A mi Madre por darme el amor incondicional y el más sincero que se pueda tener, por todos tus consejos, tu apoyo, tu desvelo; el éxito al terminar este ciclo pertenece más a ti que a mí.

A mis hermanas: Mary y Estefani porque muchos de los motivos de superación me los han dado ustedes.

A esas personas que han sido mis mentores de vida, los cuales siempre han estado ahí en las buenas y en las malas conmigo y mi familia: Ing. Felipe Calderon, Dr. Sergio Kruopoder, Biol. Jesús Vélez.

A mi Universidad; por darme la mejor formación profesional que pude haber conseguido en el país, por enseñarme la pluralidad y la tolerancia, porque tus aulas y maestros me han enseñado tanto como para poder describirlo. ¡GOYA!!

A mis amigos de la Facultad ¡¡qué momentos hemos vivido!! Sin duda los mejores momentos de la universidad los he pasado con ellos, gracias a todos.

A los amigos de la UNICAT por hacerme de ese lugar un espacio tan agradable con todos ellos, el trabajo siempre fue placentero debido a la grata compañía de todos (en mis reacciones de 9 horas siempre había alguien conmigo ayudándome) gracias!. Al equipo de fútbol de la UNICAT por permitirme conocer mejor a los integrantes y por las amistades que forjé en él.

A mi director de tesis, Dr. Luis Cedeño Caero, por todas sus observaciones en el trabajo escrito y en el desarrollo de la parte experimental, por las pláticas tan amenas en el laboratorio y por los consejos brindados.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera y a la M. en I. María Rafaela Gutiérrez Lara por todas sus correcciones, las cuales hicieron un mejor trabajo.

Al proyecto DGAPA IN102408 por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo.

---

# Índice

	Pág.
<b>Capítulo I. Introducción</b>	1
<b>Capítulo II. Generalidades</b>	
2.1. Origen del Petróleo	5
2.2. Tipos de Petróleo	6
2.3. Normatividad	8
2.4. Hidrodesulfuración	10
2.5. Tecnologías Alternas a HDS	12
*2.5.1. Desplazamiento del Punto de Ebullición o Alquilación	14
*2.5.2. Extracción	14
*2.5.3. Precipitación	16
*2.5.4. Adsorción	17
2.6. Desulfuración Oxidativa (ODS)	17
2.7. Objetivo Global del Proyecto	21
*2.7.1. Objetivos Particulares	21
<b>Capítulo III. Desarrollo Experimental</b>	23
3.1. Pruebas de Actividad en el Sistema Batch o por Lotes	23
*3.1.1. Experimentaciones y Objetivos Específicos	25
3.2. Pruebas de Actividad en el Sistema Continuo	28
*3.2.1. Experimentaciones y Objetivos Específicos	30
<b>Capítulo IV. Resultados y Discusión de Resultados</b>	32
4.1. Caracterización de Catalizadores	32
*4.1.1. SEM-EDX	32
*4.1.2. Ciclos TPR-TPO	36
*4.1.3. Titulaciones Potenciométricas	38
*4.1.4. DRX	39
4.2. Pruebas de Actividad en el Sistema Batch	41
*4.2.1. Carga de Vanadio en el Método de Impregnación	41
*4.2.2. Carga de Vanadio en el Método de Sol-Gel	42
*4.2.3. Especie Oxidada-Reducida en el Método de Thermal Spreading	43
*4.2.4. Especie Oxidada-Reducida en el Método de Impregnación	44
*4.2.5. Precursor en el Método de Impregnación	45
*4.2.6. Efecto del Soporte	46

4.3. Pruebas de Actividad en el Sistema Continuo	47
*4.3.1. Relación O/S	47
*4.3.2. Flujo de Disolvente de Extracción	52
*4.3.3. Comparación entre los reactores R25 y R10	53
*4.3.4. Efecto del Soporte	55
*4.3.5. Efecto de la Transferencia de Masa	56
<b>Conclusiones</b>	<b>58</b>
<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>60</b>
<b>Apéndice A. Preparación de Disoluciones</b>	<b>62</b>
<b>Apéndice B. Preparación de Catalizadores</b>	<b>64</b>
<b>Apéndice C. Cromatografía de Gases. Curvas de Calibración</b>	<b>66</b>
<b>Apéndice D. TPR-TPO</b>	<b>69</b>
<b>Apéndice E. Yodometría</b>	<b>71</b>
<b>Apéndice F. Titulaciones Potenciométricas</b>	<b>73</b>

---

# Capítulo I

## Introducción

En este capítulo se presentarán algunos de los problemas ambientales causados por la emisión de partículas contaminantes, así como del contenido de los subsecuentes capítulos de este trabajo. Se presenta de manera general el método ODS y algunas de las variables a analizar.

### 1.1. Introducción

Se considera que el aire limpio es un requisito básico de la salud y el bienestar humano. Sin embargo, su contaminación sigue representando una amenaza importante para la salud en todo el mundo. Según la Guía de la Calidad del Aire de la OMS presentada en 2005, debido a la contaminación del aire se presentan dos millones de muertes prematuras, que se pueden atribuir cada año a los efectos de la contaminación del aire en espacios abiertos urbanos y en espacios cerrados.

Más aún, todavía no son conocidos en toda su dimensión los efectos a la exposición de largo plazo de las partículas respirables, los compuestos asociados a éstas y otros tóxicos del aire (dióxido de azufre, compuestos orgánicos, etc.).

Por otra parte, en México, al menos el 40% de la población urbana del país vive en ciudades con problemas de contaminación del aire. Además del Valle de México, o tras áreas metropolitanas donde se registran niveles de contaminación del aire fuera de las normas de protección a la salud son Guadalajara, Monterrey, Ciudad Juárez, Tijuana, Mexicali, Toluca y Coahuila.

A su vez, uno de los grandes problemas ambientales de la actualidad es la llamada lluvia ácida. Esta se produce cuando ciertas sustancias como óxidos de nitrógeno, azufre y de carbono reaccionan en la atmósfera para producir compuestos ácidos que originan que la lluvia tenga un pH menor a 5.6. Este fenómeno no sólo afecta a los materiales tales como estructuras metálicas, asbestos, mármol, etc. si no además es causa de un desequilibrio en la concentración de azufre en el suelo.

La lluvia ácida es una consecuencia directa de los mecanismos de autolimpieza de la atmósfera. Al igual que los problemas de salud, los problemas ambientales como la lluvia ácida y el efecto invernadero deben tratarse con plena seriedad debido a la complejidad de estos y al riesgo que involucran si no se toman medidas serias con el fin de disminuir las emisiones atmosféricas.

Resulta de suma importancia tanto en el aspecto económico así como en el aspecto ambiental el cual es mucho más importante, el desequilibrio que ocasionan estas emisiones y más aun cuando se trata de efectos negativos irreversibles para la naturaleza.

Debido al gran impacto que se ha tenido en años recientes en la elevada producción de estos gases, se han buscado minimizar dichas emisiones. Estos contaminantes provienen en su mayoría de la combustión del diesel y en general de los combustibles. Por lo anterior tanto en Europa como en Estados Unidos se han introducido nuevas limitaciones en cuanto al contenido de azufre presente en la gasolina y en el diesel de menos de 50 ppm; por lo que las refinerías estarán obligadas en un

futuro a producir combustibles con ultra bajo contenido de azufre (ULS).

En México la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 es la que regula las emisiones de azufre, si embargo debido a estas nuevas disposiciones se tendrán que considerar mejoras en el proceso de Hidrodesulfuración (HDS), lo que implica que el costo para la realización de las mejoras al proceso sea elevado. Por lo anterior se han venido estudiando nuevas alternativas al proceso de desulfuración, una de ellas la Desulfuración Oxidativa (ODS) por sus siglas en inglés.

La regulación de estas emisiones ha enfocado su atención en los compuestos más refractarios, o aquellos que son los últimos de desulfurarse mediante HDS.

En este proyecto se estudia el proceso denominado Desulfuración Oxidativa y su comportamiento cuando ciertas variables son modificadas. Dentro de las variables que se estudian están: La relación de flujos entre fase diesel y el disolvente de extracción en el sistema continuo, la cantidad de agente oxidante utilizado, el método de preparación de catalizadores (thermal spreading, impregnación por exceso de volumen, sol gel), las especies de vanadio presentes en el catalizador (reducidas u oxidadas), así como el tiempo de contacto en dos reactores catalíticos. Para la realización de las pruebas de actividad se utilizó un diesel modelo con los compuestos más refractarios en HDS, Dibenzotiofeno (DBT), 4-Metil-Dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6 Dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

En el reactor por lotes se trabajó con el propósito de establecer la actividad que presenta cada catalizador para luego seleccionar las mejores condiciones que conlleven una mayor producción de sulfona. La selección del catalizador más activo se llevó a cabo en un reactor por lotes (batch) y con este catalizador se trabajó en un reactor continuo.

En el Capítulo 2, se describen los métodos actuales por los que se lleva a cabo el proceso de desulfuración, así como los crudos producidos en México, las normativas aplicables y las que se implementarán próximamente para el eliminar el contenido de azufre. También se justifica el proceso de ODS y los alcances de este proyecto.

En el Capítulo 3, se describe el desarrollo experimental para cada reactor (batch y continuo), así como las condiciones de operación. Se muestra además un resumen de las diferentes pruebas de actividad y las condiciones a las cuales se realizaron estas.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos en cada reactor así como las conclusiones obtenidas a partir de las experimentaciones realizadas.

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, titulaciones potenciométricas y ciclos TP R-TPO. Estas pueden consultarse en el apartado de anexos, los cuales brindan información adicional de los métodos de preparación. Muestran también información de las técnicas experimentales y del manejo de la información que se le dio a los datos proporcionados por análisis cromatográfico de las muestras de reacción.

# Capítulo II

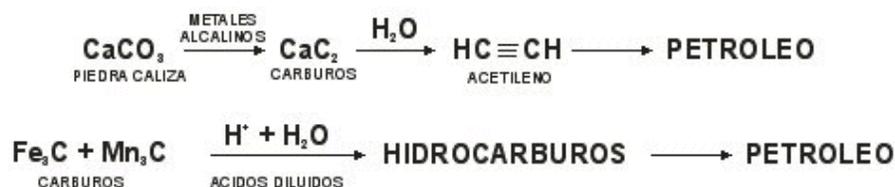
## Generalidades

En este capítulo se describe el proceso de hidrodesulfuración (HDS), el origen del petróleo mediante la teoría de Engler, así como los tipos de petróleo producidos en México, la normatividad en cuanto a las emisiones de azufre y algunas de las propuestas o métodos alternativos a la HDS. Se describe en qué consiste la ODS así como algunos términos utilizados en este trabajo y los objetivos planteados en la realización de la tesis.

### 2.1. Origen del Petróleo

Para poder establecer el mejor camino para la refinación de estas partículas es necesario conocer el origen del petróleo, así como la composición de azufre en cada uno de los crudos que se producen en México.

Las teorías originales, en las que se atribuyó al petróleo un origen inorgánico (Berthelott y Mendeleiev) han quedado descartadas:



Uno de los supuestos acerca del origen del Petróleo lo constituye la Teoría de Engler(1911), la cual se resume en tres etapas:

### 1ª etapa

Depósitos de organismos de origen vegetal y animal se acumulan en el fondo de mares internos (lagunas marinas). Las bacterias actúan, descomponiendo los constituyentes carbohidratos en gases y materias solubles en agua, y de esta manera son desalojados del depósito. Permanecen los constituyentes de tipo ceras, grasas y otras materias estables, solubles en aceite.

### 2da etapa

A condiciones de alta presión y temperatura, se desprende  $\text{CO}_2$  de los compuestos con grupos carboxílicos y  $\text{H}_2\text{O}$  de los ácidos hidroxílicos y de los alcoholes, dejando un residuo bituminoso. La continuación de exposiciones a calor y presión provoca un craqueo ligero con formación de olefinas (protopetróleo).

### 3er etapa

Los compuestos no saturados, en presencia de catalizadores naturales, se polimerizan y ciclizan para dar origen a hidrocarburos de tipo nafténico y parafínico. Los aromáticos se forman, presumiblemente, por reacciones de condensación acompañando al craqueo y ciclicación, o durante la descomposición de las proteínas.

## 2.2. Tipos de Petróleo

Son miles de compuestos químicos que constituyen el petróleo y entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad. Al calentarse el petróleo, se evaporan principalmente los compuestos ligeros, de tal manera que conforme aumenta la

temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación **TBP** (del inglés "true boiling point", temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. En el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7%. La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo). En la tabla N.1 se presentan los diferentes tipos de crudo dependiendo de la densidad y en grados API.

**Tabla 2.1 Diferentes Tipos de Petróleo**

<b>Aceite crudo</b>	<b>Densidad ( g/ cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad grados API</b>
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

**Istmo:**

Ligero con 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.

**Maya:**

Pesado con 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

### **Olmecca:**

Súper ligero con 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

Es importante mencionar que el contenido de azufre en cada uno de los crudos es variable. En México el crudo Maya tiene la desventaja de contener un mayor porcentaje de contaminantes, en este caso de azufre, así como menores volúmenes fáciles de extraer para la producción de combustibles convencionales, lo que hace muy difícil su tratamiento de purificación.

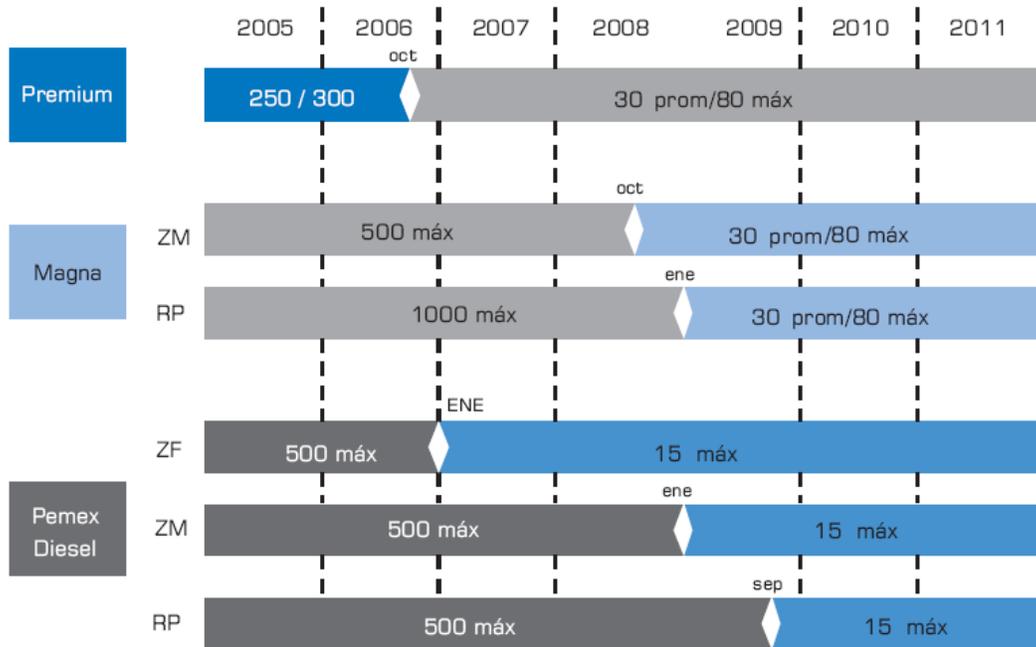
Sin embargo es el crudo más rico en el suelo mexicano, por lo cual se necesita extraer el mayor provecho de él.

### **2.3. Normatividad**

Debido al contenido de azufre en cada uno de los diferentes tipos de petróleo y debido a la presencia en la atmósfera de dichos compuestos azufrados se han establecido diferentes normatividades con el fin de disminuir dichas partículas.

En México la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 publicada el 30 de Enero de 2006 es la que especifica las condiciones de azufre límite máximo permisible en ppm que puede ser emitido a la atmósfera.

En la Figura 2.1 se resumen los límites máximos permisibles de azufre dependiendo del tipo de gasolina o diesel que se utilice, así como dentro del tipo de región en la que se encuentre en el país.



**Figura 2.1 Lineamientos establecidos en la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.**

En esta pueden apreciarse las disposiciones tanto para las zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey (ZM), así como para las que se aplican para el Resto del País (RP) y para las zonas fronterizas (ZF).

Bajo esta regulación se muestra que las emisiones permitidas para el caso de las gasolinas Magna y Premium será de 30 a 80 ppm y que en el caso del diesel estas no deberán ser mayor a 15 ppm para el año 2009. Lo cual hace evidente que el control sobre la cantidad de azufre que es enviado a la atmósfera es un problema importante y el cual con el transcurso del tiempo serán normas aplicables más severas que permitan una menor cantidad de azufre presente en la atmósfera.

#### 2.4. Hidrodesulfuración (HDS)

El método principal de eliminación de compuestos azufrados en las fracciones petrolíferas es la hidrogenación catalítica a presión o hidrotratamiento. Cuando el hidrotratamiento se lleva a cabo con el único propósito de eliminar el azufre se llama hidrodesulfuración (HDS).

Aunque en el proceso convencional de HDS se proporcionan muchos de los requerimientos de contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, número de octano y cetano entre otros, no satisface los requerimientos de cero contenido de azufre por lo cual se requiere incrementar la eficiencia en la tecnología de desulfuración [1,2] como punto clave para alcanzar las expectativas marcadas anteriormente en la NOM-086.

Un nivel relativamente alto de remoción de azufre puede ser alcanzado usando los catalizadores convencionales de CoMo y NiMo [3]. Sin embargo la hidrogenación simultánea de olefinas debe ser reducida al mínimo ya que reduce el número de octano.

La reactividad de los compuestos organosulfurados varía ampliamente dependiendo de su estructura y de la posición del átomo de azufre. La fracción del petróleo con bajo punto de ebullición contiene principalmente: mercaptanos, sulfuros y bisulfuros. Estos son muy reactivos en procesos convencionales de hidrotratamiento y pueden ser removidos fácilmente del combustible. La reactividad de compuestos sulfurados en HDS sigue este orden (de más a menos reactivo) tiofenos>tiofenos alquilados>BT>BT alquilados>DBT > DBT alquilados> DBT alquilados en la posición 4 o 6 > DBT alquilados en la posición 4 y 6 [4,5].

En la Figura 2.2 se muestran los compuestos organoazufrados que se presentan en cada uno de los diferentes tipos de combustibles, así como

la temperatura de ebullición que se requiere para llevar a cabo la destilación.

<u>TIPO COMBUSTIBLE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>PUNTO DE EBULLICIÓN EN DESTILACIÓN</u>
	no tiofénico	$R = S$ < 80 °C
	tiofenos	 84 °C
	sulfuros butílicos terciarios	 99 °C
	metil-etil sulfuros	$C-S-S-C-C$ 135 °C
	benzotiofenos	 219 °C
	dibenzotiofenos	 293 °C

**Figura 2.2 Compuestos órgano azufrados encontrados en los diferentes tipos de combustibles.**

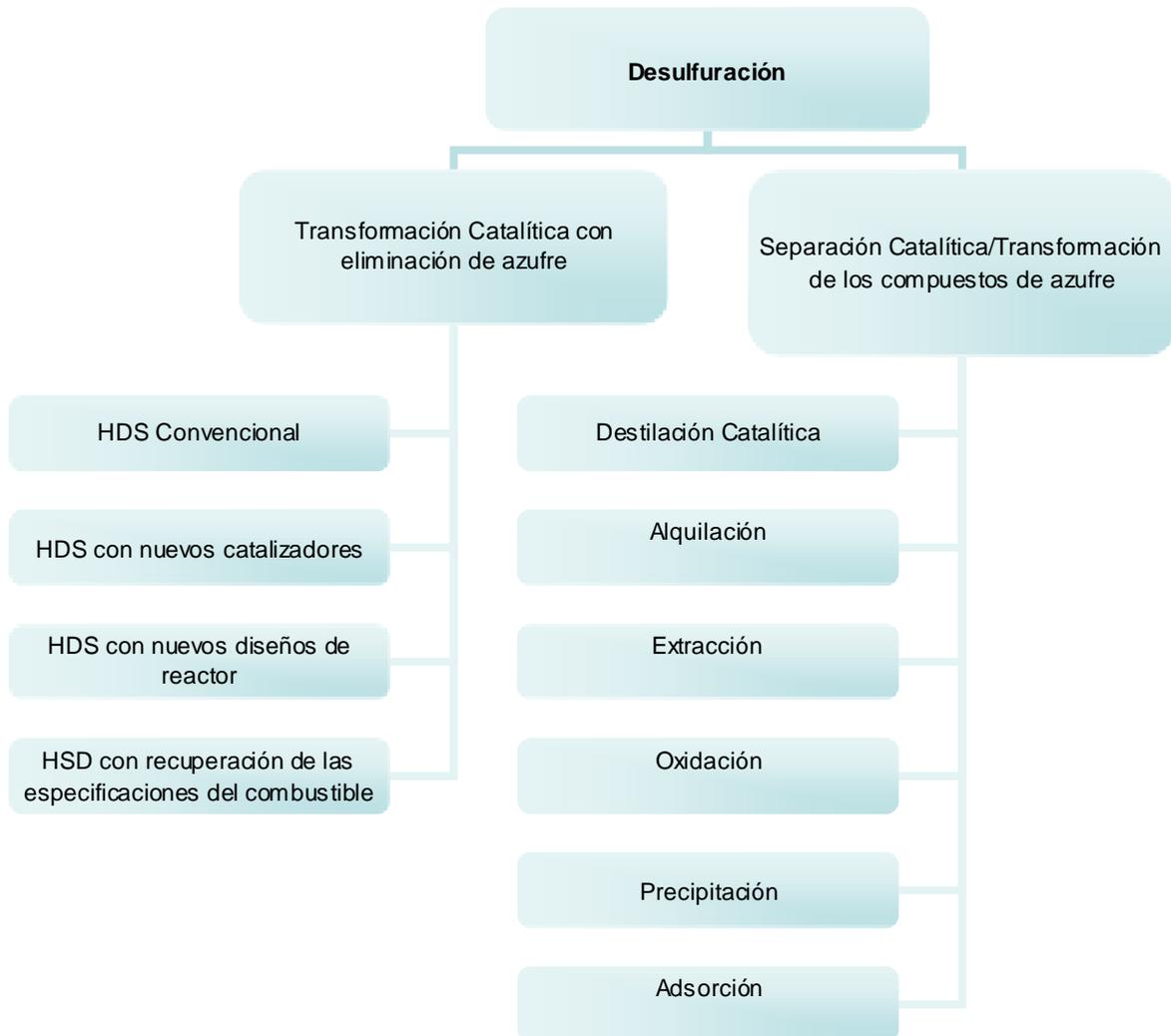
En la HDS una fracción petrolífera se hace reaccionar con hidrógeno gas, en presencia de un catalizador a elevadas temperaturas y presiones, lo que aumenta los costos de operación. La reacción química es reductiva y transforma el azufre en sulfuro de hidrógeno, un gas fácil de separar. La presencia en el petróleo de nitrógeno, oxígeno y metales pesados pueden afectar la actividad catalítica del proceso: envenenando el catalizador en el caso del nitrógeno y cambiando la selectividad del catalizador en el caso de los metales pesados.

Para cumplir con las regulaciones en relación a las emisiones al ambiente se requieren temperaturas y presiones cada vez más altas (o bien mayores reactores o mayor número de ellos), lo que conlleva un

incremento de los costos y de las emisiones atmosféricas. Por lo tanto, es necesaria una tecnología alternativa o complementaria a la HDS para que las refinerías puedan cumplir con estas regulaciones cada vez más estrictas ya que, aunque la HDS elimina fácilmente el azufre inorgánico o los compuestos orgánicos azufrados sencillos, no es efectiva para la eliminación de ciertas moléculas aromáticas y /o poliaromáticas encontradas en las fracciones más pesadas [6].

## **2.5. Tecnologías Alternas a HDS.**

Existen diferentes métodos de desulfuración dependiendo del proceso fisicoquímico por el cual se logra la remoción de los compuestos azufrados, tal como se muestra en la Figura 2.3



**Figura 2.3 Tecnologías de Desulfuración clasificadas por la naturaleza del proceso de remoción de azufre [1].**

Las regulaciones sobre la calidad de los combustibles fósiles son cada vez más rigurosas debido al alto consumo de éstos, el cual se ha incrementado en las últimas dos décadas [2].

En base a estas normativas las cuales tienen como propósito regular y disminuir la cantidad de azufre que se emite a la atmósfera surgen diferentes métodos para lograr la desulfuración de combustibles [1]. A continuación se presenta una breve descripción de éstos.

### 2.5.1. Desplazamiento del Punto de Ebullición o Alquilación

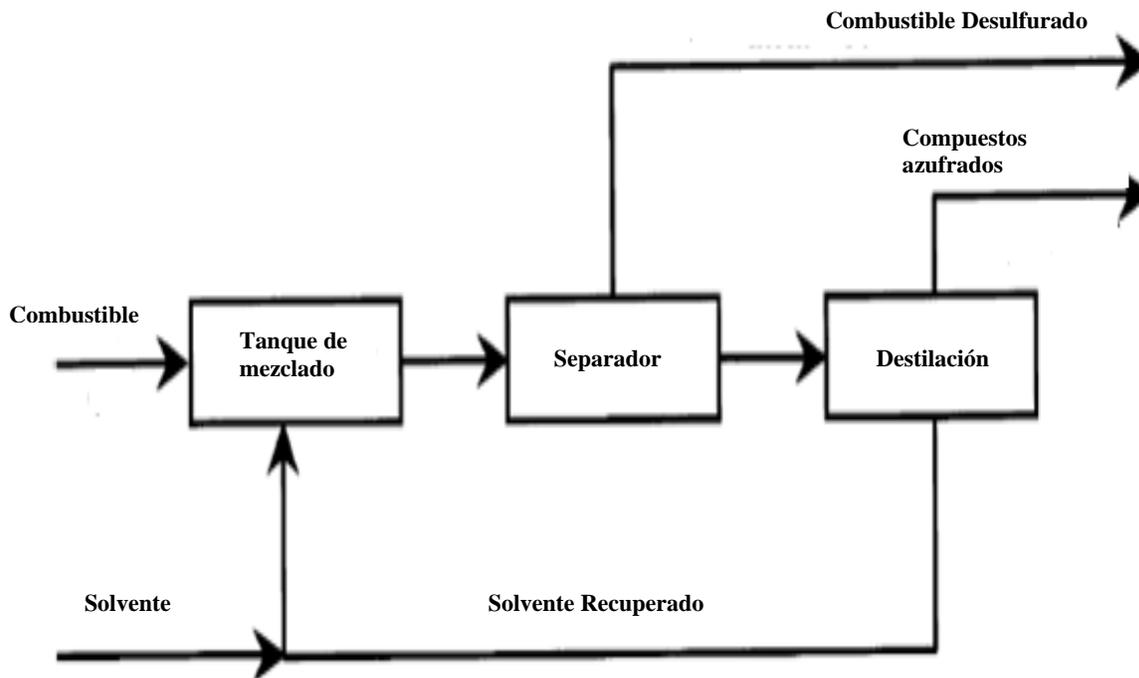
Cuando la temperatura de ebullición de los compuestos organosulfurados es desplazada a valores más altos, estos pueden ser removidos de las fracciones ligeras y concentrarlas en la parte pesada de las corrientes de la refinería.

British Petroleum utiliza esto en una nueva y avanzada tecnología para desulfurar gasolinas denominado *Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulfur* (OATS) [7,8]. En comparación con el tiofeno ( punto de ebullición alrededor de 85° C) el tiofeno alquilado como 3-hexiltiofeno o/ y 2-octiltiofeno tiene mucho mayor punto de ebullición (221 y 259 °C respectivamente).

Esto permite que los tiofenos alquilados sean fácilmente separados de la corriente de la gasolina por destilación. La tecnología OATS consiste de un pretratamiento en el que el tiofeno sulfurado tratado mediante catalizadores ácidos de Lewis, tales como  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{SbCl}_5$  depositados en soportes de sílice, alúmina o mezclas de sílice - alúmina [9]. Empleando la tecnología OATS al rededor del 99.5% del azufre puede ser removido de la gasolina [10,11].

### 2.5.2. Extracción

El proceso de desulfuración mediante extracción está basado en el hecho de que los compuestos organosulfurados son más solubles que los hidrocarburos en un solvente apropiado. El proceso general de flujo es mostrado en la Fig. 2.4



**Figura 2.4 Diagrama del Proceso de Desulfuración mediante Extracción**

En un tanque de mezclado los compuestos con sulfuro son extraídos del combustible al disolverse debido a la mayor solubilidad de éstos. Posteriormente la mezcla disolvente y compuesto orgánicosulfurado es llevada a un separador en donde el hidrocarburo es separado de la mezcla. La corriente con el hidrocarburo desulfurado es llevada como producto final. Los compuestos orgánicosulfurados son separados por destilación. Disolventes de diferente naturaleza han sido tratados, entre ellos acetona, etanol, polietilenglicol [12,13]. Los cuales muestran un nivel razonable de desulfuración (50-90%) dependiendo del número de ciclos de extracción.

GT-Desulf<sup>SM</sup> es un ejemplo de tecnología de desulfuración basada en la extracción [14]. Este proceso separa los compuestos organosulfurados mediante una mezcla de disolventes.

La desulfuración mediante la tecnología Conversión/Extracción inicia en 1996 por Petro Star Inc. combinando la conversión y la extracción para remover azufre del combustible [15,16].

Aquí antes de la extracción líquido/líquido, el combustible es mezclado con un oxidante (ácido peroxoacético). La oxidación requiere una cantidad estequiométrica y procede debajo de los 100° C y presión atmosférica.

### 2.5.3. Precipitación

La desulfuración por precipitación se lleva a cabo mediante la formación y posterior remoción de un complejo con transferencia de carga insoluble. Experimentos preliminares fueron reportados para un compuesto modelo (4,6-DMDBT) en hexano usando 2,4,5,7-tetranitro-9-fluoreno (TNF) el cual fue encontrado como el más eficiente  $\pi$ -aceptor. Una suspensión del  $\pi$ -aceptor y del organosulfurado fue mezclada en un reactor batch, el complejo fue formado entre el aceptor y el derivado organosulfurado. El siguiente paso incluye la filtración y la remoción del complejo formado del combustible y la recuperación del exceso de  $\pi$ -aceptor usando un adsorbente sólido [17,18]. Un tratamiento resulta en la remoción de solo el 20% del azufre presente. Por otra parte hay una competencia en la formación del complejo entre el DBT y los otros aromáticos no sulfurados, que resultan en una baja selectividad para el DBT.

#### 2.5.4. Adsorción

La desulfuración por adsorción (ADS) se basa en la habilidad de un adsorbente sólido a adsorber compuestos organosulfurados de las corrientes en la refinería. Considerando el mecanismo de la interacción del compuesto sulfurado con el adsorbente, la ADS, puede dividirse en dos grupos: Desulfuración -Adsorción y Desulfuración- Adsorción Reactiva. En la ADS se lleva a cabo una adsorción física sobre una superficie sólida. La adsorción reactiva emplea interacciones químicas del compuesto organosulfurado y el adsorbente. El azufre es fijado en el adsorbente como sulfuro y el sulfuro libre es llevado en la corriente de combustible purificada.

#### 2.6. Desulfuración Oxidativa

Para una desulfuración profunda de los combustibles se requiere llevar a cabo la HDS a condiciones más severas que las actuales. Para evitar esto, se propone como una alternativa realizar la desulfuración oxidativa (ODS) posteriormente al proceso de HDS, para alcanzar los bajos niveles de azufre requeridos.

La ODS presenta grandes ventajas, dado que opera a condiciones suaves de temperatura y presión, y no requiere del consumo de hidrógeno [19]. Además de que los compuestos que son más difíciles de eliminar por hidrotreatmento son más reactivos en ODS.

La ODS en presencia de un catalizador sólido generalmente es definida en dos pasos: la oxidación de compuestos sulfurados a sulfonas y la

remoción o extracción de los compuestos que van a ser oxidados. Resultados previos sugieren que el primer paso es la remoción del compuesto sulfurado del combustible y el siguiente paso es la oxidación a la correspondiente sulfona en la fase disolvente [20].

En el disolvente es donde se lleva a cabo la oxidación. Esto es:



En donde  $COA$ : Compuesto organosulfurado y  $S$ : Sulfona o sulfóxido correspondiente

Con respecto al disolvente de extracción, la elección de este debe hacerse con base a la mayor cantidad de compuestos órgano azufrados que pasen de la fase combustible o diesel a la fase disolvente, esto es para asegurar que la mayor cantidad de benzotiofenos puedan ser susceptibles de ser oxidados.

En estudios previos [21] se determinó que los mejores disolventes de extracción son el acetonitrilo y la butirolactona. Se demostró que el acetonitrilo favorece la oxidación y por lo tanto la producción de sulfona y la butirolactona favorece la etapa de extracción.

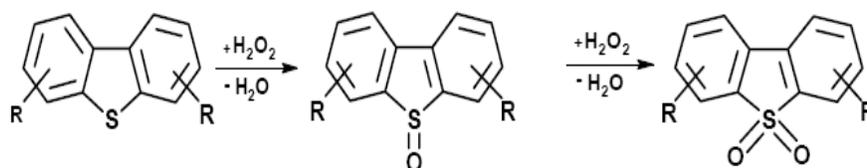
Varios oxidantes han sido usados en ODS, por ejemplo peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), *tert*-butilhidroperóxido (TBHP), perácidos y ozono [22]. Entre estos, los peróxidos son atractivos ya que generalmente la reacción procede rápidamente y selectivamente a condiciones suaves.

La selección del oxidante depende del carácter hidrofóbico del catalizador dado que el peróxido de hidrogeno produce agua y esto

inhibe la actividad en ODS [23]. Sin embargo en este caso, los catalizadores basados en vanadio muestran buena actividad para compuestos sulfurados presentes en combustibles utilizando como oxidante peróxido de hidrógeno.

Otro importante factor en el proceso ODS es evaluar el efecto de otros compuestos presentes en el petróleo crudo.

La reacción que se produce entre los compuestos dibenzotiofénicos y el agua oxigenada es la siguiente:



En la cual puede observarse que la estequiometría de la oxidación a sulfona requiere de 2 moles de oxígeno reactivo.

Por lo tanto la relación oxígeno/azufre mínima o necesaria para que todo el compuesto organoazufrado se oxide es de 2 moles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por cada mol de dibenzotiofeno.

Para establecer la eficiencia con la que se lleva a cabo el proceso de desulfuración oxidativa, es necesario definir 3 términos importantes (solo la producción está relacionada con la actividad catalítica) los cuales proporcionarían un criterio para establecer las mejores condiciones de reacción.

Dichos términos están basados en la cantidad de compuesto orgánico azufrado presente en la fase diesel y en la fase disolvente. Estos son:

### 1. Remoción

Es la cantidad de compuestos orgánicos azufrados del azufre divalente que se eliminan de la fase combustible y que es ganada por la fase disolvente, respecto a la cantidad inicial de dichos compuestos. Esto es:

$$R = \frac{[COA^0_{DIESEL} - COA^i_{DIESEL}]}{COA^0_{DIESEL}}$$

### 2. Extracción

Es la cantidad de compuestos orgánicos azufrados del azufre divalente en la fase disolvente, respecto a la cantidad inicial de dichos compuestos. Esto es:

$$E = \frac{COA^i_{DISOLVENTE}}{COA^0_{DIESEL}}$$

### 3. Producción

Es la cantidad de compuesto oxidado ( sulfona) respecto a la cantidad inicial de compuestos orgánicos azufrados de azufre divalente. Esto es:

$$P = \frac{CS^i_{DISOLVENTE}}{COA^0_{DIESEL}}$$

En donde:

$COA^0_{DIESEL}$  : Concentración del Compuesto orgánico azufrado en la fase diesel, a tiempo cero.

$COA^i_{DIESEL}$  : Concentración del Compuesto orgánico azufrado en la fase diesel, a tiempo i.

$COA^i_{DISOLVENTE}$  : Concentración del Compuesto orgánico azufrado en la fase disolvente, a tiempo i.

$CS^i_{DISOLVENTE}$  : Concentración de Sulfona o Sulfóxido correspondiente en la fase disolvente, a tiempo  $i$ .

De la cantidad removida del diesel hacia el disolvente, cierta parte de esta reaccionará y producirá la sulfona correspondiente. Por lo cual, cuando existe un 100% de reducción, todos los compuestos benzotiofénicos extraídos han reaccionado y producido sulfonas y la extracción es cero.

## 2.7. Objetivo Global del Proyecto

Sintetizar, Caracterizar y Evaluar la actividad que poseen catalizadores de Vanadio preparados mediante diferentes métodos y soportados en Titania.

### 2.7.1. Objetivos Particulares:

- Sintetizar y caracterizar catalizadores de óxidos de vanadio soportados en Alúmina, como catalizador de referencia.
- Sintetizar y caracterizar catalizadores de óxidos de vanadio soportados en Titania.
- Realizar evaluaciones de la actividad del catalizador de Vanadio soportado en Titania y en Alúmina, en un reactor por lotes.

- Realizar evaluaciones de la actividad del catalizador de Vanadio más activo en reactores continuos.
- Evaluar la capacidad de regeneración del catalizador mediante los ciclos redox de este.
- Estudiar la relación entre la actividad de los catalizadores para oxidación y las propiedades físico-químicas de los materiales catalíticos.

## Capítulo III

# Desarrollo Experimental

Las pruebas llevadas a cabo se dividen en dos secciones dependiendo del reactor utilizado. Las experimentaciones se realizaron en una operación por lotes y en un sistema continuo. Se resumen además todas las pruebas realizadas en cada sistema, así como el objetivo que estas persiguen. También se realiza una breve descripción de la forma en la que fueron preparados los catalizadores.

### 3.1. Pruebas de Actividad en el Sistema por Lotes.

La mezcla reactiva se prepara disolviendo 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT, 1g de 4,6-DMDBT en 1 L de acetonitrilo. Con esto se mantiene siempre una mezcla reactiva con la misma concentración.

Se trabaja en un reactor por lotes de 3 bocas enchaquetado provisto de un sistema de calentamiento. La temperatura de operación es de 60° C. En una de las bocas se coloca un termómetro, en otra se instala un sistema refrigerante con el motivo de evitar pérdidas de acetonitrilo hacia el ambiente debido a que la temperatura de ebullición de éste es de 70°C bajo las condiciones atmosféricas. En la otra boca del reactor se coloca un tapón, por el cual se da la alimentación y la toma de muestras.

En la Figura 3.1 Se muestra el reactor por lotes enchaquetado y de 3 bocas.



**Figura 3.1 Reactor Batch utilizado en las pruebas de actividad.**

En este caso las pruebas de actividad se realizaron con una sola fase líquida, la de acetonitrilo, con el fin de observar solo la producción de sulfona y evitar así el efecto de transferencia de masa que se originaría si se tuviera la fase hexadecano.

El desarrollo experimental lo podemos resumir en los siguientes puntos:

- Se toman 50 o 30 ml de acetonitrilo, el cual ya tiene disuelto el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.
- Se agrega al acetonitrilo, 0.1g de catalizador. Se verifica que el sistema de calentamiento funcione y que se tenga la temperatura de operación.
- Verificar que el sistema de enfriamiento tenga hielo suficiente.
- Preparar matraces Erlenmeyer los cuales tienen 15 ml de solución ácida de  $H_2SO_4$  1:20 v/v, 2 ml de KI y 4 g otas de molibdato de amonio, el número de matraces será igual al número de muestras a obtener del reactor.

- La reacción inicia cuando se agrega el agua oxigenada. En el caso de la relación O/S=6 se agrega 0.5 ml, en el caso de la relación O/S=4.78 se agrega 0.4 ml.
- Dados los tiempos planeados de toma de muestra se procede a tomar 0.5 ml, el cual se colocará en el matraz Erlenmeyer para realizar la titulación con la solución de tiosulfato de sodio. Cuando se esté titulando es necesario agregar 2 ml de almidón cuando el color amarillo vaya desapareciendo de la solución, con lo cual ésta se tornará azul, la titulación finaliza cuando se vuelve incolora.
- Se toma además una muestra para llenar un vial con injerto, el cual servirá para realizarle un análisis cromatográfico.
- Esto se realiza durante el tiempo que dure la corrida para cada toma de muestra.

### 3.1.1. Experimentaciones y Objetivos Específicos.

En la tabla 3.1 se resumen las pruebas realizadas en el sistema por lotes, se muestran además algunas condiciones en las que se realizó la actividad experimental.

**Tabla 3.1 Actividades realizadas en el sistema por lotes.**

N.Pba	ml Acetonitrilo	Relación O/S	Catalizador	Tiempo de Reacción (min)
553	30	4.78	3VTIWI	25
554	30	4.78	5VTIWI	25
555	30	4.78	05VTSG	25
556	30	4.78	1VTSG	25
557	30	4.78	8VTIWI	25
558	30	4.78	2VTSG	25
736	50	6	V10TRE	120
738	50	6	V10TOX	120
741	50	6	VTRE	120
742	50	6	VTOX	120
939	50	6	PVT	120
940	50	6	V6AI	120

Es importante evidenciar cuál es el objetivo que persigue cada prueba, así como las pruebas que se realizarán para establecer un cierto comportamiento del catalizador en la actividad.

Por lo cual en la Tabla 3.2 Se muestran las diferentes pruebas para el sistema por lotes y la variable que se manejó en la actividad experimental.

**Tabla 3.2 Variables manejadas en el sistema por lotes.**

---

<b>Pruebas</b>	<b>Variable a Estudiar</b>
<b>553-554-557</b>	Carga de Vanadio en el Método de Impregnación
<b>555-556-558</b>	Carga de Vanadio en el Método de Sol-Gel
<b>736-738</b>	Especie Oxidada- Reducida en el Método de Thermal Spreading
<b>741-742</b>	Especie Oxidada- Reducida en el Método de Impregnación por Exceso
<b>554-742</b>	Precursor en el Método de Impregnación (Ac. Sulfúrico/Ac. Oxálico)
<b>939-940</b>	Soporte del Vanadio: Alúmina vs Titania

---

Es necesario también hacer una breve descripción sobre los catalizadores utilizados en cada una de las pruebas. Esto con el fin de tener información resumida sobre el método de preparación y algunas condiciones bajo las cuales fueron preparados.

En la tabla 3.3 se resume cada catalizador, el método de preparación de éste y el tipo de especie presente.

**Tabla 3.3 Descripción de catalizadores utilizados en el sistema por lotes.**

Catalizador	Método de Preparación	Tipo de Especie
3VTIWI	Impregnación	Oxidada
5VTIWI	Impregnación	Oxidada
05VTSG	Sol- Gel	Oxidada
1VTSG	Sol- Gel	Oxidada
8VTIWI	Impregnación	Oxidada
2VTSG	Sol- Gel	Oxidada
V10TRE	Dispersión Térmica	Reducida
V10TOX	Dispersión Térmica	Oxidada
VTRE	Impregnación	Reducida
VTOX	Impregnación	Oxidada
PVT	Impregnación	Oxidada
V6AI	Impregnación	Oxidada

Las especies reducidas fueron obtenidas mediante ciclos TPR-TPO. Por lo tanto la actividad para V10TRE como para VTRE es función de las especies reducidas que se encuentren en ese catalizador.

El análisis mediante TPR-TPO nos dará información sobre la cantidad de vanadio presente en el catalizador.

Tanto a los catalizadores utilizados en el sistema Batch, como a los del sistema continuo se les realizaron titulaciones potenciométricas (las cuales pueden consultarse en el anexo), con este procedimiento se busca cuantificar la cantidad de  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$  y  $V^{3+}$ . La caracterización también incluye análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) y Difracción de Rayos X (DRX).

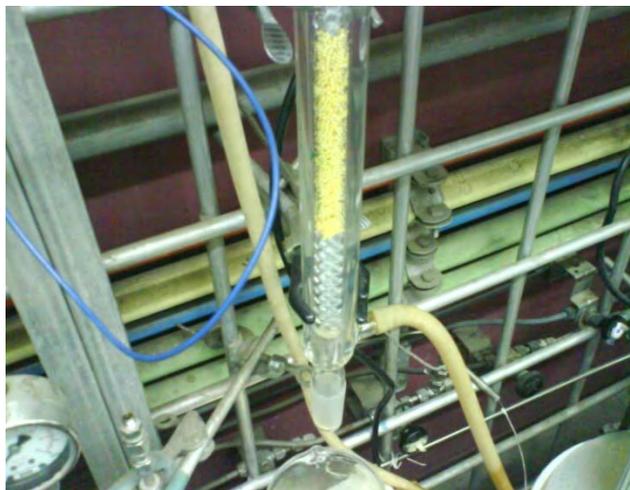
Por lo tanto estos procedimientos experimentales complementarios a las pruebas de actividad, no se abordarán en este capítulo sobre el desarrollo de cada una de estas técnicas, si no que se podrá consultar en la Sección de Anexos.

### 3.2. Pruebas de Actividad en el Sistema Continuo

La mezcla reactiva se preparó disolviendo cierta cantidad de dibenzotiofeno (DBT), 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en hexadecano, cuando se trabajó a 2 fases. Cuando fue a una sola fase se disolvió en acetnitrilo, ya que solo se quiere evidenciar la actividad del catalizador por lo cual tanto la etapa de extracción y remoción no existe. Hubo pruebas en las que la mezcla reactiva solo contaba con DBT.

Las concentraciones de estos compuestos se presentan en cada una de las pruebas, las cuales fueron obtenidas por análisis cromatográfico. Los catalizadores se prepararon mediante la técnica de Impregnación por Exceso de Volúmen de los pellet de alúmina, dado que en el reactor no se podía utilizar algún catalizador preparado por *thermal spreading* por que el polvo hubiese sido arrastrado por el flujo de acetnitrilo y hexadecano. Este mismo se distribuyó en el Reactor 10 (al cual se le denominará R 10, ya que el diámetro de este es de 10 mm y fue empacado con perlas de vidrio) en 3 camas a lo largo de éste. En el Reactor 25 (diámetro de 25 mm, empacado con perlas de vidrio) el catalizador se distribuyó en una sola cama.

En la Figura 3.2 se muestra el sistema continuo y su esquema completo de reacción.



**Figura 3.2 Sistema Continuo.**

La alimentación de la fase acet nitrilo y fase hexadecano se realizó mediante dos bombas peristálticas modelo 77800-60 y 7013-20, ambas marca Cole Parmer. El agua oxigenada necesaria para mantener la relación O/S se agrega a la fase del disolvente.

Dentro de los reactores se colocó un termopar para determinar la temperatura, dado que se trabajó en una operación isotérmica. Ya que se han calibrado los flujos con la bomba peristáltica se procede a iniciar la corrida.

El procedimiento experimental lo podemos resumir en los siguientes puntos:

- Fijar los tiempos en los que se tomará muestra del avance de la reacción.
- Dado que ya se realizó previamente el análisis de la mezcla reactiva, se calculó la cantidad de agua oxigenada necesaria para mantener la relación O/S. Se adicionó el agente oxidante al acetonitrilo.

- La reacción inició cuando la fase hexadecano y el disolvente de extracción se alimentan continuamente al reactor, y la temperatura es de 60°C dentro del reactor.
- Al cabo de cierto tiempo, se tomaron muestras, esto es 0.5 ml para la titulación yodométrica y la cantidad necesaria para llenar un vial para análisis cromatográfico.
- La muestra tomada para titulación ponerla en un matraz Erlenmeyer. Este matraz previamente fue preparado con 15 ml de solución ácida de  $H_2SO_4$  1:20 v/v (brinda el medio para que se dé la reacción yodométrica), 2 ml de KI y 4 gotas de molibdato de amonio (catalizador de la reacción).
- Antes de llegar al punto de equivalencia, esto es cuando el color amarillo de la solución con yodo vaya desapareciendo, agregar 2 ml de almidón; con esto la solución se tornará azul. Seguir valorando hasta llegar al punto de equivalencia o cuando la solución se vuelva incolora.
- La muestra tomada (0.5ml) se procede a titular con una solución de tiosulfato de sodio de concentración conocida.
- La muestra contenida en el vial se llevó al cromatógrafo.

### **3.2.1. Experimentaciones y Objetivos Específicos.**

Las experimentaciones llevadas a cabo en el reactor continuo fueron realizadas para comparar los resultados cuando una variable fue modificada. Por lo cual es necesario presentar las pruebas de actividad realizadas, así como la variable objeto de estudio.

En la Tabla 3.4 Se muestra un resumen de las pruebas de actividad realizadas en el sistema continuo y las condiciones utilizadas.

**Tabla 3.4. Resumen de Pruebas**

N. Pba	Flujo		Reactor	Relación	Catalizador	Tiempo de Reacción (min)
	Acet.(ml/min)	Hex.(ml/min)		O/S		
679	3.1	3.2	R25	11	V6Al	540
689	3.4	3.5	R25	4.5	V6Al	480
700	4.5	0	R25	4.5	V6Al	360
710	1.5	0	R25	4.5	V6Al	480
716	1.5	0	R10	4.5	V6Al	600
911	1.5	0	R10	4.5	PVT	420
928	1.5	0	R10	4.5	V6Al	560
971	1.5	0	R10	6	VTIMP2	420
972	1.5	1.5	R10	6	VTIMP2	360

Recordando que tanto V6Al, PVT y VTIMP2 fueron preparados mediante Impregnación por Exceso de Volumen. El catalizador con soporte de Alúmina (V6Al) está en representación de esferas Marca Condea. Los catalizadores que utilizan como soporte Titania (PVT y VTIMP2) son en forma de pellet.

Las variables que se analizan en este sistema se presentan en la tabla 3.5

**Tabla 3.5 Variables a estudiar.**

Pruebas	Variable a Estudiar
679-689	Relación O/S
700-710	Flujo de Disolvente de Extracción
710-716	Reactor/ Tiempo de Contacto
911-928	Efecto del Soporte
971-972	Efecto de la Transferencia de Masa

# Capítulo IV

## Resultados y Discusión de Resultados.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las diferentes experimentaciones. Se muestran estos en función de las variables mencionadas en la etapa de Desarrollo Experimental para cada tipo de sistema: continuo y por lotes.

### 4.1. Caracterización de Catalizadores

Se ejemplifica la caracterización que se realizó al catalizador V6Al. Para los demás catalizadores solo se mostrará el resultado de este tratamiento con el fin de no saturar de información el trabajo. Es decir el procedimiento de caracterización que se presenta para V6Al se realizó para cada uno de los catalizadores.

#### 4.1.1. SEM – EDX

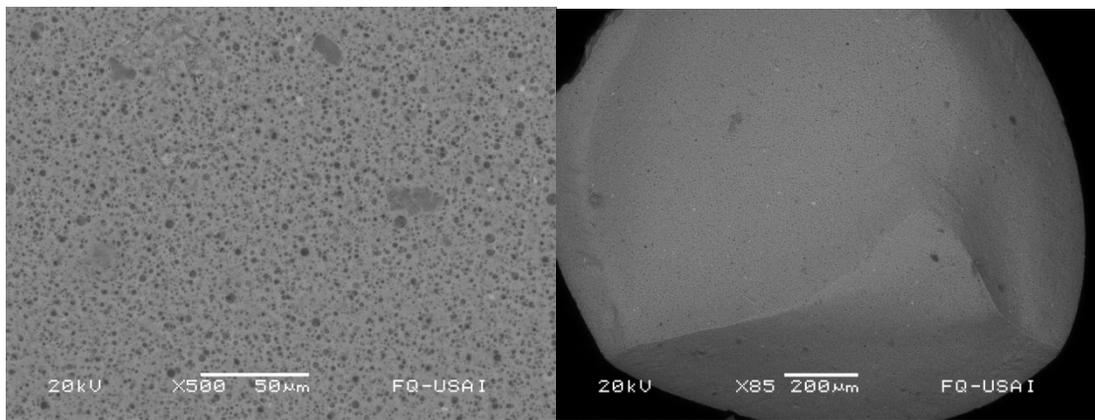
El catalizador V6Al se logró obtener mediante una impregnación por exceso de volumen en una solución saturada de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . En esta solución se sumergieron 10 g del soporte (esferas de alúmina, marca Condea). Posteriormente se hizo un tratamiento de secado a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 72 horas, y finalmente un calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas.

La microscopía electrónica de barrido nos proporciona información sobre las propiedades texturales y de composición del catalizador o muestra a analizar.

La diferencia con respecto al método de TPR-TPO es que en el análisis mediante Microscopía se puede obtener la composición elemental en el caso de los TPRs se obtiene información de la cantidad de especies reducibles.

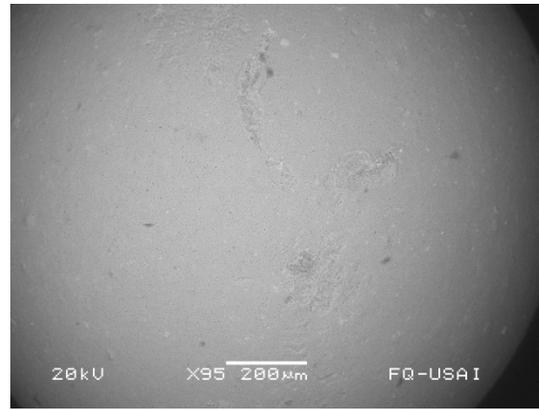
Sin embargo si se considera que el mayor porcentaje pertenece a  $V^{5+}$  puede ser una técnica útil para comparar las composiciones ya que en principio todo lo que existe en el catalizador es  $V^{5+}$  sin embargo puede existir un porcentaje muy pequeño de  $V^{4+}$  y  $V^{3+}$ .

Se realizó la caracterización del catalizador (V6Al) mediante una espectroscopia electrónica de barrido sobre una esfera de alúmina, en la Figura 4.1 y 4.2 se realiza un acercamiento a 50 y 200  $\mu\text{m}$ .



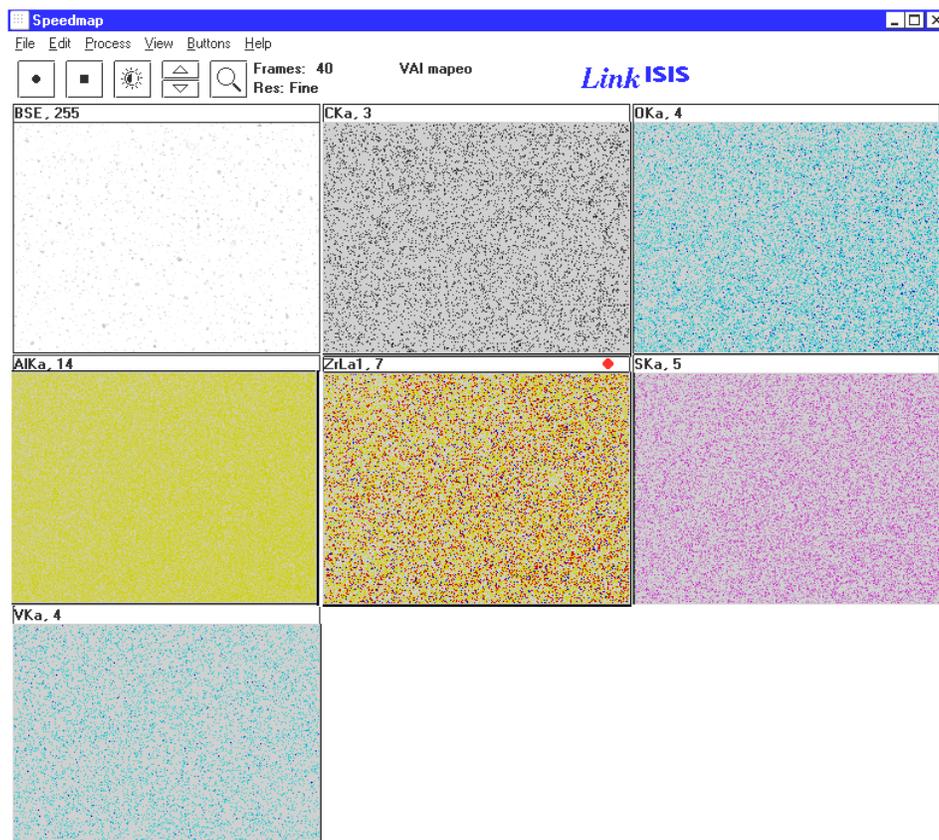
**Figura 4.1 y 4.2 Microscopía Electrónica de Barrido a 50 y 200  $\mu\text{m}$ .**

En la Figura 4.3 se muestra un acercamiento sobre un corte longitudinal de la esfera de alúmina a 200  $\mu\text{m}$ .



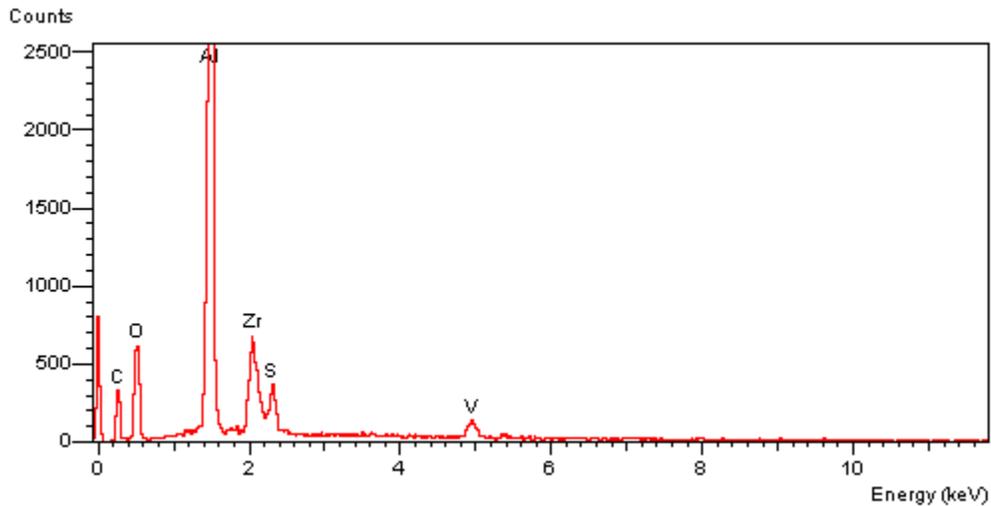
**Figura 4.3 Microscopía Electrónica de Barrido a 200  $\mu$ m.**

En la Figura 4.4 se presenta un barrido sobre la superficie de la esfera y la composición elemental que esta posee.



**Figura 4.4 Mapeo y distribución Elemental**

En la Figura 4.5 se observan las señales características de los elementos presentes en la muestra.



**Figura 4.5 Patrón de Dispersión (EDX) del catalizador V6Al.**

En la tabla 4.1 se presentan los resultados obtenidos mediante la microscopia electrónica realizada sobre la esfera de alúmina, dichos resultados se obtuvieron del análisis elemental presentado en la Figura 4.5.

**Tabla 4.1 Resultados del análisis elemental**

Elemento	% Peso	% Mol
C	31.33	51.17
O	15.91	19.51
Al	31.35	22.80
S	2.26	1.57
V	5.58	2.03
Zr	13.57	2.92
Total	100	100

El análisis que se realizó al catalizador muestra que este contiene 5.58 % en peso de Vanadio o 2.03% en mol de vanadio. Los diagramas espectroscópicos muestran además que el método de preparación del catalizador, el cual fue el de Impregnación por Exceso de Volúmen se

realizó de manera correcta, dado que el catalizador presenta simetría en todos los puntos en los que se obtuvo el estudio espectroscópico.

En la tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos mediante SEM-EDX para los catalizadores utilizados en este trabajo.

**Tabla 4.2 Porcentaje en peso de Vanadio para cada catalizador.**

---

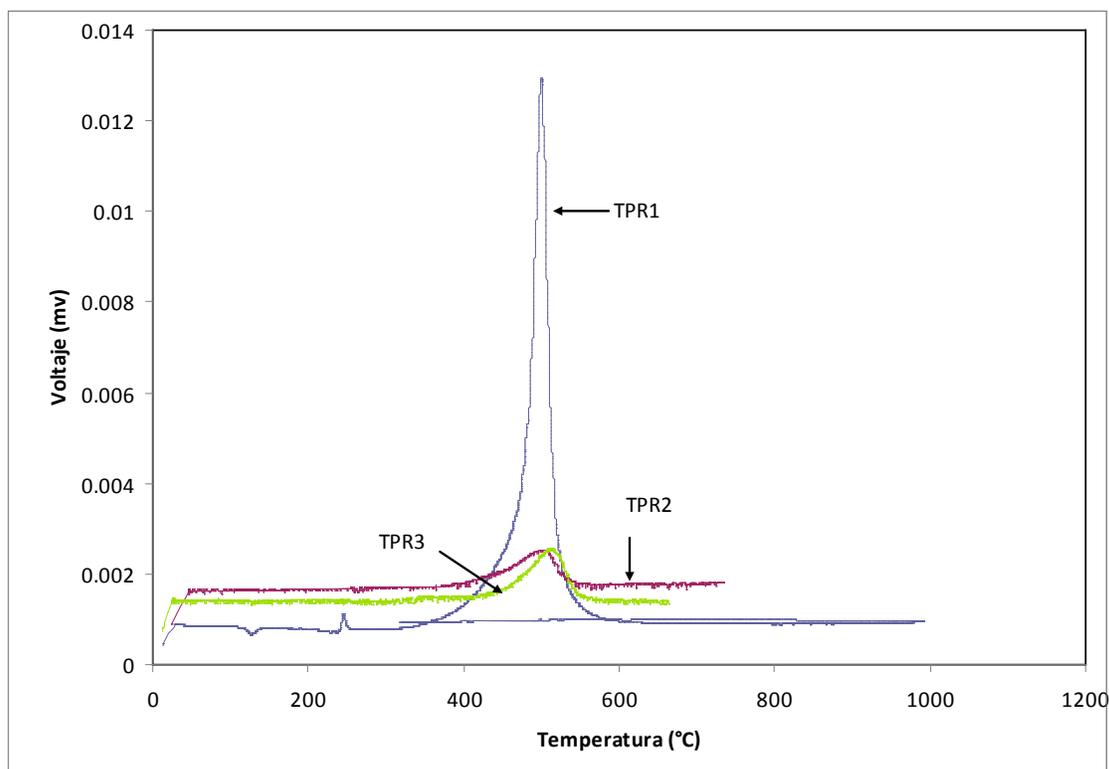
<b>Catalizador</b>	<b>(%Peso)</b>
<b>3VTIWI</b>	3.2
<b>5VTIWI</b>	5.0
<b>05VTSG</b>	0.5
<b>1VTSG</b>	1.0
<b>8VTIWI</b>	7.7
<b>2VTSG</b>	2.0
<b>V10TRE</b>	10.0
<b>V10TOX</b>	10.0
<b>VTRE</b>	4.9
<b>VTOX</b>	4.9
<b>PVT</b>	1.4
<b>V6AI</b>	5.6
<b>VTIMP2</b>	2.1

---

Estos resultados proporcionan el vanadio presente en el catalizador en cualquiera de sus 3 estados de oxidación.

#### **4.1.2. CICLOS TPR-TPO**

En la Figura 4.6 se muestran los 3 ciclos TPR-TPO hechos al catalizador, el cual proporciona información sobre la cantidad de  $V^{5+}$  presente.



**Figura 4.6** Termograma del Catalizador V6Al en 3 ciclos redox.

En la tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos de la Figura 4.6, los cuales serán proporcionales a la cantidad de  $H_2$  gastado en cada reducción.

**Tabla 4.3** Resultados de TPRs

	Área	mmol $H_2$	mmol $V_2O_5$	mg de $V_2O_5$	$V_2O_5$ (%)	$V^{5+}$ (%)
<b>TPR1</b>	0.4426	1.2782	0.6391	116.242	46.073	25.80
<b>TPR2</b>	0.05285	0.1526	0.0763	13.880	5.501	3.08
<b>TPR3</b>	0.06615	0.1910	0.0955	17.373	6.886	3.85

La cantidad de  $V^{5+}$  fue evaluada, y en el caso del TPR1 se puede concluir que ocurrió un error en el consumo de  $H_2$ , ya que la cantidad de vanadio obtenida es demasiada para haber sido impregnada en el soporte.

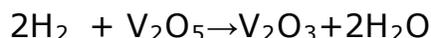
En la tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos para ciertos catalizadores que fueron sometidos a ciclos TPR-TPO del % en peso de  $V^{5+}$ .

**Tabla 4.4 Resultados de TPR. Contenido de  $V^{5+}$**

Catalizador	$V^{5+}$ (%)	
	TPR 1	TPR2
V10TOX	4.20	9.45
VTOX	5.45	1.68
VAOX	7.18	2.28

Los resultados mostrados se obtienen del área bajo la curva de los termogramas mostrados anteriormente. Sabiendo que el patrón de referencia es de  $2.888 \text{ mol H}_2 / \text{mV } ^\circ\text{C}$  podemos encontrar la cantidad de hidrógeno utilizada para cada una de las reducciones.

La reacción que se lleva a cabo para la reducción es la siguiente:



Podremos obtener la cantidad de  $\text{V}_2\text{O}_5$  que se está reduciendo y esta será la mitad de los moles de hidrógeno que reaccionaron debido a la estequiometría de la reacción.

Se puede concluir que mediante TPR, la cantidad de  $V^{5+}$  es alrededor de 3.5 % en peso.

El análisis de microscopía de barrido muestra un 5.58% en peso de Vanadio total elemental.

Por lo cual se puede afirmar que ambos métodos presentan resultados semejantes, debido a los diferentes métodos y los errores que van aunados a cada uno de ellos.

### 4.1.3 Titulaciones Potenciométricas

Es importante valorar el catalizador con esta técnica debido a que no solo nos da como resultado el contenido total de vanadio sino también la proporción en el que se encuentra el vanadio en sus diferentes estados de oxidación.

La técnica consiste en realizar 3 titulaciones:

1. Titulación con permanganato de potasio (**T1**) para determinar V (III) y V (IV).
2. Titulación posterior con la solución de T1 (es necesario llegar al punto de equivalencia) con solución de  $\text{Fe}^{2+}$  se determina V (III), V (IV) y V (V) es decir el vanadio total presente. (**T2**)
3. Titulación directa de la solución original con solución de  $\text{Fe}^{2+}$  para determinar V (V) inicial. (**T3**).

En la tabla 4.5 se muestran los resultados para cada una de las especies de vanadio en los diferentes catalizadores.

**Tabla 4.5 Distribución de especies de vanadio en el catalizador.**

Catalizador	Contenido de Vanadio (%peso)		
	$\text{V}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_4$	$\text{V}_2\text{O}_5$
<b>V6Al</b>	0.32	0.29	5.44
<b>PVT</b>	0.02	0	1.43
<b>VTRE</b>	0.46	0	1.74
<b>VTOX</b>	0	0	2.82

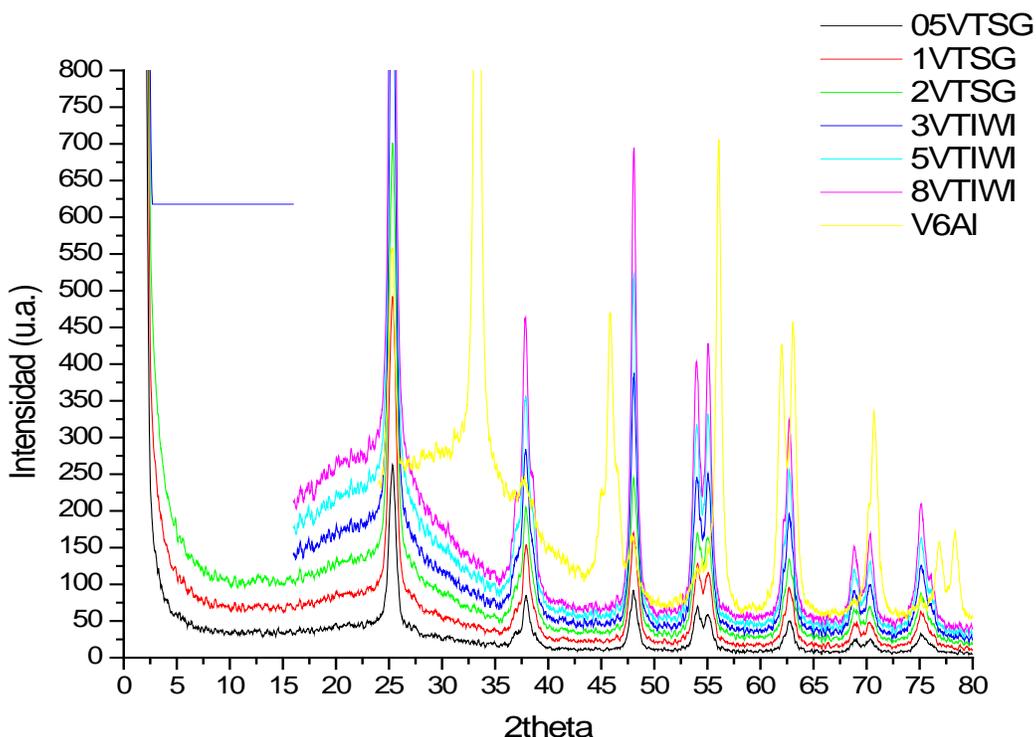
### 4.1.4. Difracción de Rayos X

Otro de los estudios realizados fue difracción de rayos X en el cual muestra las especies cristalinas presentes.

Para el catalizador V6Al se muestran los picos característicos para la fase cristalina de  $V_2O_5$  en ángulos de difracción  $2\theta = 20^\circ, 26^\circ, 30^\circ$ , en el caso de la alúmina gamma los ángulos de difracción característicos son en  $2\theta = 32^\circ, 37.9^\circ, 45.9^\circ, 67^\circ$ .

Con lo cual se comprueba la existencia de  $V_2O_5$  en el catalizador bajo los parámetros reportados para esta fase cristalina.

En la Figura 4.7 se muestran los difractogramas hechos a los diferentes catalizadores.



**Figura 4.7 Difractogramas de las especies en los catalizadores.**

En el caso de la titanía anatasa los ángulos de difracción característicos son  $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.8^\circ$  y  $55.0^\circ$  para esta fase cristalina. Con estos parámetros podemos evidenciar la presencia de los diferentes compuestos tanto del catalizador como del soporte.

## 4.2. Pruebas de Actividad en el Sistema Batch.

### 4.2.1. Carga de Vanadio en el Método de Impregnación.

Se prepararon catalizadores con diferente contenido de vanadio soportados en titanía los cuales se utilizaron en las pruebas 553, 554 y 557.

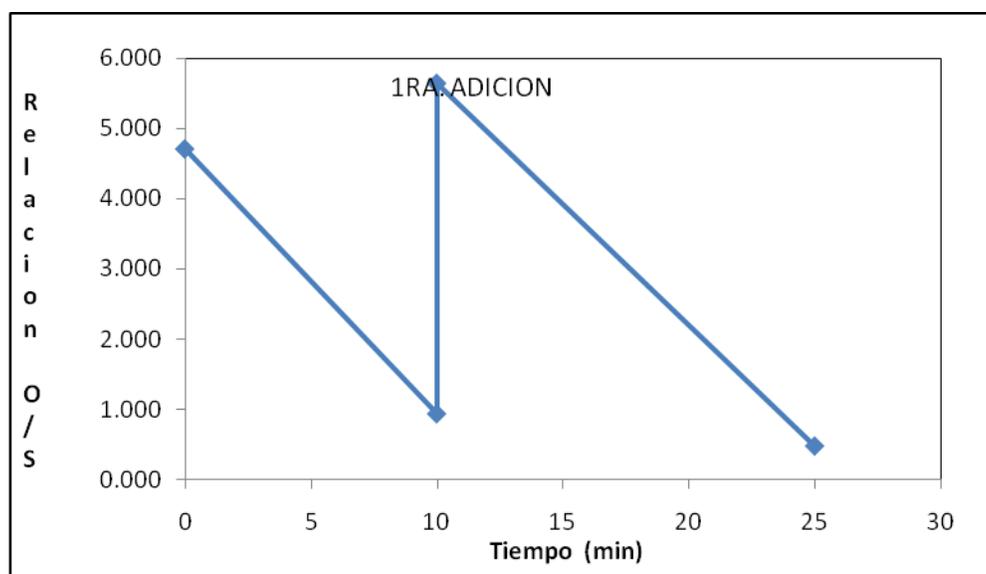
Los resultados de producción de DBT sulfona se muestran en la tabla 4.6

**Tabla 4.6 Producción de DBT Sulfona.**

Tiempo (min)	Producción (%)		
	3%V	5%V	8%V
0	0	0	0
15	11.05	9.79	5.52
25	23.35	24.71	19.13

En la Figura 4.8 se muestra la relación O/S que se realizó presente en la prueba 557.

Solo se ejemplifica esta prueba, y a que el mismo procedimiento se realizó para las pruebas 553 y 554 con la finalidad de observar la variación del agua oxigenada en el sistema reaccionante.



**Figura 4.8 Relación O/S para la prueba 557.**

A los 10 min se añadió una cantidad del agente oxidante, dado que debido al avance de la reacción se consumía y era necesario para que siguiera la producción de sulfona.

La mejor producción se obtiene con el catalizador impregnado al 5%. Esto puede deberse al tipo de especies presentes en este, ya que este porcentaje de vanadio corresponde a las 3 especies ( $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$ ). Otra explicación posible en este caso es que parte del vanadio no fue anclado al soporte y quedó en la superficie de este.

#### 4.2.2. Carga de Vanadio en el Método de Sol-Gel

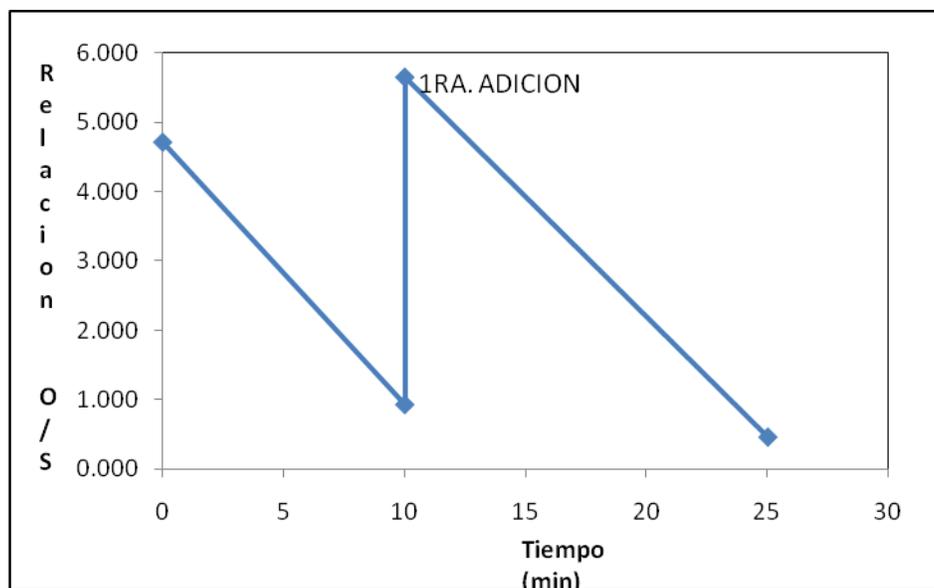
A los catalizadores preparados por este método los cuales poseían 0.5, 1.0 y 2.0% de vanadio se les evaluó la actividad catalítica de estos en las pruebas 555, 556 y 558 respectivamente. La reacción se realizó a una sola fase, por lo cual no hay términos que analizar de extracción ni remoción.

Por lo tanto en la Tabla 4.7 se presenta la producción de sulfona a los 15 y 25 min. de reacción en el sistema por lotes.

**Tabla 4.7 Producción de DBTsulfona**

Tiempo (min)	Producción DBTS (%)		
	0.5% V	1% V	2% V
0	0.00	0.00	0.00
15	54.12	20.47	5.33
25	64.57	46.66	24.62

En la Figura 4.9 se presenta la variación de la relación O/S para la prueba 558.



**Figura 4.9 Relación O/S en la prueba 558.**

Teniendo en cuenta que en estas tres pruebas las condiciones de reacción fueron exactamente iguales y la única variable fue la cantidad de vanadio presente en el catalizador.

La mayor producción de DBTSulfona se obtuvo en el método de sol-gel cuando se tiene 0.5% de vanadio sobre el soporte de titanía. La explicación más lógica sobre esto hecho se basa en el tipo de especies de vanadio presentes en el catalizador. Dado que en este caso por el método de preparación no es posible que parte del vanadio no se haya soportado en la titanía.

Por lo cual dependerá de que número de oxidación sea el promedio en el catalizador para lograr la actividad.

#### **4.2.3. Especie Oxidada-Reducida en el Método de Thermal Spreading**

Se preparó un catalizador con un contenido de vanadio en peso de 10%. Este catalizador fue reducido mediante ciclos TPR-TPO. Después de esto

se les realizaron las pruebas de actividad tanto a la especie oxidada como a la reducida, con el fin de observar la diferencia en producción dependiendo del tipo de especies presentes en este.

El catalizador V10TRE y V10TOX fueron probados catalíticamente en las pruebas 736 y 738 respectivamente.

En estas reacciones se trabajó a una sola fase (acetonitrilo) y los compuestos organosulfurados presentes en el disolvente de extracción fueron DBT, 4-M-DBT y 4,6-DMDBT.

En la Tabla 4.8 se presenta la producción de DBTS, 4-MDBTS y 4,6-DMDBTS para los catalizadores V10TRE y V10TOX.

**Tabla 4.8 Producción de sulfonas**

Tiempo (min)	Producción (%)					
	DBTS		4-MDBTS		4,6-DMDBTS	
	V10TOX	V10TRE	V10TOX	V10TRE	V10TOX	V10TRE
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	15.90	23.20	4.20	10.40	1.70	5.90
30	35.50	54.70	14.00	34.20	8.20	22.20
60	41.40	55.00	27.40	37.50	19.70	26.60
90	42.20	56.20	38.20	43.70	25.40	33.20
120	57.00	58.50	40.10	44.90	30.40	35.90

#### 4.2.4. Especie Oxidada-Reducida en el Método de Impregnación por Exceso

En esta prueba la variable que se maneja son las especies de vanadio presentes en el catalizador, el catalizador reducido se obtuvo mediante ciclos TPR-TPO. El método de síntesis fue impregnación, se utilizaron pellets de titanio como soporte los cuales fueron después molidos para llevar a cabo la reacción. En estas pruebas se utilizó una mezcla reactiva conteniendo los 3 principales compuestos refractarios: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

En la Tabla 4.9 se presenta la producción de DBTS, 4-MDBT y 4,6-DMDBTS.

**Tabla 4.9 Producción de sulfonas.**

Tiempo min	Producción (%)					
	DBTS		4-MDBTS		4,6-DMDBTS	
	VTRE	VTOX	VTRE	VTOX	VTRE	VTOX
0	0.00	0.00	1.20	1.10	0.00	0.00
15	6.50	9.60	2.50	2.20	1.40	0.00
30	26.20	25.20	13.20	9.30	9.30	0.00
60	33.50	46.80	20.40	23.30	15.70	15.10
90	39.10	52.70	26.60	34.00	20.50	24.20
120	41.70	56.80	30.10	42.70	23.70	32.70

Para los 3 compuestos refractarios, se puede observar que la mejor producción se obtuvo con el catalizador VTOX. Aunque la cantidad de vanadio es la misma en ambos, las especies presentes en estos son diferentes, ya que cuando al catalizador VTOX se les hicieron ciclos TPR-TPO se pudo obtener VTRE.

#### 4.2.5. Precursor en el Método de Impregnación

Se prepararon 2 diferentes soluciones saturadas de metavanadato de amonio una de ellas en una disolución de ácido sulfúrico 1:20 v/v y otra con ácido oxálico 2 M.

Estas dos disoluciones se dejaron el mismo tiempo de impregnación con el fin de observar la actividad catalítica dependiendo del precursor usado en 50 ml de estas disoluciones.

La tabla 4.10 muestra la producción de DBTS utilizando ambos precursores.

**Tabla 4.10 Producción de DBTS**

Tiempo (min)	Producción DBTS (%)	
	Ácido Oxálico	Ácido Sulfúrico
0	0.00	0.00
15	9.70	9.60
25	24.7	18.5

Al utilizar dos diferentes disolventes para la preparación de la solución de impregnación de metavanadato, se encontró que el mejor disolvente es el ácido oxálico. En esta prueba se utilizaron los catalizadores 5VTIWI y VTOX para oxálico y sulfúrico, los cuales tienen ambos un contenido de vanadio de 5%. Por lo cual no es un efecto de la cantidad de vanadio presente, si no de las especies presentes.

Esto puede ser explicado debido a que el disolvente proporciona el medio para que diferentes especies se formen, ya que dependiendo del pH se favorece la aparición de ciertas especies de vanadio. Además, en ácido oxálico la disolución de MVA se da con la reducción de  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$ , observándose una coloración azul en la disolución, por lo que se parte de un precursor diferente el cual después es calcinado a las mismas condiciones, pero no se llega a las mismas especies finales.

#### 4.2.6. Efecto del Soporte

Se sintetizaron dos catalizadores mediante impregnación por exceso de volumen. Para titanio se utilizaron pellets, para alúmina fueron esferas. Posteriormente se tomaron 0.1 g de cada catalizador y se llevó a cabo la

reacción de oxidación para observar cual es la actividad que estos poseen.

En la Tabla 4.11 se presenta la producción para los 3 compuestos organosulfurados con vanadio sobre el soporte de titanía (PVT) y sobre alúmina (V6Al).

**Tabla 4.11 Producción de sulfonas**

Tiempo (min)	Producción (%)					
	DBT		4-MDBT		4,6-DMDBT	
	PVT	V6Al	PVT	V6Al	PVT	V6Al
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	3.90	10.60	1.60	4.30	1.40	1.90
30	16.40	16.80	5.80	9.90	2.10	5.60
60	41.80	28.60	18.70	16.90	8.20	9.90
90	55.30	32.80	29.20	21.60	14.80	13.40
120	61.00	25.80	37.60	16.80	21.90	10.60

Debido a las diferencias superficiales del soporte (área superficial, volumen de poro, etc.) aunque se sometieron a las mismas condiciones de impregnación la cantidad de vanadio en cada uno de los soportes fue diferente, esto es 2.2 y 5.6 % respectivamente para PVT y V6Al respectivamente. Aunque el catalizador de alúmina tiene mayor carga resulta menos activo que el vanadio cuando es soportado en titanía. Por lo tanto el soporte que muestra una mayor producción es la titanía tanto para DBT, 4-MDBT Y 4,6-DMDBT.

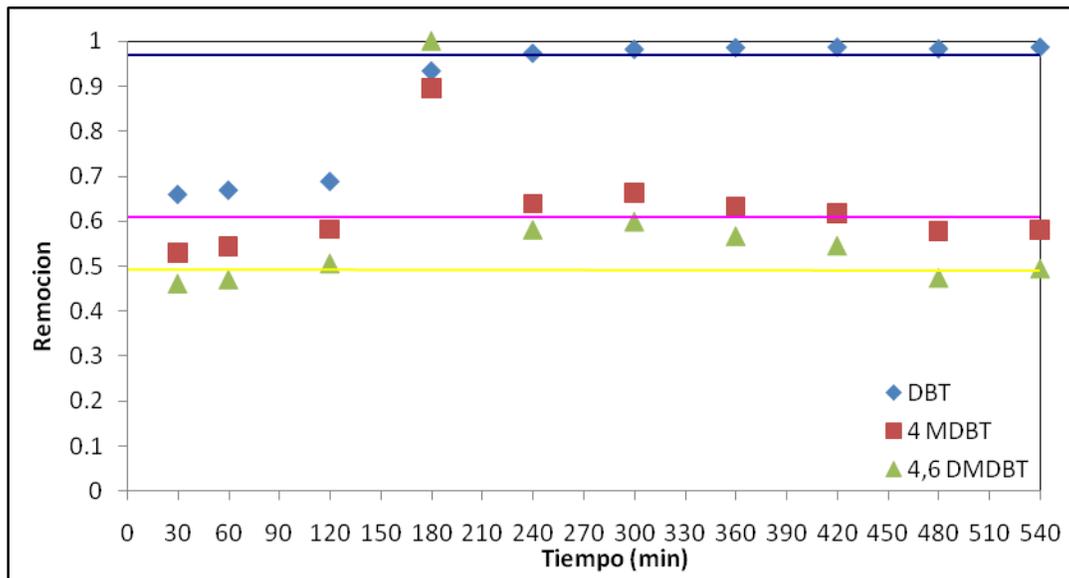
### 4.3. Pruebas de Actividad en el Sistema Continuo.

#### 4.3.1. Relación O/S

Para cuantificar la variación de esta variable en el sistema continuo se realizaron las pruebas 679 y 689. En ellas se utilizó el mismo catalizador (V6Al), el flujo fue semejante con el fin de que el tiempo de contacto fuera igual en ambas pruebas. Dado que estas pruebas se realizaron a

dos fases líquidas resulta importante analizar los términos de remoción y extracción, además de la producción de sulfona.

En las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se presenta la remoción, extracción y producción de organosulfurados usando una relación O/S igual a 11.



**Figura 4.10 Remoción de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT durante 540 min. de reacción.**

En el caso de los términos de extracción y producción se presenta el comportamiento que se obtuvo para el DBT, ya que para los otros compuestos organosulfurados se obtuvieron resultados mucho menores a estos, los cuales son difíciles de cuantificar.

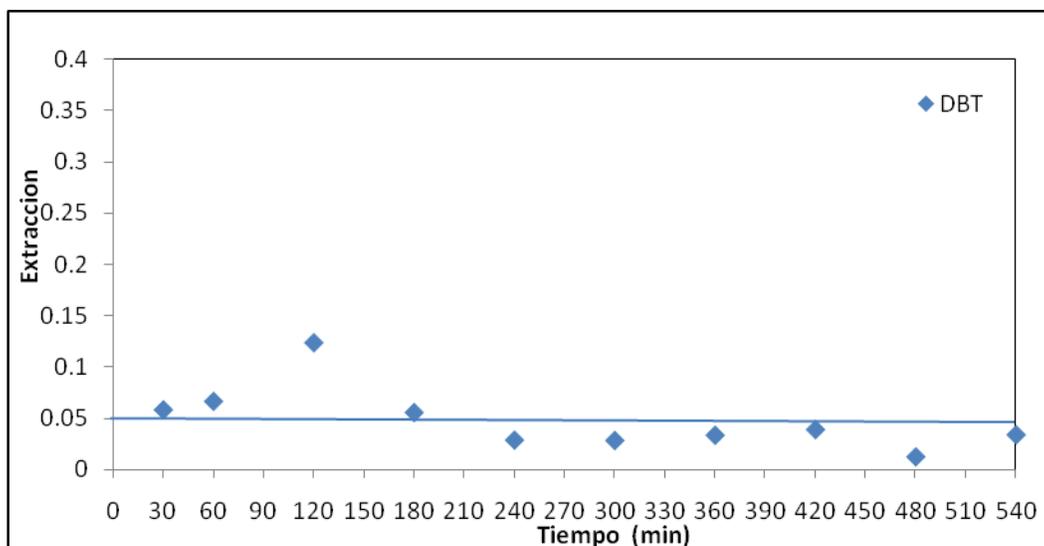


Figura 4.11 Extracción de DBT

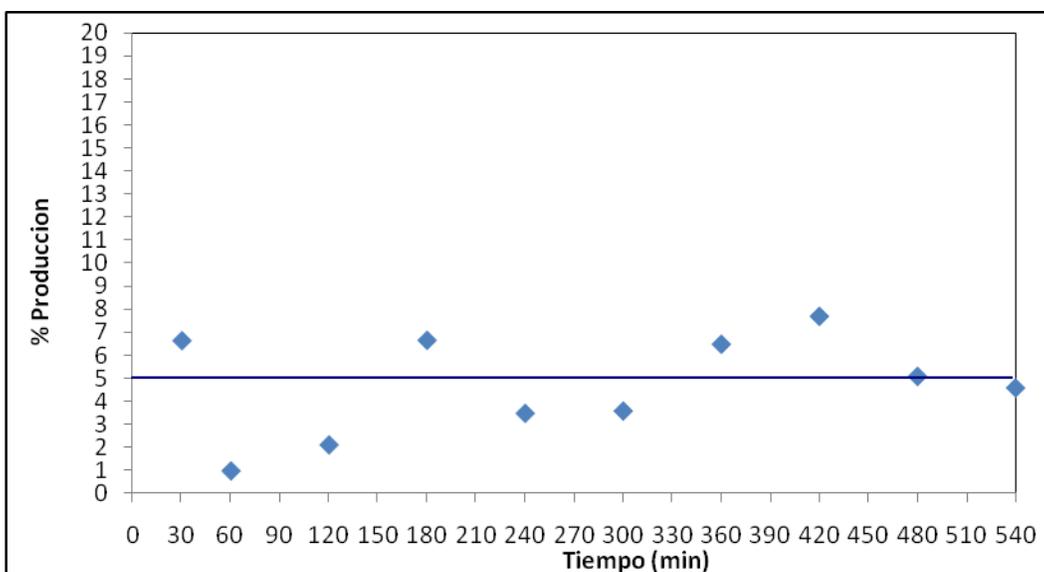


Figura 4.12 Producción de DBTS

En el caso de la Prueba 689, usando una O/S igual a 4.5, los resultados para remoción, extracción y producción se presentan en las figuras 4.13, 4.14 y 4.15 respectivamente.

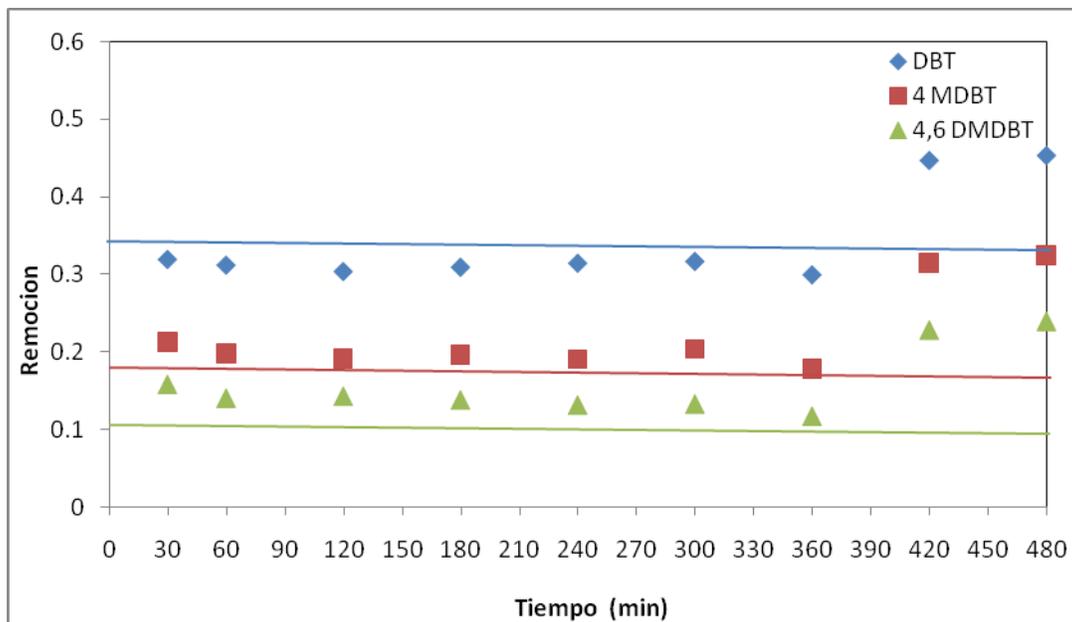


Figura 4.13 Remoción usando O/S=4.5

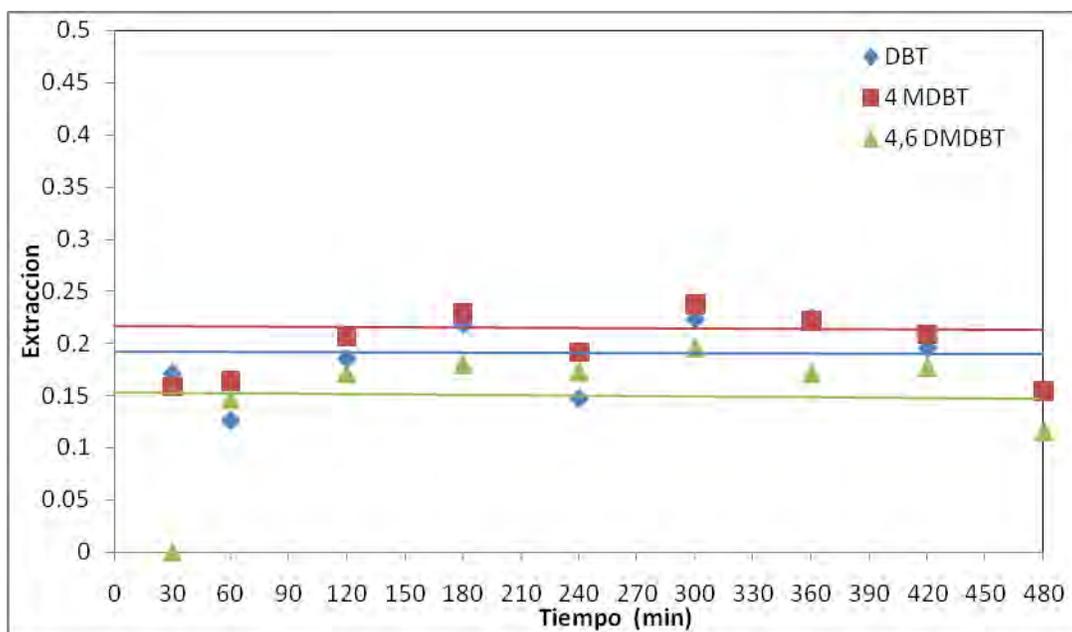
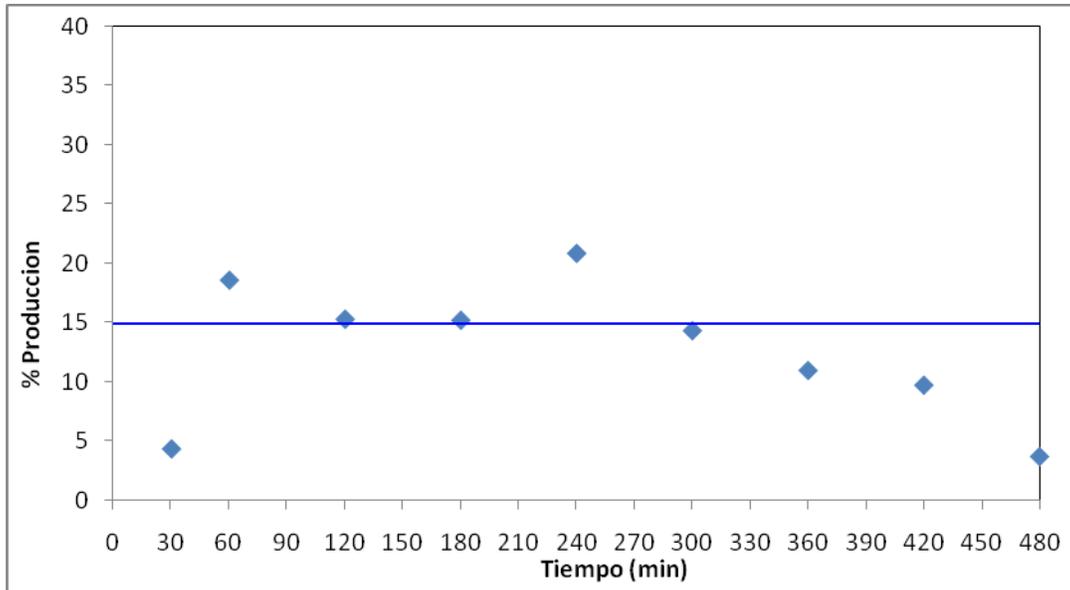
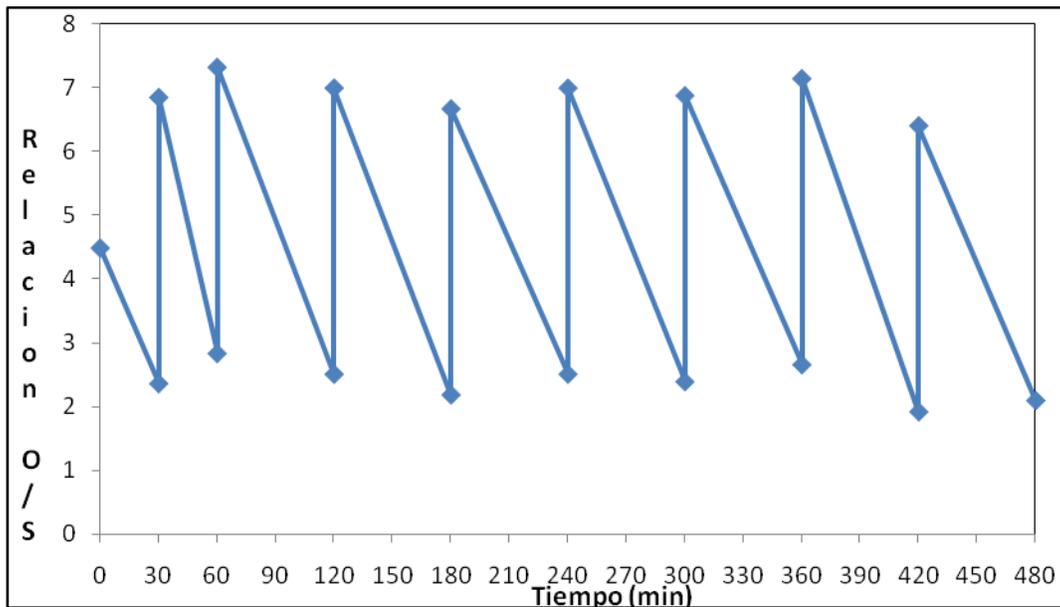


Figura 4.14 Extracción con O/S=4.5



**Figura 4.15 Producción de DBTS**

En la Figura 4.16 Se muestra el cambio de la relación O/S durante la reacción.



**Figura 4.16 Seguimiento de la relación O/S.**

Para el sistema vanadio-alúmina una mayor relación O/S no asegura que la producción de sulfona sea mayor. Esto puede verse en las figuras pasadas, ya que cuando se tiene una relación igual a 4.5 se tiene una

producción promedio del 15%, cuando se usa una  $O/S=11$  la producción promedio es del 5%.

Se ha reportado que el agua proveniente de la descomposición inhibe la reacción, por lo que el exceso de oxidante podría explicar los resultados obtenidos.

#### 4.3.2. Flujo de Disolvente de Extracción

En esta prueba la variable que se manejó fue el flujo de acetoneitrilo alimentado al reactor. En la Prueba 700 fue de 4.5 ml/min, en la Prueba 710 fue de 1.5 ml/min.

Dado que la reacción solo se manejó con una fase líquida (acetoneitrilo), el término importante es evidenciar la producción de sulfona, la cual se presenta en las Figuras 4.17 y 4.18 para la prueba 700 y 710 respectivamente.

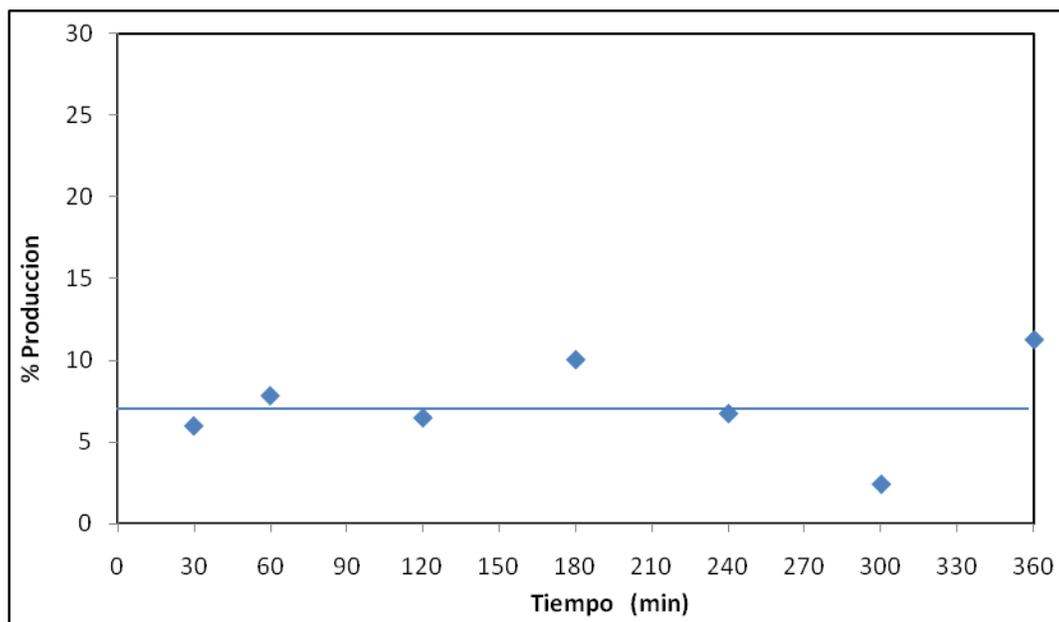
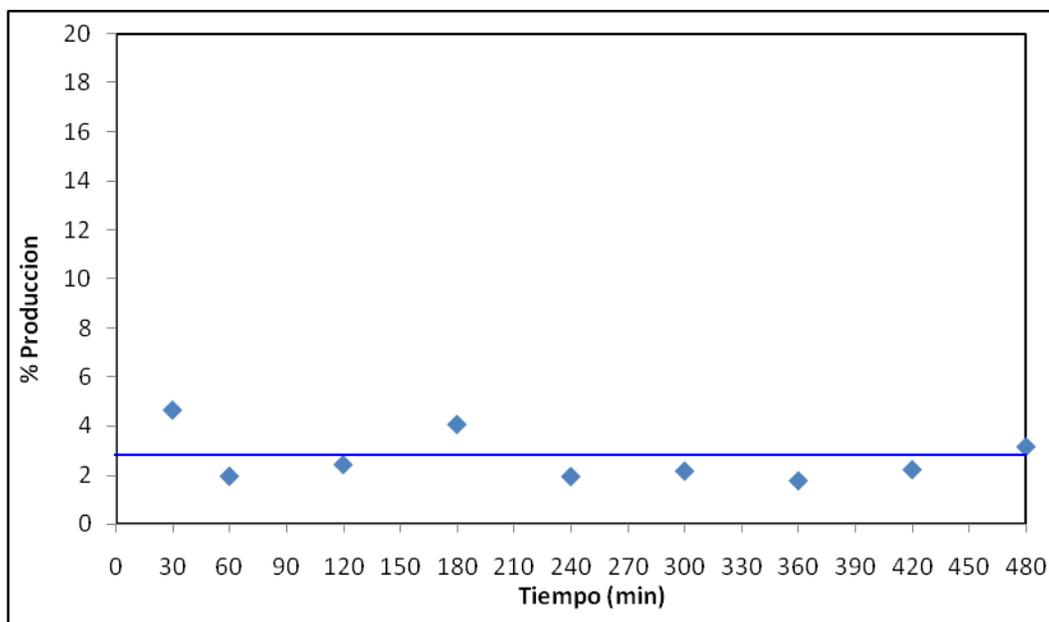


Figura 4.17 Producción de DBTS



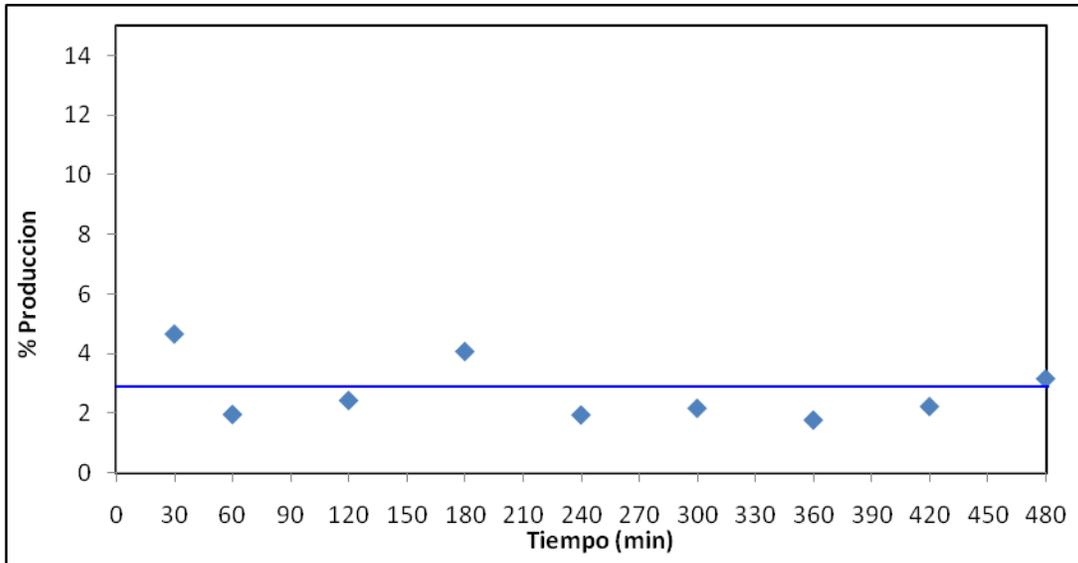
**Figura 4.18 Producción de DBTS**

Si bien sabemos que el tiempo de contacto disminuye cuando el flujo es mayor, en este caso la producción no se ve favorecida. Una explicación que se le puede asignar a este hecho es que, a flujos tan bajos no todo el catalizador es mojado por el acetonitrilo y por lo tanto el área de contacto es disminuida. Así con un flujo de 4.5 ml/min es probable que el área de contacto sea mayor y el acetonitrilo no se resbale por las paredes del reactor sino que pase directamente a la superficie del catalizador.

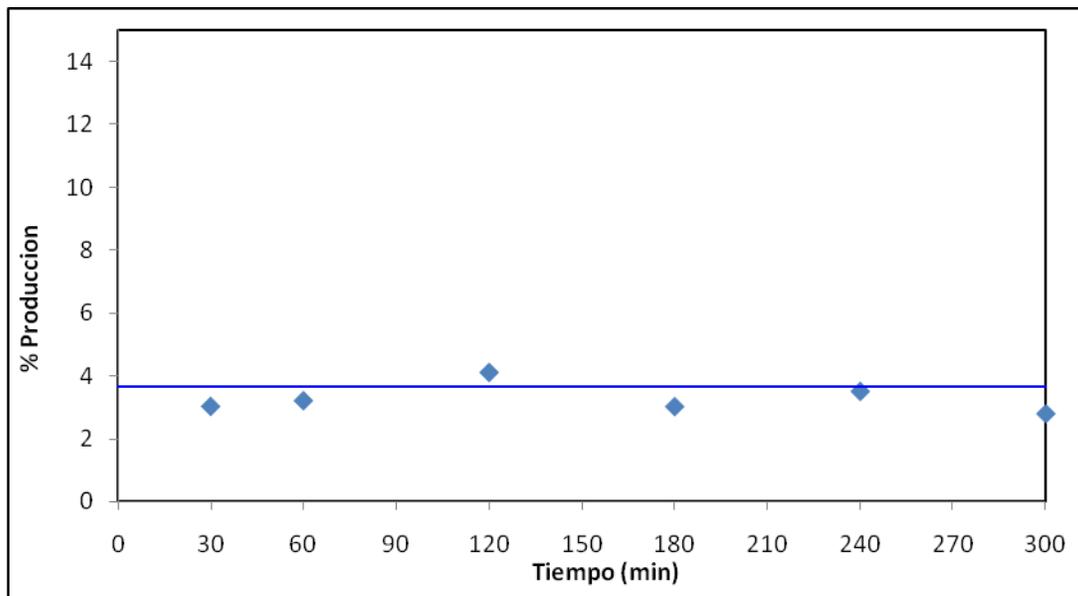
#### **4.3.3. Comparación entre los reactores R25 y R10**

Dos reactores catalíticos fueron probados para evidenciar el comportamiento que tiene el catalizador cuando se está sujeto a diferentes condiciones de volumen y/o tiempo de contacto.

En las pruebas 710 y 716 se trabajaron con R25 y R10, las producciones obtenidas se muestran en las Figuras 4.19 y 4.20 respectivamente.



**Figura 4.19 Producción de DBTS con R25**



**Figura 4.20 Producción de DBTS con R10**

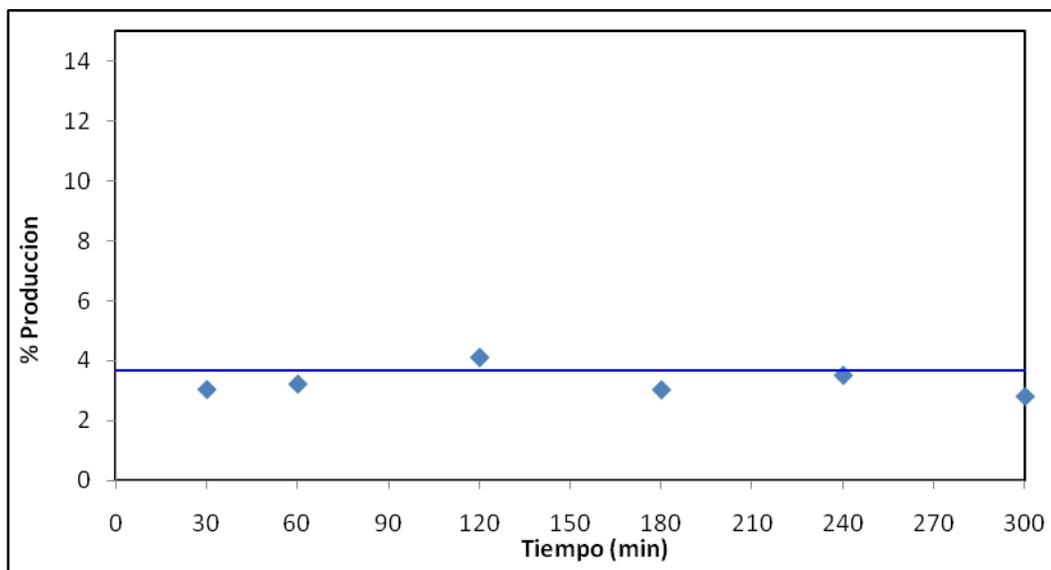
Se usaron dos reactores con diferente volumen para evidenciar la producción de DBTS en función del tiempo de contacto. En el caso de R25 la producción promedio fue de 3%, con R10 fue de 4%. Otro factor importante que habría que considerarse es que el tiempo de contacto es demasiado pequeño en ambos (0.22 s para R25 y 0.31 s para R25).

Por lo tanto el efecto de tiempo de contacto puede observarse para el sistema vanadio-alúmina.

#### 4.3.4. Efecto del Soporte

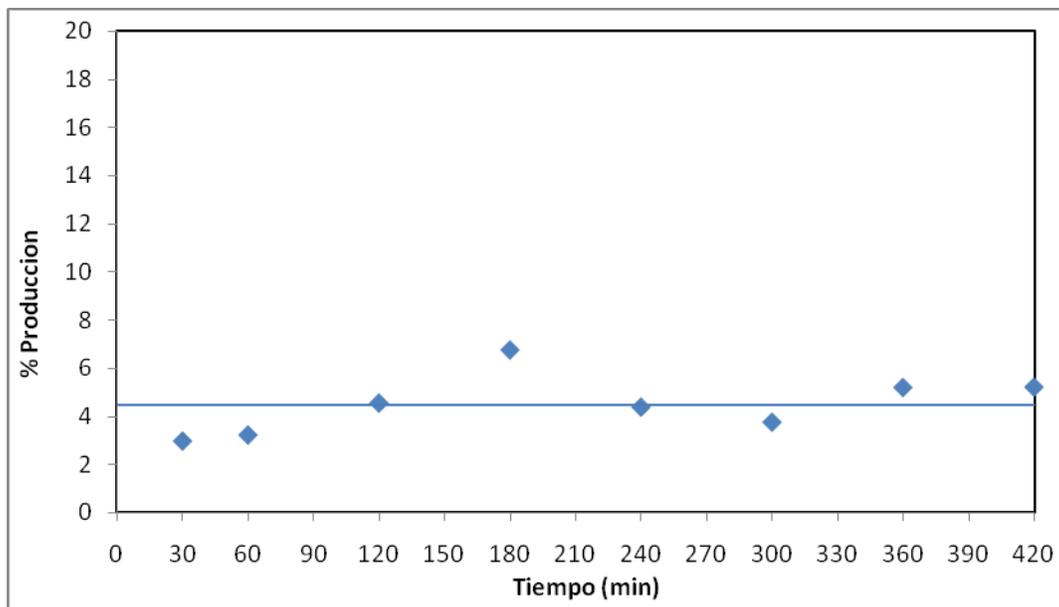
Mediante las pruebas 911 y 928 se comparan los resultados de producción de DBTS obtenidos cuando se usó alúmina y titania como soportes.

En la figura 4.21 se muestra la producción para el catalizador soportado en alúmina



**Figura 4.21 Producción de DBTS con alúmina.**

En la Figura 4.22 se muestra la producción de DBTS para el soporte de titania.

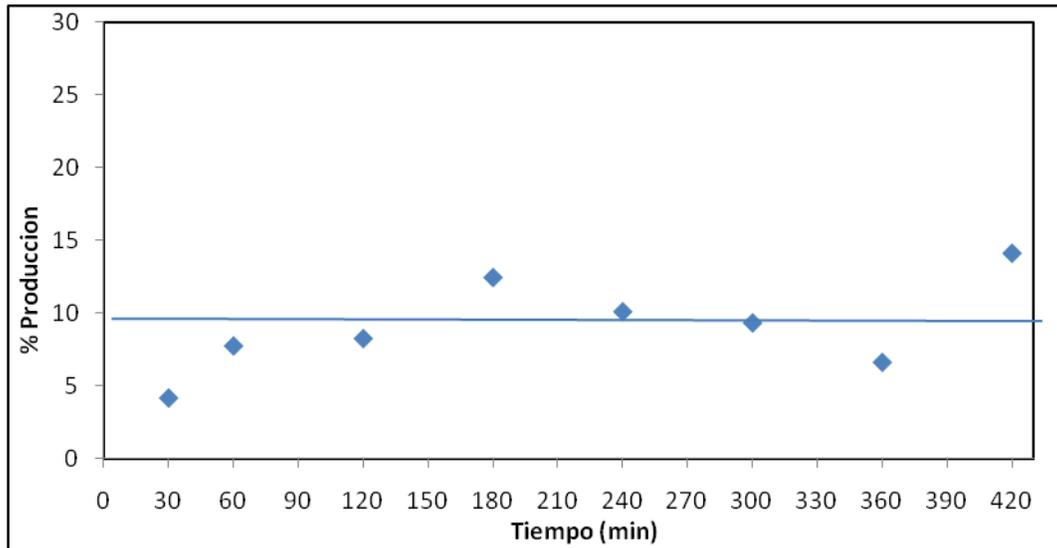


**Figura 4.22 Producción de DBTS con titanía.**

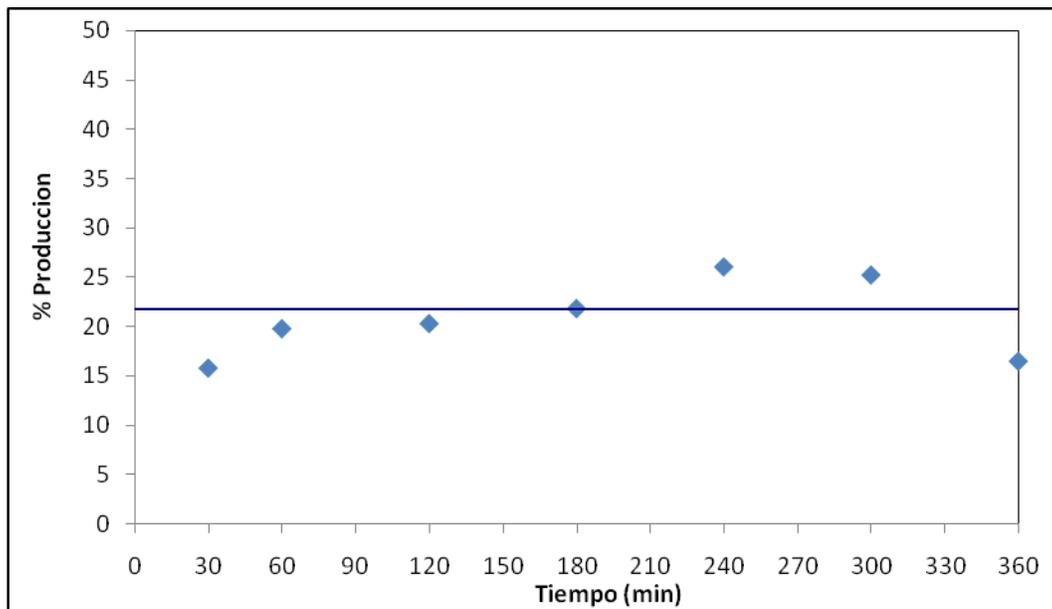
Cuando se probaron catalizadores en el sistema por lotes, se encontró que es mejor el soporte de titanía. Aunque en el caso del sistema por lotes no es tan evidente este comportamiento, sí puede verse una pequeña diferencia de casi 1% de producción de DBTS. Por lo tanto utilizando ambos soportes en los dos sistemas, podemos encontrar que cuando se utiliza vanadio como catalizador es mejor la titanía.

#### **4.3.5. Efecto de la Transferencia de Masa**

La prueba 971 se trabajó con una sola fase líquida (acetonitrilo), en la prueba 972 la reacción involucró dos fases, tanto el disolvente de extracción como la fase diesel (sistemas L-S y L-L-S respectivamente). Estas pruebas se realizaron conteniendo únicamente DBT. En la figura 4.23 se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 4.23 Producción en el sistema L-S, usando acetonitrilo**  
En el caso de la prueba a 2 fases líquidas, la producción obtenida se muestra en la Figura 4.24.



**Figura 4.24 Producción de DBTS, usando hexadecano y acetonitrilo.**

En la prueba 971 la producción promedio fue de 10%. En el caso de la prueba 972 fue de 22%.

## Conclusiones.

Para el sistema por lotes, podemos concluir lo siguiente:

En el método de impregnación por exceso de volumen y en el de Sol-Gel no es evidente el hecho de que a mayor proporción de vanadio se mejora el catalizador. Esto dependerá de las especies que se tengan en el catalizador ( $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ). Los mejores catalizadores se obtuvieron con cantidades pequeñas de vanadio.

En el método de dispersión térmica, se obtuvo mayor actividad con el catalizador reducido mediante TP R-TPO (V10TRE), esta tendencia fue similar para DBT, 4-MDBT y en el 4,6-DMDBT.

En el caso del método de impregnación el mejor catalizador fue VTOX para los 3 compuestos organosulfurados.

Utilizando dos precursores diferentes para la preparación del catalizador mediante impregnación, se observó que el ácido oxálico es mejor con respecto al ácido sulfúrico esto debido a las especies que se forman en cada medio, ya que ambos poseen el mismo contenido de vanadio.

Se prepararon dos catalizadores con diferente soporte, uno con alúmina y 6% de vanadio, otro de titanía al 2.2% de vanadio. Las pruebas de actividad demuestran que se obtiene una mayor producción utilizando a la titanía como soporte. Esto puede ser atribuido a la mayor cantidad de especies reducidas de vanadio.

El mejor catalizador obtenido en el sistema batch fue PVT.

En el sistema continuo se puede concluir lo siguiente:

Para el sistema vanadio-alúmina una mayor cantidad de agua oxigenada, no asegura que la producción de sulfona sea mayor. Por el contrario se puede presentar un efecto inhibitor debido a la presencia de agua, como ya ha sido reportado en trabajos previos.

En el caso del flujo de disolvente de extracción se observó que a mayor flujo se encuentran mejores producciones. Lo cual puede atribuirse a la mayor solubilidad de los productos en la fase polar y por lo tanto, un desplazamiento del equilibrio de remoción.

En el caso del tiempo de contacto evaluado en dos reactores catalíticos, dio mejor producción de sulfona en R10. Esto debido a que el tiempo de contacto es proporcional a la longitud de la cama catalítica sobre el reactor. Dado que se trabaja con el reactor no inundado la longitud de la cama proporciona un mayor tiempo de contacto en R10.

Al igual que en el sistema por lotes, en el sistema continuo, se encontró que el mejor soporte fue el de titanía con respecto al de alúmina.

Aunque no es tan evidente como en el sistema batch, si existe una diferencia de 1% en la producción.

Se obtuvo una mayor producción cuando se realizó la prueba a dos fases, ya que primero se promueve la extracción del organosulfurado y después la oxidación del compuesto.

## Referencias Bibliográficas

1. I.V. Babich, J.A. Moulijn / Fuel 82 (2003) 607–631
2. Song, C. (2003). *Catalysis Today* 86, 211-263.
3. Topsøe H, Clausen BS, Massoth FE, Catalysis: Science and Technology, vol. 11.; 1996. 310p.
4. Shafi R, Hutchings GJ. Catalysis Today 2000;59:423.
5. Gates BC, Topsøe H. Polyhedron 1997;16:3213.
6. Gómez Bernal Hilda y Luis Cedeño Cero, Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol 5 No 3 (2006) 269-277.
7. Wiltshire J. BP Technol Mag 2000;32:10.
8. BP tests alkylation/fractionation process for sulfur removal. Octane Week 9.10.2000.
9. Alexander BD, Huff GA, Pradhan VR, Reagan WJ, Cayton RH. US Patent 6,024,865.
10. Burnett PT, Huff GA, Pradhan VR, Hodges M, Glassett JA, McDaniel SG, Hurst P. The European Refining Technology Conference, Rome, Italy; November 13–15, 2000
11. BP Unveils OATS process; 99.5% desulfurization rates observed. Octane Week 4.12.2000.
12. Funakoshi I, Aida T. US Patent 5,753,102.
13. Forte P. US Patent 5,582,714.
14. Bonde SE, Chapados D, Gore WL, Dolbear G, Skov E. NPRA 2000 Annual Meeting, AM-00-25, San-Antonio, Texas; March 26–28, 2000.

15. Gentry JC, Lee FM, NPRA 2000 Annual Meeting, AM-00-35, San-Antonio, Texas; March 26–28, 2000. 16p.
16. Dolbear GE, Skov ER. ACS Division of Petroleum Chemistry. ACS National Meeting, San Francisco; March 2000. 7p.
17. Meille V, Shulz E, Vrinat M, Lemaire M. Chem Commun 1998;305.
18. Milenkovic A, Shulz E, Meille V, Lofferda D, Forissier M, Vrinat M, Sautet P, Lemaire M. Energy Fuels 1999;13:881.
19. Becerra Hernández J. S., H. Gómez Bernal, J. F. Navarro Amador y L. Cedeño Caero. Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol 5 N o 3 (2006) 301-310.
20. Funakoshi I. and Aida T. European Patent 0565324A1. (1993), and US Patent 5,753,102. (1998).
21. G omez B. H. an d Cedeño C .L. ( 2005). In ternational J ournal of Chemical Reactor E ngineering. 3, A 28. [www.bepress.com/ijcre/vol3/A28](http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A28).
22. T. Aida, D. Yamoto, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 39 (1994) 663.
23. L. Cedeño, E. Hernandez, F. Pedraza, F. Murrieta, Catal. Today 107 (2005) 564.
24. Weckhuysen Bert M., Keller Daphne E. Catalysis Today 78 (2003) 25–46.

# Apéndices

## Apéndice A. Preparación de Disoluciones

### Solución Ácida

Esta solución proporcionará el medio para que se lleve a cabo la formación de yodo. Se prepara en una relación volumétrica 1: 20, tomando ácido concentrado y agua destilada para llevar al aforo.

### Molibdato de Amonio

Esta solución se preparó al 20% masa. Se recomienda calentar el agua destilada con el molibdato para poder solubilizar dicho compuesto.

### Tiosulfato de Sodio

Disolver en 100 ml de agua destilada, recientemente hervida y enfriada (para eliminar el gas carbónico) 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Esta solución es fotosensible por lo cual debe almacenarse en un frasco ámbar u oscuro.

### Almidón

Mezclar 0.1 g de almidón soluble en 2 a 3 ml de agua y adicionar la suspensión a 50 ml de agua caliente, bajo agitación. Continuar el calentamiento hasta obtenerse una solución clara.

Dejar enfriar la solución resultante hasta la temperatura ambiente y transfíralo a un recipiente adecuado, manteniéndolo cerrado. Debido a los problemas mencionados previamente, se recomienda usar la solución de almidón en el mismo día de su preparación.

Generalmente se usa de 2 a 3 mL de esta solución para la titulación de la muestra y este volumen debe ser adicionado al medio de reacción un poco antes del punto final. En yodometría, el descoloramiento del yodo es una buena indicación de la proximidad del punto final, lo que permite adicionar el indicador en el momento apropiado.

#### Yoduro de Potasio

Pesar 4 g de KI y se aforan a 100 ml de agua destilada. Esta solución es incolora.

#### Solución de Sal de Mohr ( $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )

Pesar aproximadamente 7.3407g de la sal de Mohr y disolverla en 100 ml de solución ácida (1:20 v/v) en un matraz aforado. La concentración de la solución es de 0.1864 M.

#### Permanganato de Potasio

Preparar disolviendo 0.9 g de permanganato de potasio aforados a 100 ml de solución de ácido sulfúrico (1:20 v/v). La concentración de esta solución es de 0.566 M.

## **Apéndice B. Preparación de Catalizadores**

La síntesis de catalizadores se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas siguientes, basadas en la referencia [24].

### **1. Dispersión térmica o thermal spreading**

Esta técnica consiste en mezclar el soporte (titania o alúmina) como la fase activa en cantidades conocidas y según la relación que se quiera obtener, se muelen y mezclan para después ser calcinados. La temperatura de calcinación fue de 500°C, durante 5 horas. Los catalizadores al 10% fueron preparados con 0.5 g de pentóxido de vanadio soportado en 5g de titanía.

**2. Impregnación con Metavanadato de amonio:** de pellets de titanía o alúmina con cierto porcentaje de vanadio elemental.

Son 3 etapas en las que se lleva a cabo este método, primero la solución de metavanadato se impregna en el soporte por 24 horas, después se hace un secado para eliminar el excedente de la solución, una vez terminado el secado se procede a una calcinación, con este tiempo se garantiza que el vanadio sea anclado al soporte.

Esta técnica se lleva a cabo en pellets ya que no se quiere alterar la geometría del material. La solución saturada de metavanadato fue preparada con 3.5 g en 50 ml de ácido sulfúrico o de ácido oxálico. El tiempo de impregnación fue de 24 horas, el de secado variaba de 24 a 108 horas y el de calcinación fue de 5 horas a 500°C para todos los catalizadores.

### **3. Sol-Gel**

En este método se hace una mezcla de acetilacetato de vanadio con una solución de tri-sec butóxido de aluminio y se disuelve en butanol. Después de que fue lograda una completa disolución del acetilacetato, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y una cantidad estequiométrica de agua se adiciona para lograr la hidrólisis. El gel obtenido se seca a 120° C durante 24 horas y posteriormente son calcinados a 500°C durante 5 horas.

### Apéndice C. Cromatografía de Gases- Curvas de Calibración

Los resultados presentados en este trabajo están expresados como porcentaje de remoción, extracción o producción de sulfonas. Esto se realizó mediante una cromatografía de gases. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de Gases Marca Hewlett Packard Modelo 5890 Serie II.

En la figura A.1 se muestran los tiempos de retención para cada uno de los compuestos organosulfurados y sus correspondientes especies oxidadas en un proceso batch común, esto es que los reactivos van disminuyendo de concentración conforme aumenta el tiempo de reacción y los productos van apareciendo gradualmente.

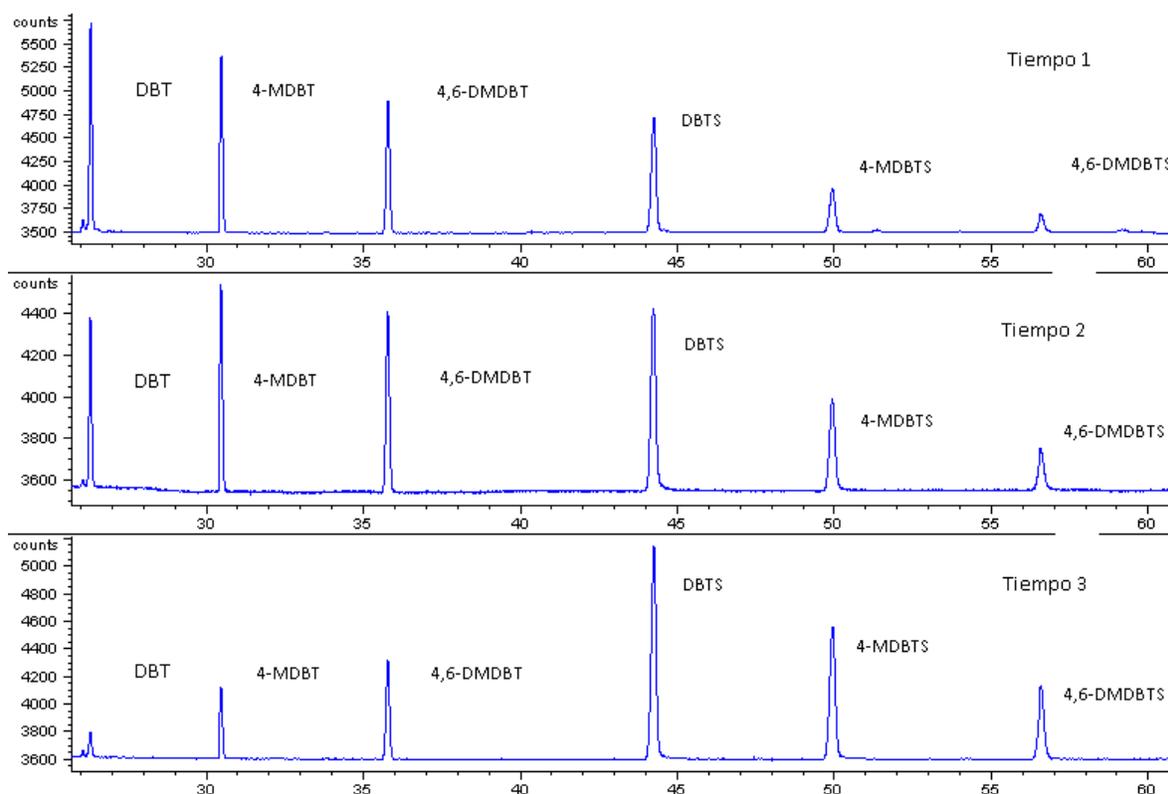


Figura A.1 Cromatograma para DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT y sus especies oxidadas.

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 A.2, A.3 Y A.4.

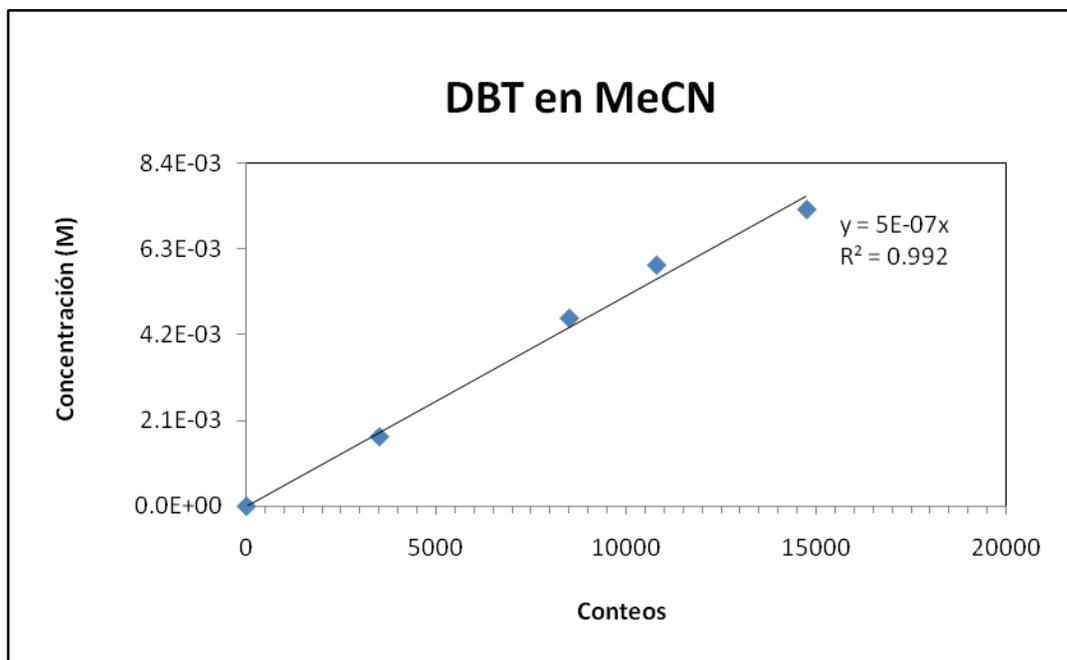


Figura A.2 DBT en acetonitrilo

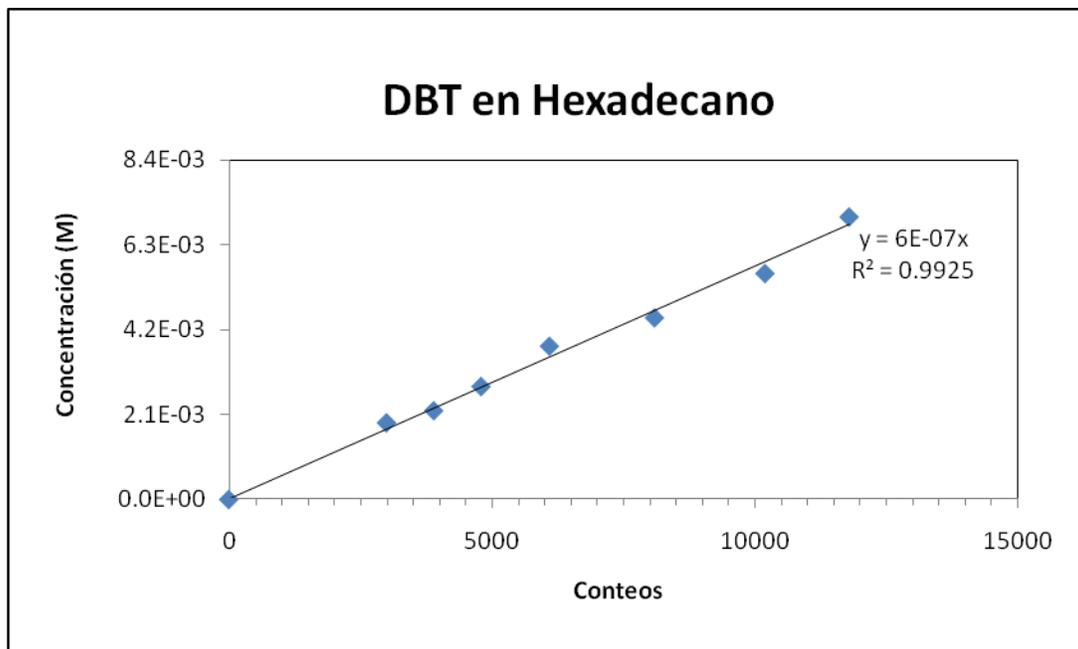


Figura A.3 DBT en hexadecano

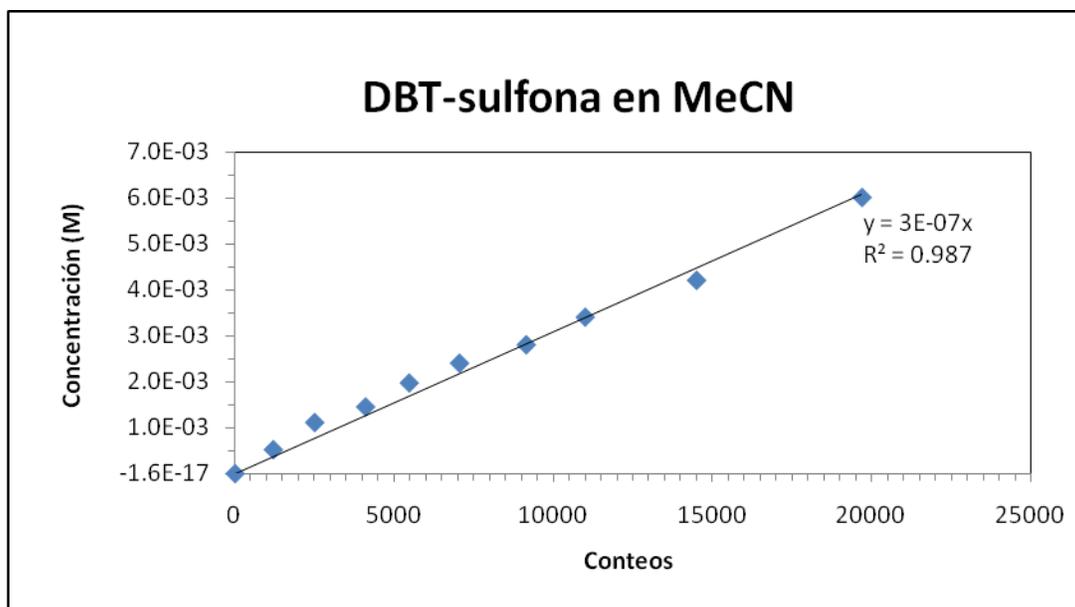


Figura A.4 DBTS en acetonitrilo

## Apéndice D. TPR-TPO

TPR significa reducción a temperatura programada, TPO oxidación a temperatura programada. Este es un método de análisis que permite obtener la cantidad de catalizador que se oxida o reduce participando en un ciclo redox.

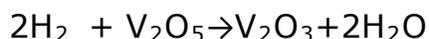
En este equipo se hace circular una mezcla de gases H<sub>2</sub>/Ar (30% H<sub>2</sub> v/v) a 25 cm<sup>3</sup>/min y presión atmosférica. En la oxidación a temperatura programada se utiliza una mezcla de gases O<sub>2</sub>/He (15% O<sub>2</sub> v/v) a l mismo flujo y presión que la reducción.

En el diagrama TPR-TPO se puede observar como varia la conductividad eléctrica debida a la cantidad de H<sub>2</sub>, en función de la temperatura a la cual se está sometiendo el catalizador.

Así cuando se produce una reducción se origina una curva cóncava, a la cual se le puede obtener el área bajo dicha curva. Cuando se produce una oxidación la grafica mostrada es una curva convexa.

Esta se compara con un patrón en el cual se puede establecer la cantidad de H<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> gastado para la reducción o la oxidación. Cabe mencionar que cuando se requiere realizar una reducción se trabaja en una atmósfera de H<sub>2</sub>/Ar y cuando se requiere hacer la oxidación se procede con O<sub>2</sub>/He.

La reacción que se presenta en el caso de la reducción es la siguiente:



La reacción que se presenta en la oxidación es la siguiente:



Esta técnica tiene como objetivo determinar la cantidad de Vanadio presente en el catalizador. Así cuando se realiza una reducción a

temperatura programada solo se determina la cantidad de  $V^{5+}$ , cuando se realiza una oxidación a temperatura programada se determina la cantidad de  $V^{3+}$  y de  $V^{4+}$ .

Los patrones de referencia para el cálculo de la cantidad de  $H_2$  y  $O_2$  gastado en cada una de las reacciones son los siguientes:

$$\text{Reducción} \quad f = \frac{2.888 \text{mmoles} H_2}{1^\circ \text{CmV}}$$

$$\text{Oxidación} \quad f = \frac{0.98 \text{mmoles} O_2}{1^\circ \text{CmV}}$$

## Apéndice E. Yodometría

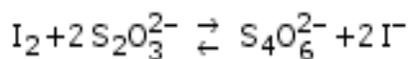
Los oxidantes más fuertes oxidan los iones yoduro a yodo y los reductores fuertes reducen el yodo a yoduro. Por este motivo, los métodos volumétricos involucrando el yodo se dividen en dos grupos:

- Los métodos indirectos (yodometría), en que los oxidantes son determinados haciéndolos reaccionar con un exceso de iones yoduro y determinándose el yodo liberado con un reductor estándar.
- Los métodos directos (yodimetría), en que se utiliza una solución estándar de yodo para determinarse reductores fuertes, generalmente en medio neutro o ligeramente ácido.

Estos métodos volumétricos son fundamentados en la semi-reacción:



Los iones yoduro son reductores débiles que reducen oxidantes fuertes, cuantitativamente como en el caso del agua oxigenada. Los iones tiosulfato son oxidados a tetratiónato por el yodo.

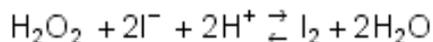


El yodo presente en una solución acuosa de yoduro tiene un intenso color amarillo-castaño, que incluso es visible con gran dilución (una gota de una solución de yodo  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en 100 mL de agua presenta un color amarillo-pálido).

Cuando se titulan soluciones incolores con una solución-estándar de yodo (yodimetría), el propio yodo sirve como indicador, aunque el uso

de un indicador auxiliar (por ejemplo almidón) proporciona una detección más sensible del punto final. En yodometría es común el uso de indicadores porque el viraje es menos perceptible, debido a la fatiga visual al que el analista es sometido. El indicador generalmente usado también es una solución acuosa de almidón, con el cual puede determinarse concentraciones de yodo en solución de hasta  $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . El almidón es una sustancia formada por 2 constituyentes macromoleculares lineales, llamados amilosa y amilopectina. Estas sustancias forman complejos de adsorción (complejos de transferencia de carga) con el yodo, aunque es la amilosa la que produce el color azul con la solución de yodo. De esta forma, el almidón soluble comercializado para el uso como indicador debe consistir básicamente de amilosa, separada de la amilopectina.

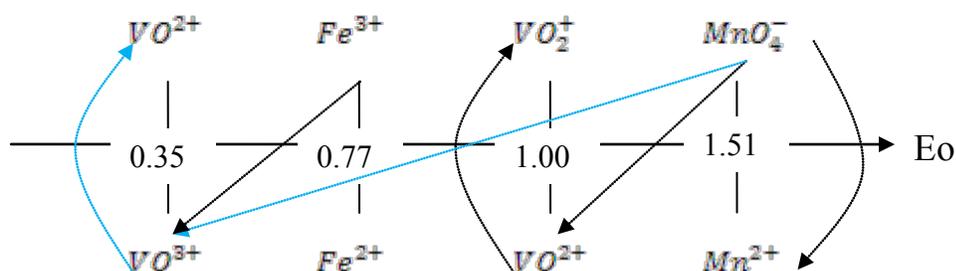
La solución de almidón, si no es convenientemente conservada, se descompone en pocos días, principalmente debido a acciones bacterianas y los productos de su descomposición pueden consumir yodo y también interferir en las propiedades indicadores del almidón. La determinación yodométrica de peróxido de hidrógeno en una muestra es posible porque el peróxido de hidrógeno reacciona con los iones yoduro en medio ácido, según la ecuación:



Esta reacción es muy lenta, pero puede ser catalizada por los iones molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . El orden de adición de los reactivos debe ser obedecida estrictamente. Con la reacción mostrada arriba entre el tiosulfato y el yodo es posible calcular la cantidad exacta de agua oxigenada en la muestra. Y con esto es posible establecer en cada tiempo el seguimiento de la relación oxígeno/azufre dentro de la reacción.

## Apéndice F. Titulaciones Potenciométricas

Partiendo de una muestra sólida que contiene óxidos de vanadio, al disolver dicha muestra en ácido sulfúrico (1:1 vol) se tendrán en la solución especies que se puedan valorar con permanganato de potasio y sulfato ferroso. Es importante que la disolución de la muestra  $X$  en el ácido sea garantizada.

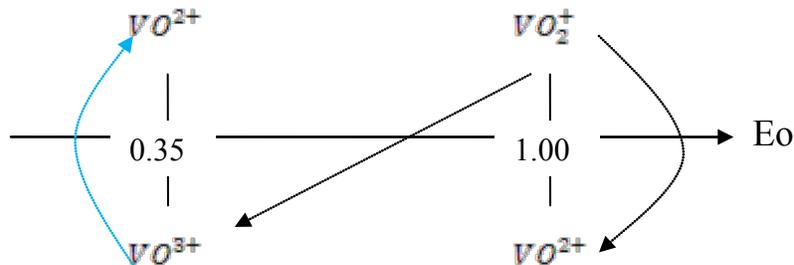


La tabla de potencial estándar de reducción ordenada para las especies participantes en este procedimiento es la siguiente: El proceso para la determinación de las especies de vanadio consta de las siguientes etapas:

1. Disolución del sólido en ácido sulfúrico.
2. Titulación con permanganato de potasio para la determinación de  $V^{3+}$  y  $V^{4+}$ .
3. Titulación subsecuente de la solución anterior (después de valorarla con  $MnO_4^-$  hasta punto de equivalencia) con solución de  $Fe^{2+}$  para la determinación del vanadio total.
4. Titulación directa de la solución original con  $Fe^{2+}$  para la búsqueda de  $V^{5+}$ .
5. Cálculos considerando estequiometría.

## 1. Disolución de Sólido en Ácido

Si la muestra contiene al menos los óxidos de  $V^{3+}$  y  $V^{5+}$ , con el simple hecho de estar en solución se llevara a cabo la oxidación de  $V^{3+}$  a  $V^{4+}$  y la reducción de  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$ . Se está llevando a cabo una anfolización.

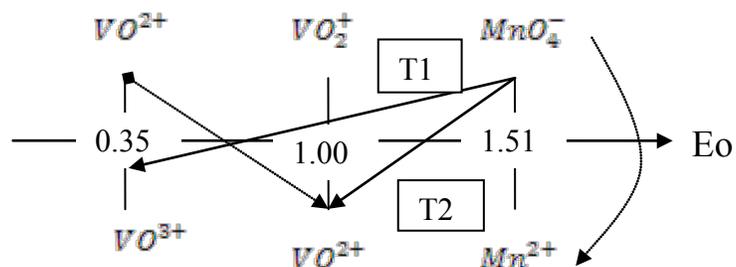


Al ser disueltos los óxidos en el ácido, la única manera en que desaparezcan las especies de  $V^{3+}$  y/o  $V^{5+}$ , es que ambas estén en concentraciones iguales y/o que la reacción sea 100% cuantitativa y de cinética rápida. Dado que la anfolización es cinéticamente lenta, en la solución pueden existir las 3 especies. Una vez que el sólido está homogéneamente disuelto en la solución ácida se deben iniciar las titulaciones, ya que conforme se deje más tiempo, se está llevando a cabo la reacción de anfolización lo que generará una diferencia de concentraciones de todas las especies ( $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ) en la solución respecto a las concentraciones iniciales en el sólido.

## 2. Titulación con permanganato de potasio para determinar $V^{3+}$ y $V^{4+}$ .

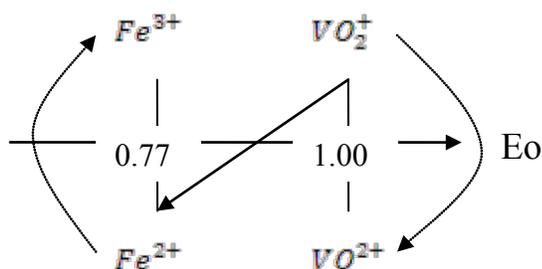
En esta etapa se tienen dos reacciones, en la primera (1), el  $MnO_4^-$  oxida al  $V^{3+}$  y siguiendo agregando  $MnO_4^-$  se lleva la reacción con  $V^{4+}$  (2).

Pero este  $V^{4+}$  no solo es el que existía al inicio en la solución, también es el que se produjo por la oxidación en la reacción (1).



### 3. Titulación subsecuente (T2) con solución de $Fe^{2+}$ para determinar $V^{3+}$ , $V^{4+}$ y $V^{5+}$ .

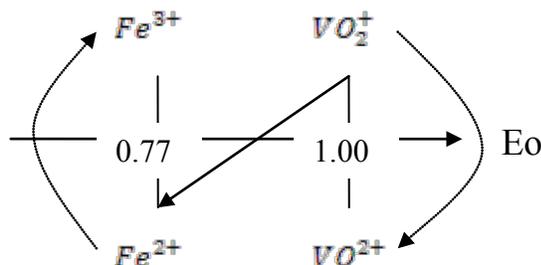
Esta titulación debe hacerse a partir del punto de equivalencia de la titulación anterior, ya que en ella se evalúa todo el  $V^{5+}$  existente tanto el que estaba en un inicio en la solución como el que ha surgido por la transformación de  $V^{3+}$  y  $V^{4+}$  a  $V^{5+}$ , si no se detuvo la incorporación de permanganato en el punto de equivalencia de T1, no tiene sentido realizar T2, y a que al añadir la solución de  $Fe^{2+}$  estará reaccionando primero el  $MnO_4^-$  excedente y no con el  $V^{5+}$ , que es lo que se busca. Entonces en esta etapa se debe tener solo una reacción.



### 4. Titulación directa (T3) con solución de $Fe^{2+}$ para determinar $V^{5+}$ .

En la titulación T3 se lleva a cabo la reacción entre el  $Fe^{2+}$  y el  $V^{5+}$  que existe desde un inicio en la solución, para llevarse a cabo es necesario

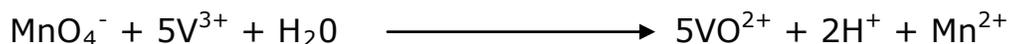
titular una alícuota de la solución directamente, no de las soluciones empleadas en T1 o T2. El diagrama de reacción en función del potencial es el mismo que en T2, esto es:



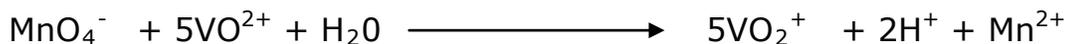
### 5. Cálculos considerando estequiometria.

Considerando que en la T1 las reacciones que se llevan a cabo son:

- Permanganato de potasio con vanadio (III)

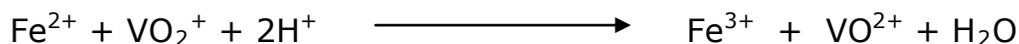


- Permanganato de potasio con vanadio (IV)



En la T2 la reacción que se presenta es:

- Sulfato ferroso con vanadio (V) total



En la T3, la reacción que se lleva a cabo es la misma que en T2, pero el vanadio (V) es el que se encuentra al inicio en la solución X. Esto es:



Mediante estas reacciones y su estequiometria es posible encontrar la cantidad en el catalizador de cada una de las especies. Tomando en cuenta que tanto el permanganato y el sulfato ferroso son preparados con una concentración conocida.