



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

“ESTUDIO DE CATALIZADORES VO_x/ALUMINA EN
PROCESO DE OXIDESULFURACION, EFECTO DEL
AGENTE OXIDANTE”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

ING. QUIMICA-ING. DE PROCESOS

(CATALISIS E ING. DE REACCIONES)

PRESENTA:

OMAR GONZÁLEZ GARCÍA

TUTOR:

DR. LUIS CEDEÑO CAERO



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. Jorge Fernando Ramirez Solís

Secretario: Dr. Martin Guillermo Hernández Luna

Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia

1° Suplente: Dr. Rogelio Cuevas García

2° Suplente: Dr. Luis Cedeño Caero

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de investigación en catálisis, UNICAT.
Departamento de Ingeniería Química.
Facultad de Química, UNAM.
Ciudad Universitaria, México, D.F.
(2007-2009)

TUTOR DE TESIS:

Dr. Luis Cedeño Caero

Dedicado a mi abuelo, a quien no me dio tiempo de darle las gracias por las veces que me recogía del kínder, las tantas clases de teología, el sutil manejo de la ironía y el sarcasmo, los incontables préstamos sin su conocimiento para comprar carritos de juguete y las innumerables clases de economía aplicada y preservación de los recursos.

“... esos cuijos...”

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, a mis perritas, a mis amigos, a la música, a las nubes que te aferras a subir.

Al Dr. Luís Cedeño Caero, por una muy agradable estancia de trabajo y por el apoyo en cualquier situación.

A Mariana y Luís por la gran ayuda durante mi ausencia.

A Hilda, Mariana y sus amigos por los comentarios para mejorar los capítulos III y IV.

Al laboratorio del USAI (Iván Lee Puente y Cecilia Salcedo Luna) por las mediciones de SEM-EDX y DRX, respectivamente.

A los ingenieros Daniel E. Lira Ponce y Hugo Flores del Campo, por las facilidades otorgadas en la refinería Ing. Héctor Lara Sosa de Cadereyta Nuevo León en Septiembre de 2008, la información y explicaciones enriquecieron este trabajo.

A CONACYT por la beca recibida durante el programa de maestría.

Al proyecto DGAPA IN102408 por el apoyo otorgado.



ÍNDICE	Página
Resumen	8
Abstract	9
Capítulo 1. <i>Introducción.</i>	10
Capítulo II. <i>Antecedentes.</i>	15
2.1. <i>Panorama energético mundial.</i>	16
2.2. <i>Características del crudo en México.</i>	16
2.3. <i>Venenos actuales en catalizadores de hidrotratamiento.</i>	18
2.4. <i>Hidrodesulfuración (HDS).</i>	18
2.5. <i>Alternativas para disminuir el contenido de azufre en combustibles.</i>	19
2.6. <i>El vanadio.</i>	20
2.7. <i>Agentes oxidantes (H₂O₂ & TBHP).</i>	21
2.8. <i>La ODS... ¿Qué tenemos?, ¿Qué sigue?</i>	22
Capítulo III. <i>Resumen.</i>	29
<i>V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel.</i>	31
Capítulo IV. <i>Resumen.</i>	50
<i>V-Mo Based catalysts for ODS of diesel.</i>	
<i>Part II, Catalytic performance and stability after REDOX cycles.</i>	52
Capítulo V. <i>Estudios complementarios y discusión final.</i>	69
Conclusiones.	75
Apéndices.	
A. <i>Metodología de impregnación por exceso de volumen.</i>	77
B. <i>Determinación de especies de vanadio en los catalizadores</i>	81
C. <i>Esquemas</i>	89
D. <i>Valoración del agente oxidante (H₂O₂ y TBHP).</i>	91



ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

	Página
<u>TABLAS</u>	
Capítulo II.	
Tabla 2.1. Características del crudo pesado.	17
Tabla 2.2. Densidad electrónica del átomo de azufre en benzotiofénicos.	23
Capítulo II.	
Table 1. Textural properties and elemental composition of the catalysts and support.	36
Table 2. Sulfone yield of DBTs with V15 pretreated.	39
Apéndice A.	
Tabla AT1. Diferentes tiempos de impregnación.	78
<u>FIGURAS</u>	
Capítulo II	
Figura 2.1. Etapas intermedias entre V_2O_5 y V_2O_3 cuando se reduce o se oxida.	21
Figura 2.2. Estructura del pentóxido de vanadio.	21
Figura 2.3. Mecanismo de oxidación de DBTs en presencia de MoO_3	24
Figura 2.4. Mecanismo de oxidación de DBTs en presencia de V_2O_5 .	25
Capítulo III	
Figure 1. SEM-EDX micrographs of fresh pellet and, the impregnated catalysts.	37
Figure 2. Sulfone yield of DBT in four reactive cycles, using V/A and H_2O_2 .	38
Figure 3. Sulfone yield in four reactive cycles using V/A and TBHP.	38
Figure 4. Sulfone yield in four reactive cycles, using V-Mo/A and H_2O_2 .	40
Figure 5. Sulfone yield in four reactive cycles, using V-Mo/A and TBHP.	40
Figure 6. Sulfone yield, using SHC and H_2O_2 .	42
Figure 7. Sulfone yield using SHC and TBHP.	42
Figure 8. Sulfur-specific chromatograms of original Mexican diesel	43
Figure 9. Sulfone yield with V_2O_5 , V_2O_4 or V_2O_3 , using H_2O_2 .	44
Figure 10. Sulfone yield, with V_2O_5 , V_2O_4 or V_2O_3 using TBHP.	44
Figure 11. Sulfone yield of DBT, using reduced V-Mo/A and TBHP.	45
Figure 12. Sulfone yield, using reduced V/A and TBHP.	45



FIGURAS

Página

Capítulo IV

Figure 1. Different process diagrams (PD1, PD2 or PD3).	56
Figure 2. XRD patterns of support and V-monometallic catalysts.	57
Figure 3. V-oxides distribution in V/Al for PD1 and PD2, with different oxidant agent.	58
Figure 4. V-oxides distribution in V/Al after each stage in PD3, with different oxidant agent.	59
Figure 5. V-oxides distribution in V-Mo/Al after each stage in PD3, with different oxidant agent.	60
Figure 6. Sulfone Yield using TBHP as oxidant.	61
Figure 7. TPR patterns of V/Al catalyst up to different switch temperatures.	62
Figure 8. Yield in function of reduction grade of V/Al catalyst, using H ₂ O ₂ .	63
Figure 9. Yield in function of reduction grade of V/Al catalyst, using TBHP.	64
Figure 10. V-oxides distribution in V/Al with different degree of reduction.	64

Apéndice A.

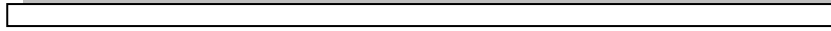
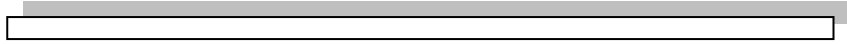
Figura A1. Esquema representativo de la impregnación por exceso de volumen.	77
Figura A2. Esquema de impregnación de pastillas.	78
Figura A3. Intensidad de coloración después de soportar V ₂ O ₅ en las pastillas.	79
Figura A4. Curva de impregnación. Pastillas con secado/calcinación de 12 y 24 hrs.	80

Apéndice B

Figura B1. Tabla de potencial estándar para las especies participantes.	81
Figura B2. Reacción entre V ³⁺ y V ⁵⁺ .	82
Figura B3. Titulación con permanganato de potasio para determinar V ³⁺ y V ⁴⁺ .	82
Figura B4. Reacción con Fe ²⁺ para valorar V ⁵⁺ .	83
Figura B5. Representación grafica de la titulación T1.	86
Figura B6. Representación grafica de la titulación T2.	86
Figura B7. Representación grafica de la titulación T3.	87

Apéndice C

Figura C1. Sistema de reacción ODS.	89
Figura C2. Esquema de desarrollo de ciclos consecutivos ODS, (solo se muestran 2 ciclos).	89
Figura C3. Esquema típico de TPR → TPO → TPR.	90





RESUMEN

En el presente trabajo, se presenta el estudio de catalizadores de óxidos de vanadio soportados en alúmina, para la oxidesulfuración (ODS)¹ de compuestos azufrados presentes en diesel. En el capítulo I el lector es puesto en el contexto de la necesidad de disminuir contaminantes en combustibles, en el capítulo II se hablará de las generalidades sobre la disminución de compuestos azufrados, la realidad en las refinerías de México tomando como ejemplo datos de la de Cadereyta Nuevo León, tecnologías en uso como la hidrodesulfuración (HDS) y las alternativas como la ODS, en esta parte también se hablará del vanadio y de los antecedentes respecto a ODS. En el capítulo III se presenta el estudio de los óxidos metálicos de vanadio y/o molibdeno soportados en alúmina (V/A y V-Mo/A) así como catalizadores desechados de procesos de hidrodesulfuración pero reactivados para ODS (catalizadores con contenidos importantes de vanadio). Los catalizadores fueron probados con H₂O₂ y tert-butil hidroperóxido (TBHP) como agentes oxidantes en ciclos batch consecutivos. Se encontró que los sistemas catalíticos actúan diferente en presencia de cada tipo de agente, con H₂O₂ fue observable altas conversiones iniciales de los compuestos benzotiofénicos y desactivación del catalizador al paso de los ciclos ODS, mientras que con TBHP se iniciaba con bajas conversiones pero se presentaban incrementos en la actividad en cada siguiente ciclo. Durante este estudio (capítulo III) se propuso que la presencia de las especies reducidas causa un aumento de la actividad, pero fue hasta un estudio de reducibilidad y estabilidad de ciclos REDOX (capítulo IV), que se pudo determinar la diferencia entre los agentes oxidantes y la importancia de las especies reducidas. Quedó observado que las fases activas (óxidos metálicos) presentan diferentes estados de oxidación los cuales producen un desempeño diferente en la ODS. Cada agente oxidante tiene diferente capacidad de cambiar el estado de oxidación de la fase activa, en el caso de la ODS con H₂O₂, la fase activa presenta mayor facilidad de oxidarse, mientras que cuando se emplea TBHP la facilidad es a reducirse. La eficiencia máxima en ODS fue determinada cuando el vanadio tiene un estado de oxidación promedio de 4.7 (12.9 % de reducción respecto a una reducción de V₂O₅ a V₂O₃) usando cualquiera de los dos oxidantes. Dicho estado de oxidación es logrado por una mezcla de óxidos de vanadio (VO_x, donde V₂O₅=73.6, V₂O₄=24.8 y V₂O₃=1.6%), y cada agente oxidante tiene diferente facilidad para generar la mezcla VO_x que mejore la eficiencia de la ODS. De esta facilidad así como de la inhibición del catalizador por presencia de agua depende el aumento o disminución de la actividad durante ciclos batch consecutivos de ODS. Los capítulos III y IV son colocados en este trabajo como fueron aceptados en publicación internacional de Catalysis Today 2009 en el idioma inglés.

¹ Existen variaciones de cómo llamar al proceso de oxidación-extracción de compuestos azufrados: oxidesulfuración, oxidesulfurización, desulfuración oxidativa, desulfurización oxidativa o simplemente ODS.



El capítulo V conjunta las observaciones y conclusiones de los capítulos III y IV para llegar a las conclusiones finales de este estudio.

ABSTRACT

In this work, it is shown the study of vanadium oxide catalysts supported on alumina for oxidative desulfurization (ODS) of sulfur compounds. In chapter I, the reader will be introduced to the problem of getting clean fuels, in chapter II I'm going to talk about an overview on the decreasing of sulfur compounds, actual problems in Mexican refineries (In Cadereyta), actual technologies like hydrodesulfuration (HDS), alternative like the ODS process and finally generalities about vanadium will be exposed. In chapter III, it is shown the study of vanadium and/or molybdenum oxides supported on alumina as well as spent catalyst, refinery waste of hydrotreatment process but reactivated for ODS, these catalysts have important contents of vanadium. Catalysts were tested with H_2O_2 and tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant agents in consecutive-batch cycles. It was found that catalytic systems act in different ways, with H_2O_2 results showed initial sulfone yields and catalyst deactivation during ODS-batch cycles, whereas with TBHP initial-low yields were showed but a noticeable increase was presented during consecutive batch-cycles. During this study (chapter III), the reduced species in the ODS activity was suggested, a study of stability and reducibility in REDOX cycles (chapter IV) was important to determine the performance among oxidant agents and their interaction with reduced species. The active phases (metal oxides) show different state of oxidation which produce a different performance of ODS process. Each oxidant agent have an ability to change the state of oxidation, in case of ODS with H_2O_2 the active phase has a trend to oxidize itself whereas when TBHP is used, the trend is to reduce itself. The maximum efficiency in ODS was determined when vanadium has an average oxidation state of 4.7 with both oxidant agents. This oxidation state is achieved by a mixture of vanadium oxides (VOx) where the distribution is as follows: $V_2O_5=73.6$, $V_2O_4=24.8$ and $V_2O_3=1.6$ wt.%. Each oxidant agent has a different capability to getting a VOx mixture that improve the efficiency of the ODS. From this capability, besides the inhibition of catalyst by water, depends the increase or decrease in the activity during consecutive-batch cycles in ODS. Chapters III and IV are shown without changes as were accepted for international publication in Catalysis Today 2009. Chapter V joints comments and conclusions of chapters III and IV with the aim to get the final conclusions from this thesis.



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

La creciente y continua demanda de combustibles así como las nuevas regulaciones ambientales han buscado tecnologías capaces de lograr combustibles con menor daño ecológico¹. Diversas líneas de investigación se han iniciado en la búsqueda para lograr éstos combustibles pero siempre cuidando la viabilidad al menor costo. La oxidación de azufre (OAS) es una tecnología alternativa que poco a poco va siendo tomada en cuenta y que por sus condiciones de operación puede representar ventajas económicas a largo plazo.

En la actualidad en el mundo entero se aplican normatividades para la reducción de contaminantes. En lo que concierne a México, se expone una reducción en contenido de azufre para diesel y gasolinas en la norma mexicana NOM 086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. En esta norma se establece la especificación de combustibles fósiles para protección ambiental, donde el contenido de azufre en el diesel es de menos de 15 ppm a partir enero de 2009 para las zonas metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey, para septiembre de 2009 aplicará a todo el país, y desde enero de 2007 fue aplicado a la zona fronteriza.

Es claro que la investigación en México tiene un compromiso enorme para solucionar la necesidad de combustibles limpios. En varios países se deben reducir los niveles de azufre, México tiene la peculiaridad de poseer crudos pesados con alto índice de contaminantes de entre los cuales el azufre es promotor de más contaminantes. De no atenderse esta problemática más y más combustibles que cumplan con la normatividad serán importados. Esto implica un rezago en la industria del petróleo de México.

Entre los nuevos procesos presentados como alternativas para disminuir los niveles de azufre presente en combustibles se encuentra el de OAS, que consiste básicamente en la conversión por oxidación de los compuestos azufrados presentes en el diesel (en el caso de este trabajo son los dibenzotiofénicos), llevándolos hasta su correspondiente sulfona. Las sulfonas por ser compuestos altamente polares pueden ser extraídas de la fase no polar hacia una fase de extracción polar^{2 3}. Esto con una baja cantidad de agente oxidante a

¹ C. Song, Catal. Today 86 (2003) 211.

² S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, Energy & Fuels 14 (2000) 1232.

³ M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, Appl. Catal. A:Gen. 219 (2001) 267.



condiciones de temperatura bajas ($<100^{\circ}\text{C}$) y a presión atmosférica⁴. La inmiscibilidad entre las fases hace fácil su separación, es de resaltar que el diesel no sufre modificaciones en su calidad después de haberse sometido a la ODS⁵.

En la actualidad el proceso más utilizado para disminuir el contenido de azufre en combustibles es el de hidrodesulfuración, pero las necesidades de catalizadores de mayor actividad, aumentos de tiempos de residencia y condiciones más severas de operación⁶⁻⁷, hacen difícil llegar a la meta especificada en la norma anteriormente mencionada. Otro aspecto importante es la necesidad de hidrógeno de alta pureza, que en las refinerías es un insumo que cada vez golpea más en lo económico, por lo que; si se plantean procesos que eviten el uso de hidrógeno se logran importantes ventajas económicas. El proceso de ODS es un proceso que cambia las altas concentraciones de hidrógeno por bajas cantidades de agente oxidante, es un proceso que podría implementarse después de una etapa de hidrodesulfuración, teniendo un diesel de aproximadamente 500 ppm, para pasarlo a un diesel de ultra bajo azufre después de ODS. Son muchas las ventajas que puede presentar el proceso de ODS y que lo hacen un aspirante a introducirse como proceso real y no quedarse como una experimentación de laboratorio.

Actualmente el proceso es estudiado en diversos laboratorios del mundo, son muchos los factores que pueden afectar el desempeño de una reacción de oxidesulfuración en catálisis heterogénea: temperatura, presión, tipo de reactor, agente oxidante, fase extractiva y catalizador. La presión está prácticamente homogenizada en los diferentes trabajos reportados, la presión atmosférica es la establecida por todos ya que con ésta se puede efectuar de manera eficiente la ODS. La temperatura está acotada por la temperatura de ebullición de cualquiera de las fases, dado que la ODS es un proceso extractivo es necesario que se efectúe en fase líquida, mientras se trabaja a temperaturas por debajo de la de ebullición de las fases, la ODS se efectuará sin problemas. Respecto al tipo de reactor, aunque hay trabajos en reactores continuos, la mayoría opta por el trabajo en un batch dado la facilidad de llevar a cabo una mayor transferencia de masa entre fases. El agente oxidante siempre es un peróxido, existen innovadoras propuestas como el empleo de aire u ozono, pero los mejores resultados son obtenidos con peróxidos (H_2O_2 o tert-butyl

⁴ D. Wang, E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 91.

⁵ H. Gomez-Bernal, L. Cedeño-Caero, A. Gutierrez-Alejandre. *Catal. Today* 142 (2008) 227.

⁶ D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.

⁷ G. Parkinson, *Chem. Eng.* 108(2001)37.



hidroperóxido). Respecto al catalizador, los trabajos son muy variados, se han empleado óxidos de V, Mo, W, Cu, Zr, Cr, Ni, Co, Nb, como fases activas soportados en alúmina, zirconia, sílice, titania etc, empleando diferentes métodos de preparación como dispersión térmica, impregnación incipiente o por exceso de volumen y sol-gel.

Pensando en las constantes acciones ambientales sin perder de vista los factores económicos y de eficiencia, en este trabajo se ha planteado la reutilización de catalizadores gastados que prácticamente son un problema para las refinerías. Catalizadores como los empleados en unidades de hidrotratamiento (que contienen principalmente Mo como fase activa), tienen una vida útil acotada por tres acciones: la pérdida de la fase activa debido a condiciones extremas de operación, la obstrucción de sitios activos por formación de coque así como la obstrucción de sitios activos debida a presencia de metales en poros. La pérdida de fase activa por condiciones de operación es una causa inherente a la vida útil del catalizador, la desactivación por formación de coque puede ser reversible hasta cierto punto gracias a limpiezas con aumento de temperatura y corrientes de oxígeno, pero la tercer razón de desactivación es una constante⁸ que por medios existentes en refinerías no se puede resolver, la deposición de metales en catalizadores es cada vez mayor dado el predominio de crudos más pesados en nuestro país, crudos que contienen un alto contenido de metales (entre los que se encuentra el vanadio). Estos catalizadores ya no tienen vida útil ni valor comercial, ya que no contienen “metales preciosos”, recuperar los metales sería más caro que hacer nuevos catalizadores por lo que el destino es en un tiradero de desechos.

Con fines de reutilizar catalizadores desechados en proceso de hidrotratamiento, los objetivos que persigue ésta tesis son: analizar la posibilidad de darles uso en oxidesulfuración, por su contenido importante de vanadio. Dada su reactivación y la formación de óxidos de vanadio (VOx), es necesario estudiar la distribución de especies V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} del catalizador VOx/Alúmina a través de los ciclos consecutivos por lotes ODS, observando los factores que pueden inhibir o activar el proceso en fase líquida a 60°C y presión atmosférica en presencia de cada agente oxidante (H_2O_2 y TBHP).

⁸ S.K. Maity, J. Ancheyta, F. Alonso, J.A. Vazquez, Catal. Today 130 (2008) 405.



Hipótesis de trabajo

Los agentes oxidantes al generar diferentes productos durante la ODS tendrán comportamientos diferentes a través de los ciclos reactivos consecutivos. La descomposición de H_2O_2 formando agua provocará una inhibición mientras que con TBHP esto no se apreciará. La presencia de especies reducidas de V_2O_5 en el catalizador modificará la actividad en presencia de cada agente oxidante.



CAPÍTULO II

ANTECEDENTES



2. ANTECEDENTES

Como antecedentes; primero se expondrá un marco general de los energéticos en el mundo, la problemática de México al tener crudos pesados con mayor contenido de contaminantes, las tecnologías actuales para disminuir el contenido de azufre, las alternativas como la ODS y las características generales del vanadio. En la última parte de este capítulo se exponen los antecedentes y problemas no resueltos en la ODS, así como los alcances de esta tesis respecto al sistema de óxidos de vanadio como catalizadores para la ODS.

Varios de los datos expuestos en este capítulo fueron tomados de los manuales, bitácoras, hojas de operación y especificación de la refinería “Ing. Héctor Lara Sosa” de Cadereyta de Linares, Nuevo León. Diversas explicaciones de los ingenieros y operarios de dicha refinería, en septiembre de 2008, también han sido considerados en este capítulo.

2.1. *Panorama energético mundial.*

Las tendencias mundiales de demanda de petróleo van en aumento: en el Medio Oriente se tiene una producción de 23.7 millones de barriles por día (MMBD), que en los próximos 15 años aumentará a 46.1 MMDB; en el caso de Rusia y el Mar Caspio hay un incremento de producción de 1.3 a 15.2 MMBD; en África, en Nigeria principalmente, será de 8.5 a 11 MMBD y en el caso de Europa Occidental, existirá un decremento de 12.6 MMBD a 7.6. En los Estados Unidos se provocó una sobredemanda de energéticos¹, toda vez que los estadounidenses prefirieron viajar por carretera que por avión entre 2003 y 2005 tras los atentados. En el mundo se tienen que destilar 85 MBD de petróleo, esta cifra aumentará a 100 millones para el año 2020. Actualmente los 85 millones de barriles de petróleo son procesados en 670 refinerías de todo el mundo, de los cuales un millón 540 mil barriles son refinados en México².

2.2. *Características del crudo en México.*

México posee gran cantidad de crudo pesado, Cantarell es la reserva más grande pero hoy en día va en descenso, la tendencia para los futuros crudos es la de poseer menor gravedad API. La brecha de Maloob y Zaap producirá el mayor crudo de México en los

¹ Abe Albert (International Fuel Quality Center) 11 FAIR-IMP, Mexico. 2005.

² Estadísticos PEMEX PEP, Manuel Betencourt 11 FAIR-IMP, México. 2005.



próximos años³, dicho crudo posee gran cantidad de contaminantes como azufre, nitrógeno, asfaltenos, y metales como V y Ni entre otros. Para las tecnologías actuales, tratar un crudo de menor gravedad API implica tener catalizadores de menor vida útil debido a desactivaciones irreversible. En la **Tabla 2.1** se muestra las características del crudo de la brecha Maloob-Zaap que en un futuro cercano se convertirá en el más común de México.

Tabla 2.1. Características del crudo pesado brecha Maloob-Zaap

Property	Value
API Gravity	13
S. G. @ 60°F (16°C)	0.9792
Conradson Carbon Residue, wt%	17.78
Ramsbottom Carbon Residue, wt%	16.17
Nitrogen, wt%	0.4891
Sulfur, wt%	5
Nickel, wppm	90.6
Vanadium, wppm	381.4
n-Pentane Insolubles, wt%	-
n-Heptane Insolubles, wt%	18.5
Ring & Ball Softening Point, °F or °C	-
Penetration @ 77°F (25°C)	-
Viscosities, cSt	795.9 (at 60°C) 411.5 (at 70°C)

Aunque se pueda resolver el problema temporalmente, aumentando la gravedad API del crudo haciendo mezclas con corrientes ligeras, es una realidad que México tendrá que refinar crudos de baja gravedad API. Es un hecho que los contaminantes permanecerán aun cuando las corrientes de crudo pesado se mezclen con ligero. Es de observarse el predominio del vanadio. En diversas plantas de las refinerías de nuestro país la desactivación por contaminación de vanadio⁴ será latente; por lo que, pensar qué vamos a hacer con esos catalizadores desactivados con vanadio debe ser un compromiso adquirido desde este momento.

³ De acuerdo a las reservas de 2008 y proyecciones a 2016 de PEMEX PEP 2008.

⁴ También existirá desactivación por otros metales como el níquel así como sulfuros metálicos de los que también se debe ir pensando que hacer con ellos pues las reactivaciones serán más caras que hacer nuevas preparaciones.



2.3. Venenos actuales en catalizadores de hidrotratamiento.

Las corrientes de alimentación a las plantas de hidrotratamiento de gasolinas y destilados intermedios, tienen altas concentraciones de compuestos de azufre, nitrógeno y metales. Todos éstos producen serios problemas de depósitos y ensuciamiento en el interior de los reactores y sistemas de compresión, además de taponamientos y corrosión en los equipos de intercambio de calor, traducándose en problemas de alta caída de presión en reactores y baja eficiencia en la transferencia de calor en precalentadores, enfriadores, condensadores y calentadores a fuego directo, limitando considerablemente el tiempo de corrida de las unidades⁵. En la misma planta son necesarios catalizadores capaces de eliminar estos componentes transformando los compuestos a otros menos agresivos para la misma industria. Dichos catalizadores pueden tener una vida útil dependiendo de la contaminación o venenos que reciban. La contaminación por metales es prácticamente irreversible y cuando se llegan a condiciones en las que no se obtiene el producto deseado, aun cuando se han realizado los cambios en las condiciones de operación, tienen que ser desechados.

El problema se presenta en mayor grado en las unidades de hidrodesulfuración, pero las plantas reformadoras también sufren los efectos de estos contaminantes, por lo que es necesario eliminarlos antes de entrar en estas últimas. El catalizador a utilizarse deberá garantizar una corrida de 650 barriles de carga por libra de catalizador para los requerimientos del producto indicados. El diseño de estos catalizadores es para tratar 36,500 MB de carga con un contenido de 0.1 % en peso de azufre. Cuando ya se ha desactivado son grandes las cantidades de catalizador que debe cambiarse. Cuando un catalizador es desechado, puede contener de 10 a 15% en peso de metales⁶.

2.4. Hidrodesulfuración (HDS).

El proceso actual para la eliminación de azufre en combustibles es el de Hidrodesulfuración (HDS), en este proceso se emplea hidrógeno y catalizadores de Ni o Co y Mo soportados en alúmina. Una unidad común de naftas (peso específico de 0.7) emplea una relación hidrógeno/ hidrocarburo (H_2/HC) de $23.7 \text{ m}^3/B$ donde la pureza del hidrógeno es de 88.5 % y opera entre 380-400 °C. Manteniendo las condiciones de diseño $H_2/HC = 20 \text{ m}^3/B$ para una pureza de 88.8 % el catalizador debe funcionar sin problemas

⁵ De acuerdo al manual de operación de unidades de hidrotratamiento, Cadereyta.

⁶ Según la hoja de especificaciones de la empresa Albemarle para el 2005



durante 581 días. En el caso de las unidades HDS de kerosina, turbosina y diesel las condiciones son más severas. En las unidades de nafta, la problemática de eliminar azufre llegando a los niveles que pide la norma no es tan complicado como en el caso de las unidades de gasóleos. Estudios realizados en refinería⁷ estiman que para llegar a las especificaciones de menos de 10 ppm de azufre, menos de 30 % de aromáticos totales y tener un número de cetano de 50, la presión debe llegar a 90.3 kg/cm², teniendo una relación H₂/HC de 85 m³/B donde será necesario aumentar el hidrógeno de reposición pero con una pureza de 99.5 %. Con la configuración actual del sistema catalítico de la planta Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios No.3 de la refinería de Cadereyta, no es posible alcanzar esta especificación de azufre de 15 ppm. Por lo que se están importando alrededor de 35,000 BPD de diesel de esta calidad para cumplir con los compromisos de suministro. Para que la planta en cuestión sea capaz de entregar este diesel con las características requeridas por la nueva normatividad, es necesario adquirir un sistema catalítico nuevo para uno de los reactores de hidrotatamiento. Bajo las condiciones de operación propias y específicas de la planta Hidrodesulfuración de Destilados Intermedios No.3. Actualmente, la calidad del combustible en México respecto al contenido de azufre en las gasolinas Premium es de 250 ppm, la gasolina Magna tiene 500 ppm y el diesel, 500 ppm como máximo.

Se ve un panorama difícil para lograr mejoras económicamente viables para la HDS, este proceso no ha tenido cambios significativos en la industria de la refinación en nuestro país desde hace varios años⁸, por lo que investigar y plantear nuevas alternativas como la ODS puede ser una alternativa para llegar a los niveles ambientales requeridos en combustibles. Pemex tiene entre su agenda de labores, que hacia el año 2020 todos los productos con bajo contenido en azufre hechos en México estarán elaborados con las mismas especificaciones que los hechos en los EUA⁹.

2.5. Alternativas para disminuir el contenido de azufre en combustibles.

Nébulas se ha marcado como el catalizador que podría resolver el problema en las unidades de hidrodesulfuración¹⁰, Steve Mayo (Albemarle-Exxon Movil), ha mencionado

⁷ Departamento de gestión del negocio. PEMEX Refinación.

⁸ Exposición de operarios de las unidades de hidrodesulfuración PEMEX Refinación.

⁹ Manuel Btencourt 11 FAIR-IMP, México. 2005.

¹⁰ S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita, Appl. Catal. A: Gen.322 (2007) 58-59.



en diversas presentaciones que este catalizador es uno de los desarrollos tecnológicos más reconocidos en el mundo de la refinación, el cual está diseñado para disminuir el contenido de azufre en diesel con una actividad de 2 a 5 veces al usado por PEMEX (Criterion-Stars). Pero su introducción dentro del Sistema de Refinación apenas podría ver luz verde.

Entre las alternativas para solucionar la problemática en este trabajo se analiza la ODS¹¹⁻¹², el cual es un proceso que se lleva a condiciones de temperatura y presión bajas y sin consumo de hidrógeno.

2.6. El Vanadio.

El vanadio tiene orbitales “*d*” parcialmente llenos, los que son responsables de propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas muy variadas¹³. Esto facilita diversos estados de oxidación y la formación de diversos óxidos. La conversión entre sus óxidos es fácil por lo que los óxidos de vanadio tienen gran actividad catalítica redox siendo buenos en oxidación selectiva. Respecto a su cristalinidad, presenta anisotropía por lo que diferentes caras o planos presentaran diferentes propiedades. En forma de óxido, los orbitales *d* del metal actúan como sitios ácidos de Lewis mientras que el par electrónico de los iones oxígeno como sitios básicos de Lewis. La coloración de los óxidos de vanadio son muy diferentes entre si, por lo que es relativamente sencillo ver sus cambios sucesivos durante reacciones redox, presentan color amarillo cuando el vanadio tiene valencia 5+, azul para vanadio 4+, verde para vanadio 3+ y violeta para vanadio 2+.

La unión V=O es el enlace que predomina cuando se tienen cristales de especies poliméricas de pentóxido de vanadio¹⁴. Pero si se logra dispersar bien, sin presencia de especies aglomeradas, las diferencias entre los tres tipos de enlace con el oxígeno no son tan distantes.

Las fases más estables y predominantes para el óxido de vanadio son V₂O₃, V₂O₄ y V₂O₅, pero en la trayectoria de reducción desde V₂O₅ a V₂O₃, o en la oxidación en el sentido contrario se presentan otras fases. La **Figura 2.1** muestra las fases que se pueden presentar.

¹¹ Qian Eika W. Journ. Jap. petroleum institute. 51, 14-31, (2008).

¹² En las introducciones de los artículos que componen los capítulos II y III, así como en el apéndice C se habla más a detalle de la ODS, por lo que se omite su explicación en esta sección.

¹³ Haber Jerzy. Catalysis Today. In Press 2009.

¹⁴ Wachs I.E., Routray K. and Kim T., Poster L-1. Conference 5 elements, Poland (2008).

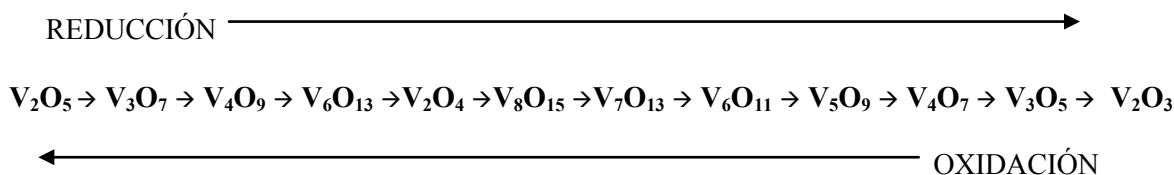
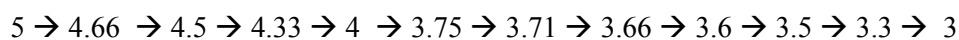
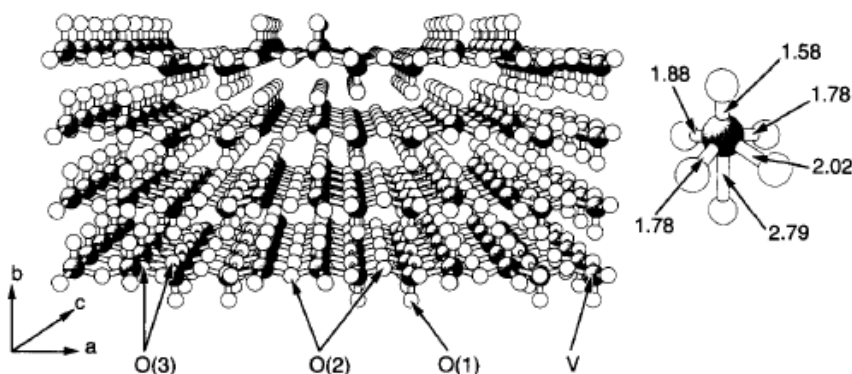


Figura 2.1. Fases intermedias entre V_2O_5 y V_2O_3 .

La valencia promedio del vanadio en una estructura que inicia como V_2O_5 y se va reduciendo hasta V_2O_3 tendría la siguiente secuencia en el estado de valencia “promedio”:



Conforme se va eliminando oxígeno, la estructura del óxido de vanadio lleva a cabo reacomodo de las estructuras anteriormente mencionadas. La estructura cristalina ideal del pentóxido de vanadio presenta tres tipos de oxígeno; O(1) que está coordinado con un doble enlace a un vanadio, O(2) que está coordinado a dos átomos de vanadios y un tercer O(3) que se coordina con tres átomos de vanadio (ver la Figura 2.2).



¹⁵ Figura 2.2. Estructura del pentóxido de vanadio.

2.7. Agentes oxidantes (H_2O_2 & TBHP).

El H_2O_2 es un agente oxidante más inestable y peligroso (debido a su rápida descomposición). Sin embargo una vez descompuesto los productos son menos

¹⁵ Haber. M. Witko, R. Tokars. Applied Catalysis A. 157 (1997) 3-22



perjudiciales que los que resultan de la descomposición de TBHP para una reacción ODS. El primero descompone generando agua y oxígeno reactivo, mientras que el segundo lo hace produciendo tert-butanol y oxígeno reactivo. El H_2O_2 es comúnmente ocupado por ser barato, no contaminante, no corrosivo y comercialmente alcanzable. Implica mayores cuidados que el TBHP, pues al ser un agente oxidante más inestable se descompone con facilidad por temperatura. En este trabajo se comparan estos dos agentes en base a su desempeño para ciclos por lotes consecutivos, con miras a la posibilidad de que el proceso pudiera escalarse a un proceso continuo.

2.8. La ODS... ¿qué tenemos?, ¿qué sigue?

La ODS es una alternativa prometedora para disminuir contenido de azufre, este proceso se basa en la eliminación de compuestos azufrados por extracción, después de haber sido oxidados con ayuda de un agente oxidante y un catalizador. Generalmente se ocupan dos fases líquidas: una que es no polar, y el otro que es polar y al que habrán de pasarse los compuestos azufrados oxidados (SULFONAS). Las sulfonas se pueden eliminar de la solución extractiva o polar por un proceso de adsorción.

Varias son las fuentes de oxidación: ácidos per-acético, peróxido de hidrógeno/heteropoliácidos, peróxido de hidrógeno/ácido acético, peróxido de hidrógeno/ácidos inorgánicos, peróxido orgánico/catalizador heterogéneo, ozono/catalizador heterogéneo, ácido nítrico u oxígeno molecular. La mayoría de los trabajos han sido realizados con catálisis homogénea e incluso actualmente se tienen bien identificados los mecanismos en estos sistemas. Entre los sistemas homogéneos la oxidación de compuestos benzotiofénicos con H_2O_2 y ácido fórmico es de los más estudiados, se ha encontrado que en general para sistemas homogéneos las constantes de rapidez de reacción aparente son proporcionales a la densidad electrónica del átomo de azufre. En la **Tabla 2.2** se puede ver la relación entre densidad electrónica y constante de velocidad.



¹⁶**Tabla 2.2.** Densidad electrónica del átomo de azufre y sus respectivas constantes de velocidad aparente para la oxidación de distintos compuestos benzotiofénicos.

Sulfur compounds	Structure	Electron density	k ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
methyl phenyl sulfide		5.915	2.95×10^{-1}
thiophenol		5.902	2.70×10^{-1}
diphenyl sulfide		5.860	1.56×10^{-1}
4,6-dimethyldibenzothiophene		5.760	7.67×10^{-2}
4-methyldibenzothiophene		5.759	6.27×10^{-2}
dibenzothiophene		5.758	4.60×10^{-2}
1-benzothiophene		5.739	5.74×10^{-3}
2,5-dimethylthiophene		5.716	—
2-methylthiophene		5.706	—
thiophene		5.696	—

Se puede observar cómo la constante de velocidad aumenta con el aumento de la densidad electrónica, es por esa razón que para sistemas de ODS en catálisis homogénea se encuentre que la actividad de los compuestos benzotiofénicos llevan un orden donde 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT, totalmente al revés del orden característico de actividad en HDS (DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT). En catálisis heterogénea el orden generalmente es el mismo que el que se tiene en HDS, esto se explica por la existencia de impedimentos estéricos de los alquil-substituidos en las posiciones 4 y 6.

En esta tesis se aborda el proceso de ODS empleando catalizadores de vanadio y/o molibdeno soportados en alúmina. Si se representara el mecanismo para estas fases activas

¹⁶ E. W. Qian. *Jornal Jap. Petrol. Inst.* 51, (1), 14-31 (2008)



de manera simple sería como los mostrados en la **Figura 2.3**,¹⁷ (para el trióxido de Molibdeno), y en la **Figura 2.4** (para el caso del pentóxido de vanadio).

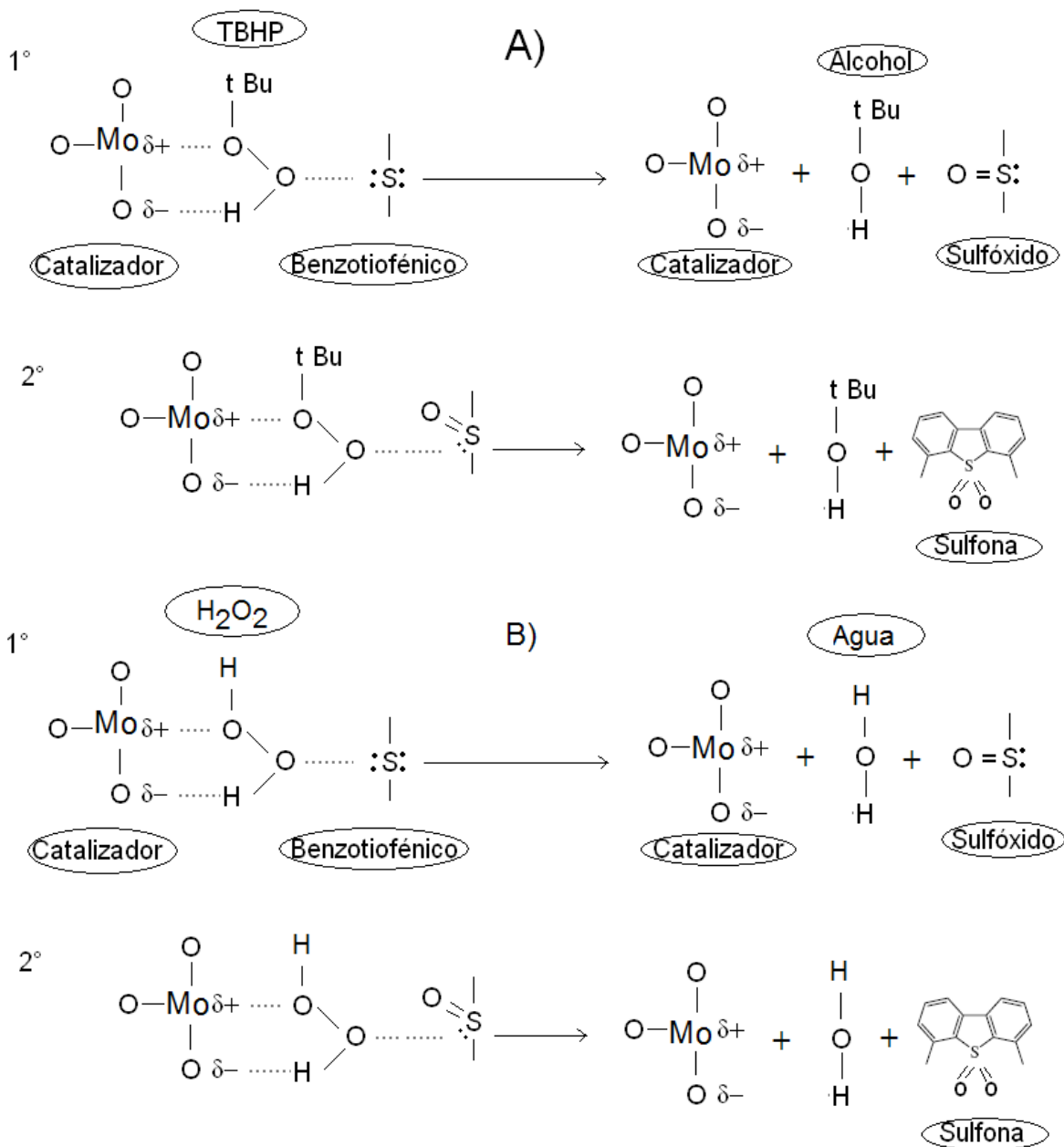


Figura 2.3. Mecanismo de oxidación de compuestos benzotiofénico en presencia de trióxido de molibdeno. A) Empleando Tert-butyl hidroperóxido (TBHP) y B) empleando peróxido de hidrógeno.

¹⁷ Wang, D., Qiang, E. W., Amano, H., Okata, K., Ishihara, A., Kabe, T., Appl. Catal, A: General, 253, 91 (2003)

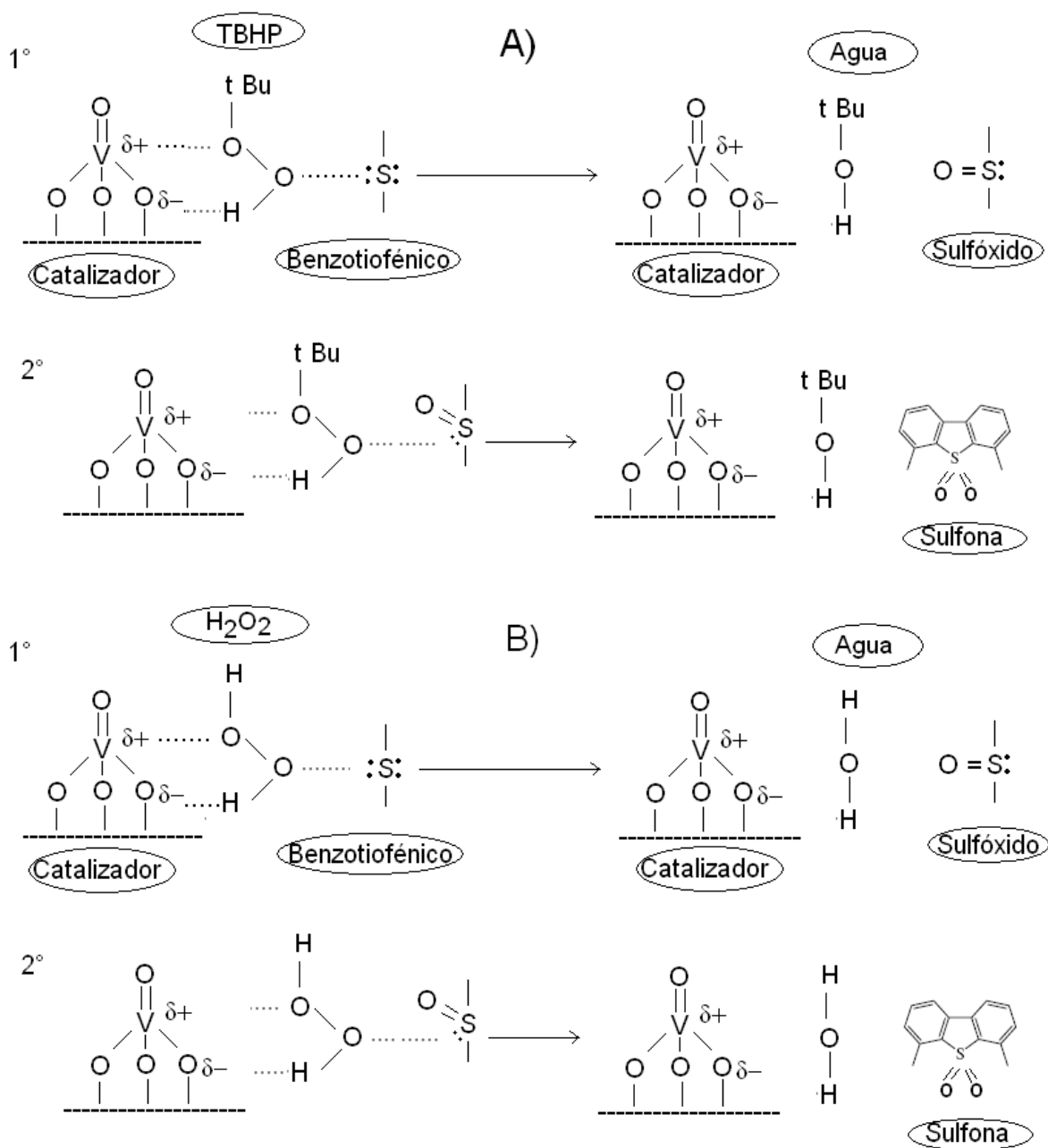


Figura 2.4. Mecanismo de oxidación de compuestos benzotiofénico en presencia de pentóxido de vanadio. A) Empleando Tert-butil hidroperóxido (TBHP) y B) empleando peróxido de hidrógeno.

Es importante resaltar que en el caso del pentóxido de vanadio además de las especies monoméricas presentadas en la **Figura 2.4**, existen poliméricas y cristales¹⁸ presentando actividad, sin embargo aun no esta bien definido cuales son las que convienen en el proceso de ODS.

¹⁸ B. M. Weckhuysen, D.E. Keller. Catal. Today 78, 25-46 (2003)



Con esto es claro que los impedimentos estéricos serán importantes en la reactividad de los compuestos benzotiofénicos. El 4,6-DMDBT será el menos reactivo debido a las dificultades que se tienen de que el azufre se coordine con el sitio activo.

Como se puede ver en las **Figuras 2.3 y 2.4**, la descomposición de agua oxigenada es más amigable ya que produce agua como subproducto, la separación puede ser sencilla y no es un compuesto que presente daños al ambiente. Este subproducto tiene la peculiaridad que presentará una mayor concentración en la fase extractiva, o la más polar, lo que también tiene ventajas de mantener sin alteraciones el medio de la fase diesel. Son muchas las razones del por que es el agente oxidante más utilizado en ODS, sin embargo existen resultados de llamar la atención, como es el caso del empleo de TBHP con catalizadores de Mo, W o V soportados en alúmina, en los que se puede obtener una conversión de hasta 96% para el Mo o V¹⁹. Por otra parte el TBHP puede tener un bajo nivel de miscibilidad en la fase diesel (no polar), a diferencia del peróxido de hidrógeno, entonces es necesario comparar sus desempeños en un modelo consecutivo o semi-consecutivo con miras a un proceso industrial real.

Respecto al soporte, es un hecho que los soportes ácidos tienen ventajas, en el caso de la alúmina la interacción entre los átomos de aluminio y los grupos hidroxilo hacen que puedan interaccionar recibiendo un átomo de oxígeno proveniente del agente oxidante (peróxido) y después pueda ser dado al azufre. Por esta razón la elección de sintetizar catalizadores soportados en alúmina.

En todos los casos se ha establecido que el paso controlante es la formación del sulfóxido, tanto en catálisis homogénea como en heterogénea, por lo que para nuestro análisis es de esperarse que en los resultados no se encuentre éste como subproducto y la oxidación sea total hasta la producción de sulfonas.

Es necesario mencionar que en catálisis heterogénea cuando se trata de reacciones en fase líquida, siempre habrá lixiviación. Estudios experimentales de ODS muestran que los catalizadores de MoO₃ se lixivian un 0.3% después unas horas de iniciada la reacción²⁰. En el caso de catalizadores de vanadio, no se descarta la lixiviación²¹, se sabe que solo 20 ppm pueden dar la coloración amarilla característica del pentóxido de vanadio en solución.

¹⁹ Otsuki, S. Dissertation, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo, Japan, 2001.

²⁰ V.V.D.N. Prasad, Jeong Kwang-Eun, Ho-Jeong Chae, Chul-Ung Kim and Soon-Yong Jeong. Catalysis Communications. 9, 1966-1969, (2008).

²¹ Gomez-Bernal H., Cedeño-Caero L. and Gutierrez-Alejandre A. Catal Today (2009).



Durante las reacciones de ODS es posible ver coloraciones verdosas y azules, además del amarillo característico del pentóxido de vanadio, lo que es un indicativo que durante la formación del complejo oxometálico se puede estar teniendo cambios de valencia y en general cambios estructurales que como fue explicado en la sección 2.6 pueden también presentar actividad.

En diversos trabajos y publicaciones se ha reportado que pequeñas cantidades de especies reducidas pueden aumentar considerablemente la actividad y desempeño del catalizador, sin embargo respecto a la ODS, no se ha visto un análisis de éste tipo, no se han estudiado las actividades en varios puntos dentro de una misma reducción del pentóxido de vanadio, es decir que no se ha visto como se ve modificada la actividad de un catalizador cambiando el grado de reducción de la fase activa. La propuesta de este trabajo se basa en identificar las diferencias entre agentes oxidantes para ciclos consecutivos por lotes (*batch*), ¿qué pasa con la presencia de agua al sistema?, ¿qué factores pueden inhibir o incrementar la actividad? ¿realmente están presentes las especies reducidas?, si lo están, ¿son benéficas para aumentar la producción de sulfonas?, si la fase óptima es trabajar con una mezcla de fases V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} como óxidos, ¿en que proporción deben estar para obtener los mejores resultados? Ya una vez entendido todo esto, la pregunta que nos debemos hacer es si ¿realmente los catalizadores desechados de hidrotatamiento pero reactivados para ODS, que tienen importantes cargas de vanadio, son adecuados presentando actividades similares a las de un catalizador de ODS?



CAPÍTULO III

*V- Mo BASED CATALYSTS FOR OXIDATIVE
DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL*

Catalysis Today (2009)



RESUMEN:

V- Mo BASED CATALYSTS FOR OXIDATIVE DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL

En el artículo que conforma este capítulo se habla la posibilidad de usar catalizadores gastados del proceso de hidrotratamiento pero reutilizados para el proceso de oxidación de azufre (ODS) después de haber sido reactivados. Estos catalizadores de molibdeno poseen cantidades importantes de vanadio una vez que ya no sirven para el hidrotratamiento, alrededor de un 13 % en peso de vanadio que después de pasar por la etapa de reactivación para ODS se tendrá pentóxido de vanadio. Como es necesario tener catalizadores patrón, se sintetizaron catalizadores de vanadio y vanadio-molibdeno soportados en pellets de gamma alúmina. El empleo de pellets facilita la posibilidad de hacer ciclos batch consecutivos, en el que se separan las fases líquidas y el catalizador puede emplearse de nuevo en otro ciclo de ODS. Los catalizadores fueron probados en 4 o 6 ciclos consecutivos.

Los catalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación sucesiva por exceso de volumen. Si se quería soportar primero el vanadio, la cantidad necesaria de metavanadato de amonio se disolvió en ácido oxálico 2M, después de cierto tiempo en la solución, del secado y la calcinación se obtienen los catalizadores de pentóxido de vanadio (V_2O_5). Para impregnar molibdeno, la cantidad deseada de heptamolibdato de amonio se disuelve en agua, los pellets se introducen en esta solución y tras un tiempo en solución se realiza el secado y la calcinación. Se efectuaron los dos ordenes de impregnación, primero soportar el vanadio y después el molibdeno (Mo-V/A) o primero soportar el molibdeno y después el vanadio (V-Mo/A), aunque superficialmente se pudieron apreciar diferencias, la actividad de estos catalizadores fue prácticamente la misma, dada esa premisa la decisión fue hacer todo el estudio con pellets V-Mo/A ya que eso es lo más cercano a lo que ocurre con los catalizadores de desecho.

Empleando un diesel modelo (hexadecano 99.8% conteniendo 220 ppm de DBT, 201 ppm de 4-MDBT y 189 ppm de 4,6-DMDBT), se llevaron a cabo reacciones consecutivas batch (60 minutos cada una) usando diferente agente oxidante (H_2O_2 o Tert butilhidroperóxido) a una temperatura constante de 60 °C y presión atmosférica. El desempeño de los catalizadores que solo tenían vanadio (V/A) y los de vanadio y molibdeno (V-Mo/A) fue similar, con agua oxigenada existe una continua desactivación al



paso de cada ciclo reactivo y con tert butilhidroperóxido (TBHP) se presenta un ascenso en la actividad al paso de los ciclos reactivos.

Los catalizadores de desecho fueron sometidos a reacciones consecutivas de ODS y los resultados mostraron que actúan con la misma tendencia que los catalizadores sintetizados de V-Mo/A, por lo que era necesario discernir que efectos participan como inhibidores o activadores de la reacción.

La presencia de agua en la superficie del catalizador se pensó como el agente inhibidor, por lo que se hizo reacción de ODS con catalizadores almacenados en una cámara humidificadota. Comparando la actividad de catalizadores secos contra catalizadores humidificados, se apreció que el agua actúa como inhibidor ante los dos oxidantes: cuando se emplea H_2O_2 y cuando se emplea TBHP. Esto indica entonces que los descensos en la actividad al paso de los ciclos reactivos son debidos a la presencia de agua, pero aún quedaba por resolver por que la actividad aumenta cuando se emplea TBHP.

Dado que al realizar las reacciones de ODS son apreciable cambios de coloración en la superficie del catalizador, es posible que sea la presencia de fases reducida de V_2O_5 la causante de aumentos en la producción de sulfona y en general de un aumento en la actividad al paso de los ciclos reactivos cuando se emplea TBHP. Para ello se hicieron reacciones de ODS durante 120 minutos con fases no soportadas de V_2O_5 , V_2O_4 y V_2O_3 , con los compuestos azufrados en la fase extractiva, para eliminar posibles problemas de transferencia de masa y con el fin de medir solo la actividad intrínseca.

La tendencia obtenida mostró el orden de actividad siguiente: $V_2O_5 < V_2O_4 < V_2O_3$, indistintamente del agente oxidante que se use, sin embargo, en el caso en el que se usó V_2O_3 con TBHP se obtienen conversiones o producciones de sulfona de hasta un 100% después de los 20 minutos, mientras que con H_2O_2 al cabo de los 120 minutos el mejor resultado da un 55% de conversión con V_2O_3 .

Como conclusión de este capítulo, tenemos que los catalizadores reutilizados funcionan como los sintetizados de V-Mo/A en el que se aprecian dos efectos; uno que inhibe la reacción y otro que la promueve. El agua producida por la descomposición del H_2O_2 o incorporada desde un principio con el agente oxidante es quien inhibe poco a poco al paso de los ciclos reactivos, mientras que la presencia de especies reducidas de vanadio promueve un aumento en la actividad.



V- Mo BASED CATALYSTS FOR OXIDATIVE DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL

Omar González-García, Luis Cedeño-Caero

Abstract

Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of a Mexican diesel fuel on a spent HDS catalyst, deactivated by metal deposits, was carried out during several reactive-batch cycles in order to study the catalytic performance to obtain low sulfur diesel. To explain catalytic activity results, Mo and/or V oxides supported on alumina pellets were prepared and evaluated in the ODS of a model diesel using tert-butyl hydroperoxide (TBHP) or H₂O₂ as oxidant. The catalytic results show that V-Mo based catalysts are more active during several ODS cycles using TBHP. The performance of the catalysts was discussed in terms of reduced species of vanadium oxide, prevailing on the catalysts, which increase the sulfone yield of refractory HDS compounds (DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT).

Keywords: Oxidative desulfurization, Mo-V supported catalysts, Dibenzothiophenes, ultra low sulfur diesel, spent HDS catalyst.

1. Introduction

Due to worldwide environmental mandates, refineries are facing the challenge of producing increasingly cleaner fuels [1-2]. The primary focus of the new regulations is the reduction of sulfur in gasoline and diesel. Other rules stipulate to reduce levels of aromatics, especially benzene, benzene derivatives, olefins, and oxygenates. In 1998, the European Union ordered new sulfur specifications for a drastic reduction of sulfur levels that started to be phased in beginning of the year 2000 [3]. Soon similar regulations were legislated in the United States and elsewhere. The Environmental Protection Agency (EPA) Tier II regulations required reductions of sulfur in diesel from the current average of 500 to 15 ppm by June 2006, and in gasoline from 350 to 30 ppm by January 2005 [1]. In Mexico like in most of the world, similar regulations will be imposed. Detailed sulfur standards are complicated because different statutes are applied to individual refinery, corporate pool, and per gallon basis. Removal of sulfur-containing compounds is an important operation in petroleum refining. It is achieved by catalytic processes operated at elevated temperatures (>300°C) and pressures (20–100 atm H₂) using Co–Mo/Al₂O₃ or Ni–Mo/Al₂O₃ catalyst [4]. The hydrodesulfurization (HDS) process is highly efficient in



removing thiols, sulfides, and disulfides, but less effective for thiophenes and thiophene derivatives. Thus, the sulfur compounds that remain in transportation fuels are mainly benzothiophene (BT), dibenzothiophene (DBT), and their alkylated derivatives. The least reactive derivatives are the DBT with methyl groups at the 4 and 6-positions, which are the refractory sulfur compounds that make extremely difficult a deep desulfurization by HDS. To reduce the sulfur content of diesel from 500 to 15 ppm, an estimate showed that the HDS reactor size should be increased by a factor of seven [5]. Another estimate showed that in order to reduce the sulfur level in diesel from 300 to less than 10 ppm, the HDS reactor volume should be increased by a factor of about 15 at 600 psi, or by a factor of five at 1000 psi [6]. This makes HDS an inappropriate solution and thus the search of alternative technologies [2], as the oxidesulfurization (ODS), has gained importance. ODS is a current process and has been discussed recently in previous publications [7-24]. It is an excellent option after HDS process, since the alkyl-substituted dibenzothiophenes (DBTs) are easily oxidized under low temperature and pressure conditions to form the corresponding sulfones. Organic peroxides can supply oxidant species and there is no hydrogen consumed in this reaction. The sulfones are highly polar compounds and are easily separated from the fuel product by extraction [7]. Sulfur compounds such as disulfides are easy to hydrodesulfurize, but they are oxidized slowly. For this reason, ODS can be utilized as a second stage after existing HDS units, taking a low sulfur diesel (~500 ppm) down to ultra low sulfur diesel (<10 ppm) levels.

On the other hand, deactivation of hydroprocessing catalyst occurs time-on-stream. The main causes of catalyst deactivation are deposition of coke [25] and metals on the catalyst [26]. Whereas coke deposition under sufficiently high hydrogen pressure reaches a steady state level, the amount of metal deposited on the catalyst does not reach a steady state. It is continuously deposited on the catalyst during run [27]. The presence of V and Ni is of particular concern because of the poisoning effect during HDS and cracking of the feeds. These metal compounds are accumulated as metal sulfides into the pore mouth or into the pore cavity depending on the pore diameter of the catalyst. These sulfides can block the way to the entrance of reactants or cover the active sites causing deactivation of catalyst. Then, during hydroprocessing, metals deposition occurs on the catalyst, which has already lost a substantial portion of its original porosity and surface area [28]. This is generally true for petroleum and coal derived feeds as well as other feeds. Thus, in order to



maintain design activity, temperature is raised to offset deactivation, but metals deposition affects the lifetime of the catalyst, and finally it has to be substituted by fresh catalyst. The fresh catalyst (0 wt.% V) has very high HDS activity, but the addition of only 0.87 wt.% of V causes a huge decrease in the HDS activity [29]. Catalysts that are severely contaminated by metal deposits from residue and heavy vacuum gas oil applications are usually not regenerated at all and they have to be disposed of [30]. Environmental legislations require comprehensive solutions for the disposal of spent catalysts [31] since today only “ultimate” wastes may be dumped.

In our recent ODS studies, V-based catalysts with different supports have been evaluated [32], showing high S-removal of an actual Mexican Diesel and a model diesel with N-compounds [22] using mainly H_2O_2 , which is the most common oxidant agent [15]. Tert-butyl hydroperoxide (TBHP) has shown interesting ODS results when it was employed with Mo, V, Ni or W/alumina catalysts and it has been suggested for continuous processes [10, 14, 18]. Therefore, in order to approach a continuous process, our V-based catalysts have been tested in several ODS-batch cycles using TBHP or H_2O_2 as oxidant. Also, bimetallic V-Mo catalysts have been prepared and tested, as references of a spent HDS catalysts deactivated with vanadium. These catalysts contain mainly Mo, Ni and V oxide species on alumina, so they can be used as ODS catalysts [33]. Finally, as changes in V oxidation state are most likely during ODS process, reduced VO_x phases were evaluated to explain how catalyst acts in presence of each oxidant.

2. Experimental

All compounds were purchased from Sigma-Aldrich and used without further treatment. Hexadecane (99.8%) was used as solvent of model compounds: dibenzothiophene (DBT, 98%), 4-methyl dibenzothiophene (4-MDBT, 96%) and 4,6-dimethyl dibenzothiophene (4,6-DMDBT, 97%). This model diesel was prepared with 610 S ppm: 220 of DBT, 201 of 4-MDBT and 189 of 4,6-DMDBT, and the commercial-Mexican-diesel fuel had 350 ppm of total S. Diesel specifications: 34° API, specific gravity =0.854, initial and final boiling point =264 and 343°C. Acetonitrile (99.9%) was used as extraction solvent. Aqueous solutions of hydrogen peroxide (30 wt.% H_2O_2) and tert-butyl hydroperoxide (70 wt.% TBHP) were used as oxidant agents.



2.1. Catalyst preparation and characterization

Mo and/or V oxides were supported on pellets (gamma-alumina) of cylindrical shape, 6 mm height, 5 mm diameter and internal walls thickness of 200-250 μm (Fig. 1). Bimetallic and monometallic catalysts were prepared by wet-impregnation method. To prepare V monometallic catalyst (V/A), the required amount of ammonium metavanadate was dissolved in oxalic acid solution (2M) and mixed with the support in continuous stirring. Then the solvent was slowly evaporated. In the case of Mo, an aqueous solution containing the desired amount of ammonium heptamolybdate was mixed with the support. After that, all samples were dried at 100°C for 12 h and calcined at 500°C overnight under air. Bimetallic catalysts were obtained by successive impregnation, with intermediate calcination after the first impregnation. When V was the first impregnation, the catalyst was labeled Mo-V/A. Inverse successive impregnation corresponding to V-Mo/A catalyst. The spent HDS catalyst (SHC) was obtained and activated according to the patent [33].

Composition of vanadium species ($\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$) in the catalysts was evaluated by permanganometric titration and titration of iron (II) ammonium sulfate, after dissolving the samples in small amount of H_2SO_4 (1:1) solution, as described in [34]. Chemical analysis was followed potentiometrically with ORP Redox Meter Hanna Instruments.

Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) using Siemens D500 powder diffractometer with Cu $\text{K}\alpha$ radiation. Textural properties were obtained by N_2 adsorption-desorption isotherms of the samples, with a Tristar Micromeritics apparatus. Nitrogen physisorption isotherms were analyzed using the BJH method. Prior to the textural analysis, the samples were outgassed for 8 h in vacuum at 350°C. Average pore size was evaluated from the desorption branch of the isotherm using the BJH model. Elemental composition was determined by SEM-EDX in a Jeol JSM-5900 LV microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) elemental analysis system.

2.2. Catalytic experiments

All ODS cycles were performed in a glass-batch reactor, fitted with condenser, mechanical stirrer and a thermocouple. The reactor was immersed in a thermostatically controlled water bath to carry out the reactions at 60°C, since previous results showed this is the proper temperature [7, 21]. In a typical reactive cycle, the water bath was first heated up and stabilized to the desired reaction temperature, and the mixture diesel-solvent (1:1



vol. ratio) was added to the reactor. Then oxidant agent and catalyst (pellet) were introduced into the reactor with vigorous stirring, the pellet was placed in a fix point. An ODS reactive cycle lasts 60 minutes, then spent solutions (diesel and solvent) are removed and fresh solutions are added to perform a new reactive cycle. The catalysts were submitted to several ODS reactive cycles (4 or 6), using a catalyst concentration of 3.3 g/L of diesel for each cycle. After each ODS cycle, samples of diesel and solvent phases were withdrawn and injected (auto sampler) to the GC-FID after cooling at room temperature. GC-FID analyses were performed with an HP5890 Series II Gas Chromatograph with a PONA capillary column (Methyl Silicone Gum, 50 m x 0.2 mm x 0.5 μ m film thickness). Reactant and product identifications were achieved by comparing retention times in GC-FID and, from results obtained with a GC-PFPD (Varian CP-3800) and GC-MS (HP5890 Series II with MS detector).

TBHP or H_2O_2 was used as oxidant, with an initial O/S molar ratio of 11, 13 or 16. TBHP was measured during reaction by standard permanganometric titration and GC-FID. H_2O_2 content was measured by standard iodometric titration. Oxidant agent was added in small doses to reduce thermal decomposition, according to previous results [21]. Also, in order to evaluate the intrinsic activity of V_2O_5 , V_2O_4 , and V_2O_3 , and take them as reference, DBTs in acetonitrile (610 S ppm) was used as reactive mixture, to evaluate only the liquid phase oxidation [35], and no diesel phase was used. ODS tests with unsupported vanadium oxides were carried out with vanadium (V) oxide (98%), vanadium (IV) oxide (99.9% base metal) and vanadium (III) oxide (98%), employing H_2O_2 or TBHP as oxidant. To avoid excess of water in these experiments a ratio of O/S = 4 was used. These ODS tests were carried out with a ratio of catalyst weight to volume diesel equal 2.0 g/L.

3. Results and discussion

First we will present the characterization results of the catalysts. Second, we will analyze the ODS activity of the catalysts during four or six reactive cycles. Then, the effect of oxidant agent on ODS will be discussed. Finally, we will present the ODS performance of a spent HDS catalyst and unsupported vanadium oxides (V_2O_5 , V_2O_4 , and V_2O_3).



3.1. Characterization of catalysts

Table 1 shows textural properties and elemental analysis of the catalysts, obtained by N_2 physisorption and SEM-EDX. As expected, metal impregnation into pellets reduce surface area and pore volume, while average pore diameter increases. Textural properties of bimetallic catalysts (Mo-V/A and V-Mo/A) are similar, and this result suggests that the impregnation order is unimportant. SHC presents smaller surface area and higher pore volume, and similar metal composition of V and Mo as that of bimetallic catalysts. Chemical analysis by titrimetric method shows that the catalysts have mainly V^{5+} species. V/A has 85.5 % of V^{5+} and 6% of V^{3+} , and bimetallic catalysts have more than 95% of V^{5+} . According to these results, XRD patterns of the catalysts (not shown) present the main reflections attributable to vanadium and molybdenum oxides: V_2O_5 (JCPDS 41-1426), MoO_3 (JCPDS 89-5108), and Al_2O_3 -gamma (JCPDS 10-0425).

Table 1. Textural properties and elemental composition of the catalysts and support.

Sample	V (wt.%)	Mo (wt.%)	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (\AA)
Alumina	0	0	207	0.015	71
V/A	19	0	126	0.007	89
Mo-V/A	16	15	125	0.006	89
V-Mo/A	16	14	125	0.006	89
SHC*	13	13	99	0.140	85

* Spent HDS catalyst with 3 wt.% of Ni.

Figure 1 shows SEM-EDX micrographs of the support and bimetallic catalysts. Mo impregnation after vanadium (Mo-V/A) generates stacking of MoO_3 (see Fig. 1b), but if V is impregnated after Mo (V-Mo/A), these species are dispersed (see Fig. 1c). Probably, this dispersion is due to dissolution of Mo agglomerates when pellets were immersed to carry out the second impregnation. SEM-EDX elemental analysis map of Mo-V/A (not shown) presents Mo agglomerates and good V distribution. And for all other catalysts, good metallic distribution was obtained.

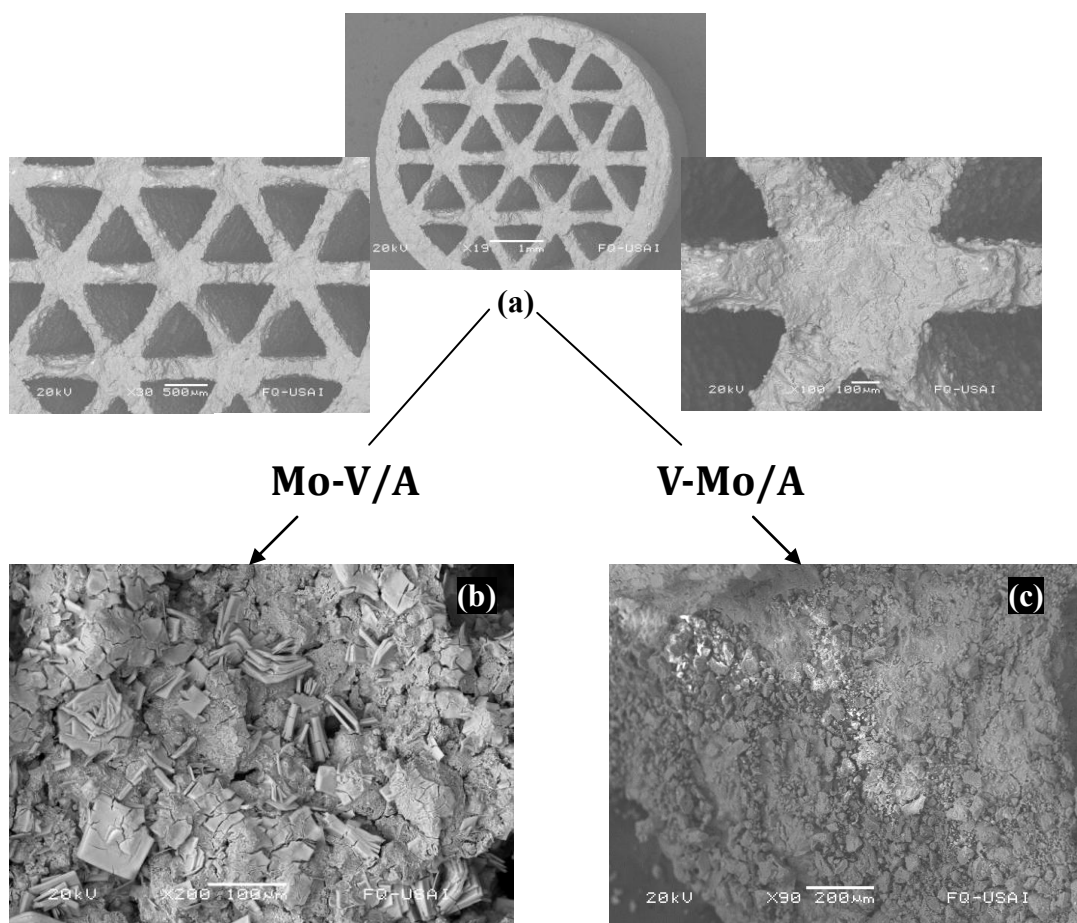


Figure 1. SEM-EDX micrographs of (a) fresh pellet and, the impregnated catalysts; (b) first V and after Mo (Mo-V/A) or (c) first Mo and after V (V-Mo/A).

3.2. ODS of DBTs, using H_2O_2 or TBHP as oxidant agent

The reactive system consists of two phases (diesel and solvent phase) and a solid catalyst (L-L-S system). The sulfone yield of DBTs was defined as the fraction of DBTs sulfone (only present in solvent phase) respect to the initial concentration of DBTs in the feedstock.

First comparative tests were done using the monometallic system (V/A), employing H_2O_2 and TBHP (O/S = 13), during four ODS cycles (240 min, 60 min/cycle). After each cycle new phases (solvent and model diesel) were used. Results of sulfone yield using H_2O_2 after each cycle are presented in **Figure 2**. It is clear that the catalyst suffers a deactivation in subsequent cycles, where H_2O_2 decomposes in water and reactive oxygen. Reactive oxygen participates in the oxidation of DBTs compounds, but adsorbed water on catalyst increases with the number of reactive cycles. It produces deactivation of the



catalysts, according to previous results [21-22]. Then, a different behavior must be submitted using TBHP, because it decomposes producing tert-butanol and reactive oxygen.

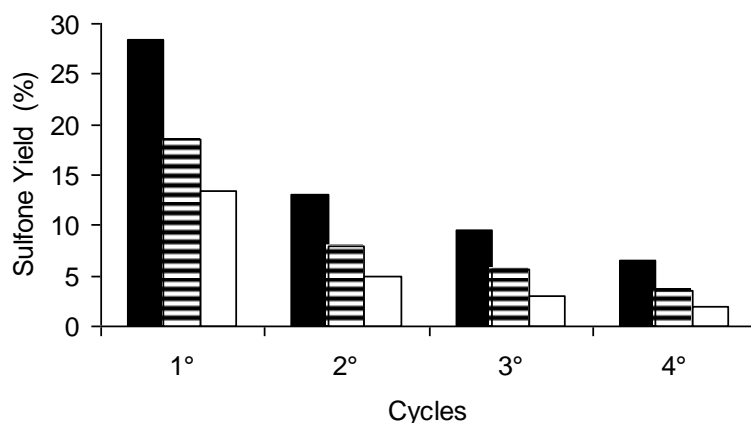


Figure 2. Sulfone yield of DBT (■), 4-MDBT (▨) and 4,6-DMDBT (□), in four reactive cycles, using V/A and H₂O₂.

Figure 3 shows sulfone yield of DBTs using TBHP. Contrary to the behavior presented with H₂O₂, TBHP does not show deactivation during reactive cycles, and sulfone yields increase with each cycle. To explain these results, V₂O₅(15 wt.)/Al₂O₃ was prepared by thermal spreading as reported in [32] and calcined at 500°C for 6 h. After that the catalyst (V15) was dried or wet for 48 h., in air atmosphere at 100°C or in a chamber (with 90% of humidity) at room temperature (r.t.), respectively. DTA/TG results of wet catalyst indicate a continuous weight loss from r.t. to 150°C, which is due to dehydration. Total weight loss was 22.5 wt.%, where 2.5 wt.% was lost in the range of 90-150°C.

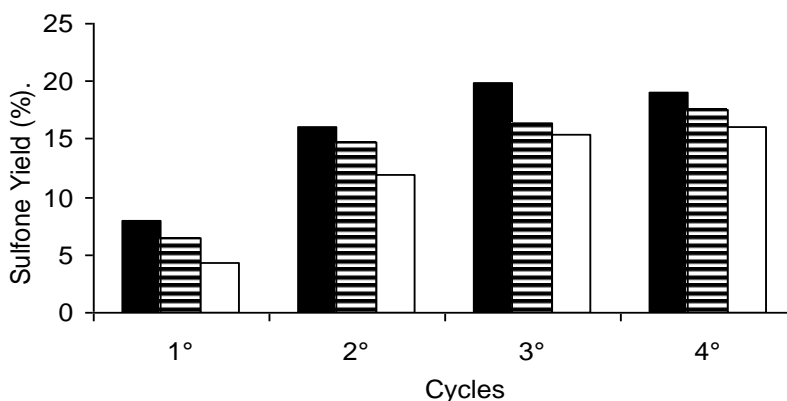


Figure 3. Sulfone yield of DBT (■), 4-MDBT (▨) and 4,6-DMDBT (□), in four reactive cycles, using V/A and TBHP.



In order to evaluate the adsorbed water effect, dried V15 and wet V15 were tested in ODS reaction at the same conditions (described above), using H₂O₂ or TBHP as oxidant. Table 2 presents the sulfone yield obtained after 60 min. of ODS reaction with these catalysts and O/S =11. Dried catalysts had better performance, but using TBHP as oxidant this difference becomes more important. Using H₂O₂ (30%) the initial amount of water is higher respect to that of TBHP (70%), furthermore H₂O₂ decomposes into water. According to previous results [21, 22], activity is strongly affected by the presence of water in the reaction system; in this case deactivation is more observable with TBHP. Water effect can be attributed to organic compounds, which are less soluble in water and the solvent performance depends on the solubility of the sulfones in the reaction mixture [13]. But it is not the unique factor because Hulea et al. also stated that in hydrophilic materials, water is strongly adsorbed and the inner substrate concentration will be very low, thus hindering catalytic performance. In our experiments, solutions did not accumulate water during batch cycles and deactivation can not be attributed to lower solubility of DBTs in extraction solvent, because spent solutions (diesel and solvent) are removed and fresh solutions are added to perform a new reactive cycle. On the other hand, leaching is common on liquid phase reaction but in our system liquid solutions did not show coloration with TBHP and only a faint coloration was observed with H₂O₂. According to results with similar catalysts [35] leaching is not the principal reason of deactivation with H₂O₂. Thus, during ODS cycles with H₂O₂, inhibition by water dominates the ODS reaction since sulfone yield decreases steadily with each cycle. In contrast, when TBHP is used as oxidant the sulfone yield increases. The cause of this behavior will be discussed further below.

Table 2. Sulfone yield of DBTs with V15 pretreated.

Catalyst	Oxidant	Sulfone yield (%)		
		DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Dried	H ₂ O ₂	76	48	26
Wet		73	45	23
Dried	TBHP	48	33	18
Wet		14	12	8



The activity trend obtained, with bimetallic catalysts, is qualitatively analogous to that obtained with V/A. **Figures 4 and 5** present the sulfone yield obtained with V-Mo/A. ODS cycles were also carried out with Mo-V/Al and no differences were observed, which suggests again that the impregnation order is not important. In the case of H_2O_2 (Fig. 4), sulfones of 4-MDBT and 4,6-DMDBT were not produced beyond the second cycle. In contrast, when TBHP was used, sulfones yield increases with reactive cycles (Fig. 5). Using H_2O_2 , the incorporation of Mo did not improve ODS activity. ODS results of monometallic catalyst Mo/A (not included), using TBHP, show sulfone yields between 15 and 20%, in a similar trend to V/A and V-Mo/A. This means that in a continuous ODS process, TBHP must be used as oxidant agent.

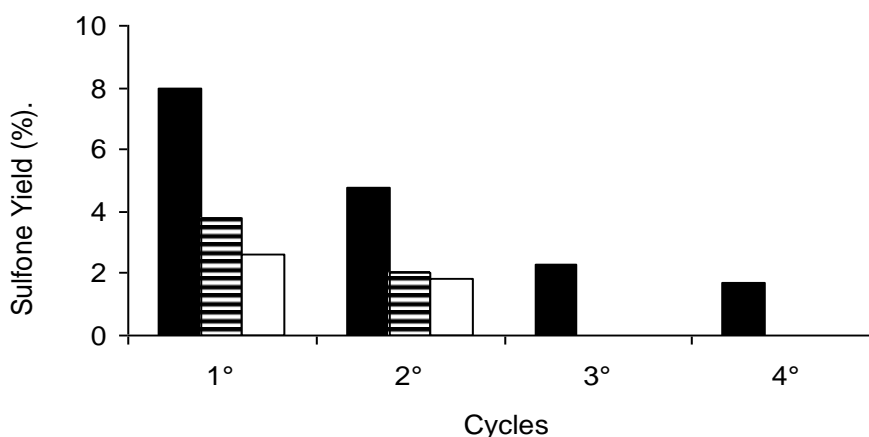


Figure 4. Sulfone yield of DBT (■), 4-MDBT (▨) and 4,6-DMDBT (□), in four reactive cycles, using V-Mo/A and H_2O_2 .

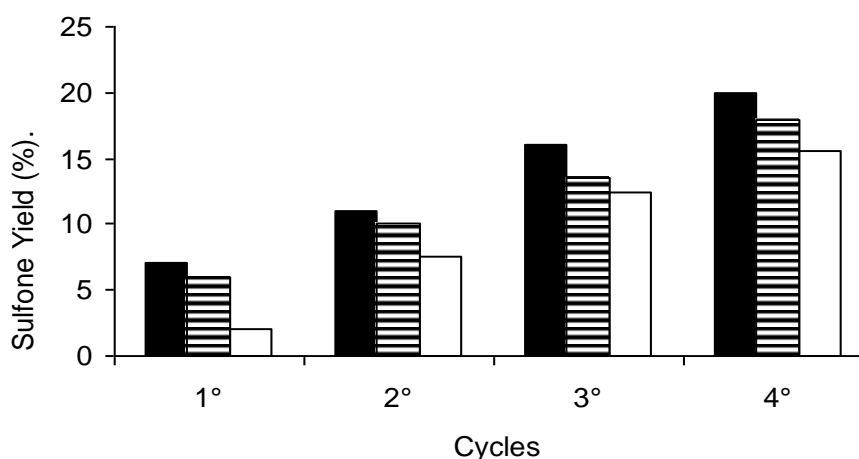


Figure 5. Sulfone yield of DBT (■), 4-MDBT (▨) and 4,6-DMDBT (□), in four reactive cycles, using V-Mo/A and TBHP.



A comparison of the activities of bimetallic and monometallic catalysts, suggest that the metal oxides act independently without synergistic interactions. When TBHP was used, along with V/A and V-Mo/A (Fig. 3 and 5, respectively), sulfone yields were similar. Then the sum of the individual activities of the monometallic catalysts does not correspond to the activity of the V-Mo/A catalyst. The absence of synergistic interactions is expected for single site reactions such as sulfur dioxide oxidation [36], where V-Mo based catalysts were used. However, in this case with H_2O_2 , bimetallic catalysts present lower activity than V/A, which suggests an inhibiting effect of the Mo on V catalyst. Possibly due to microcrystals of Mo-alumina species, which were observed by XRD and SEM-EDX. This point will be discussed below.

Having analyzed the performance of bimetallic and monometallic catalysts, we evaluated the spent HDS catalyst (SHC) activated for ODS, during six reactive cycles at the same conditions mentioned above. Results show that total S-compounds removal using H_2O_2 decreases with ODS cycles, this obviously affect sulfone yield (Fig. 6). In the case of TBHP, the re-activation of catalyst during ODS cycles was observed again, and sulfone yield increased (Fig. 7). Also, SHC was tested with actual Mexican diesel, during four ODS cycles, adding new diesel after each cycle of 60 min. and employing H_2O_2 or TBHP with O/S =16.

According to previous results [32], GC-FID analyses of the original diesel before and after the catalytic oxidation show that the chromatogram traces were almost the same as those of the original diesel and there were no significant changes in either distribution or intensity of these peaks. In this case, results show similar ODS performance to that of model diesel. In **Figure 8**, GC-PFPD chromatograms showed the distribution of DBTs before and after ODS reaction. It is observed that a cluster of peaks exists in the original diesel between 85 and 95 min., which corresponds to alkyl-substituted DBT (C3-DBTs). After oxidation, the whole group of peaks disappeared (notice the scales are different), mainly prevailing small amounts of 4,6-DMDBT. It is the most refractory compound under ODS conditions. But it is evident after ODS reaction that there was a noticeable decrease in the amounts of S-compounds, including 4-MDBT and 4,6-DMDBT. These results suggest that, working in optimal conditions, ultra deep desulfurization of diesel can be achieved by ODS process in presence of vanadium-molybdenum based catalysts, which can be obtained from spent HDS catalysts.

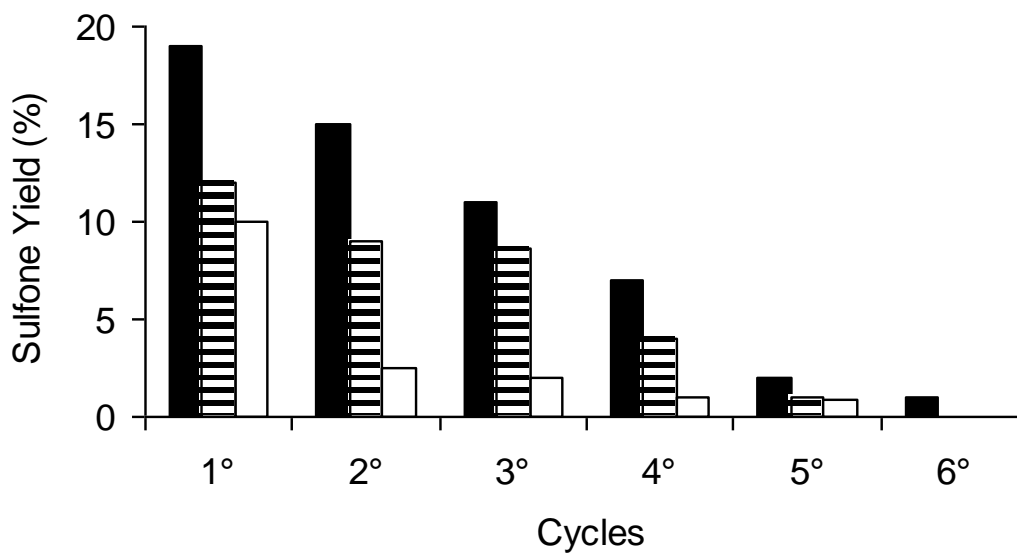


Figure 6. Sulfone yield of DBT (■), 4-MDBT (▨) and 4,6-DMDBT (□), in six reactive cycles, using SHC and H₂O₂.

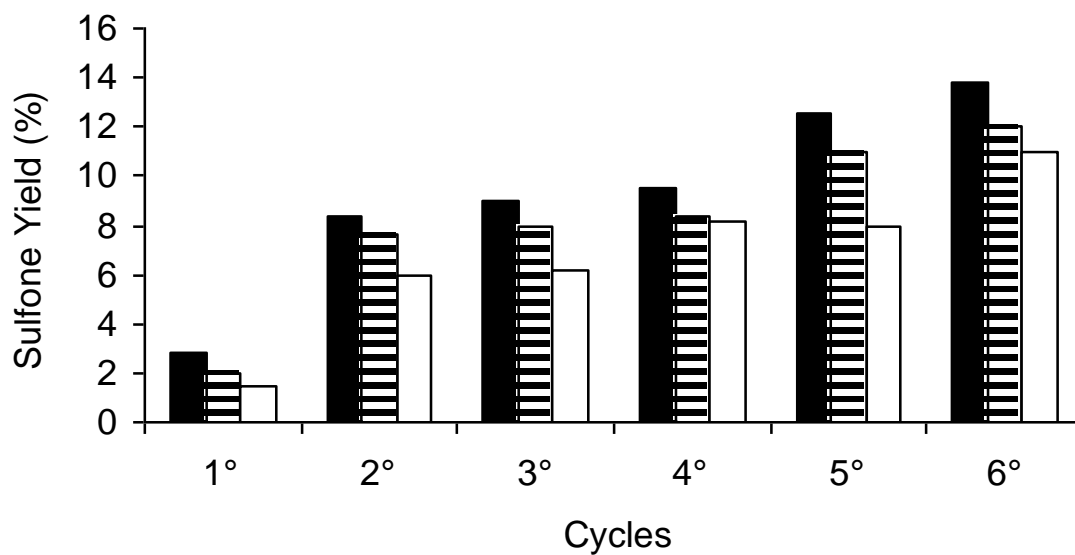


Figure 7. Sulfone yield of DBT (■), 4-MDBT (▨) and 4,6-DMDBT (□), in six reactive cycles, using SHC and TBHP.

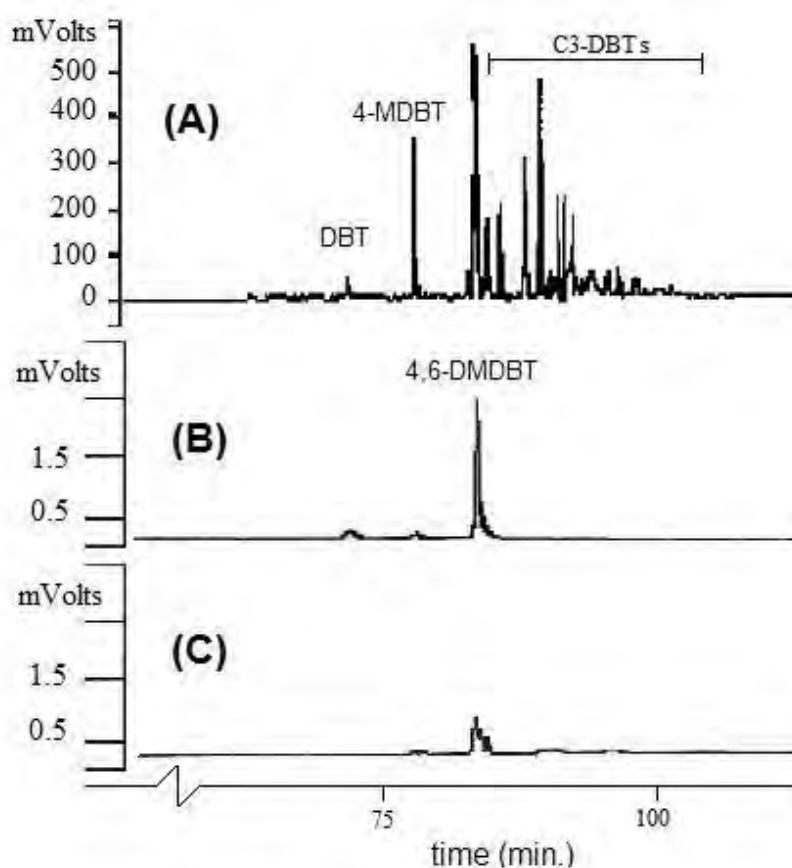


Figure 8. Sulfur-specific chromatograms (PPFD) of original Mexican diesel (A), and after ODS reaction with H_2O_2 (B) or TBHP (C). With V-Mo/A used during four ODS cycles.

On the other hand, during ODS reaction color changes were observed in the catalysts, which could be ascribed to different oxidation state of V oxides. It can be attributed to complex formation of an oxometal, which is obtained during activation of the oxidant involving a change in the oxidation state of the metal species [32, 35]. In this sense, unsupported vanadium oxides (V_2O_3 , V_2O_4 , and V_2O_5) were evaluated as catalysts and the results are presented in **Figures 9** and **10**. The reaction was carried out using DBTs in acetonitrile as reactive mixture (L-S system), in order to evaluate only the liquid phase oxidation [35]. With H_2O_2 , sulfone yield of DBT reaches 44% in 2 h using V_2O_5 (**Fig. 9A**). While V_2O_4 (**Fig. 9B**) produces 51% of DBT sulfone yield, and similar yield is obtained in only 50 min. using V_2O_3 as catalysts (**Fig. 9C**). Also, the initial rate increases considerably with reduced V species showing that these species are more active respect to V_2O_5 . When TBHP is used as oxidant (**Fig. 10**), a better performance of reduced phases is observed and it is possible to obtain sulfone yields (DBT and 4-MDBT) up to 100%, in only 30 minutes



of reaction using V_2O_4 and V_2O_3 . These results confirm that reduced V species present better performance, which explains the results during ODS cycles using TBHP, where the presence of VO_x reduced phase improves the activity. There are two factors that affect ODS reaction: water, which deactivates the catalyst with both oxidants (Table 2), and reduced V-oxide species prevailing on catalysts. In latter, both oxidants increase the activity, but with TBHP it is more significant than H_2O_2 (Fig. 9 and 10).

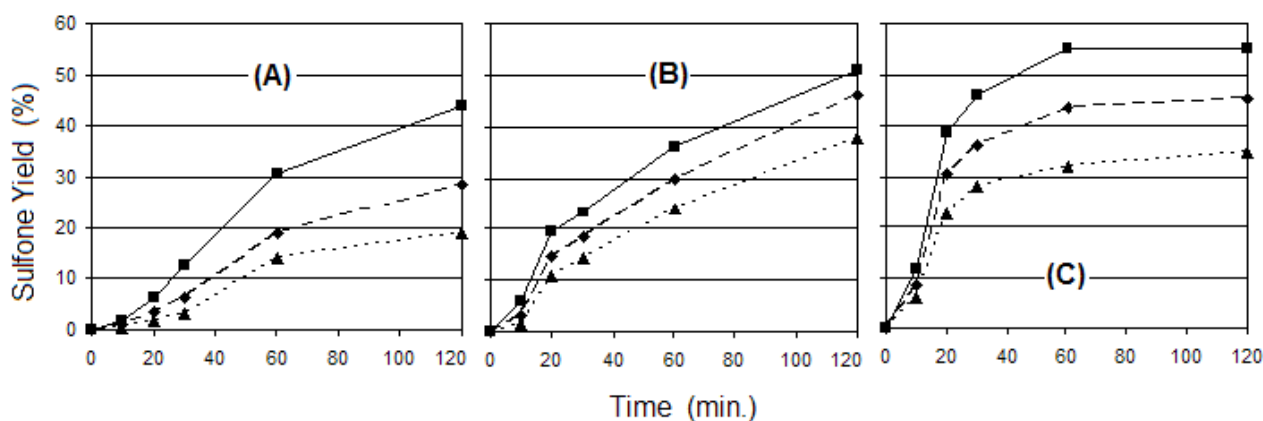


Figure 9. Sulfone yield of DBT (■, continuous line), 4-MDBT (◆, dashed line) and 4,6-DMDBT (▲, dotted line), with V_2O_5 (A), V_2O_4 (B) or V_2O_3 (C), using H_2O_2 .

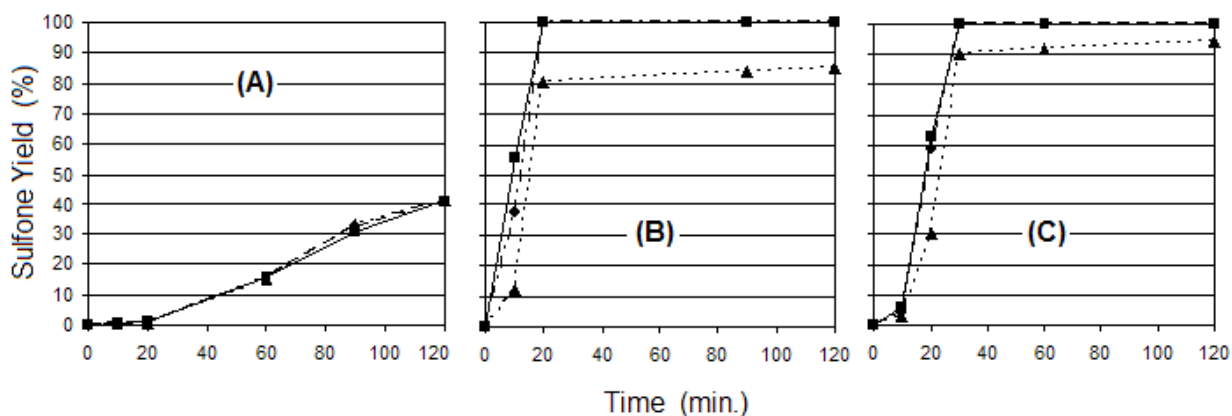


Figure 10. Sulfone yield of DBT (■, continuous line), 4-MDBT (◆, dashed line) and 4,6-DMDBT (▲, dotted line), with V_2O_5 (A), V_2O_4 (B) or V_2O_3 (C), using TBHP.

In order to corroborate that reduced V species present ODS activity, reduced catalysts of V-Mo/A and V/A were prepared and tested in ODS cycles (L-L-S system). Reduced catalysts were obtained in a conventional TPR apparatus [32], at $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ up to 700°C , in flow of H_2/Ar mixture. After that, chemical analysis by titration shows that reduced



catalysts have mainly V^{3+} species, more than 98%. **Figure 11** and **12** show sulfone yields of DBTs obtained in four ODS cycles in presence of reduced catalyst of V-Mo/A and V/A (respectively), using the best oxidant, TBHP. These results show similar trends to those obtained with original-oxide catalysts; V/A (Fig. 3), V-Mo/A (Fig. 5) and SHC (Fig. 7). But, if the catalyst is reduced, ODS performance is appreciably higher. We can examine this point, by comparing ODS trends of reduced V-Mo/A (Fig. 11) with the corresponding oxide catalyst (Fig. 5), and Fig. 12 versus Fig. 3 for V/A.

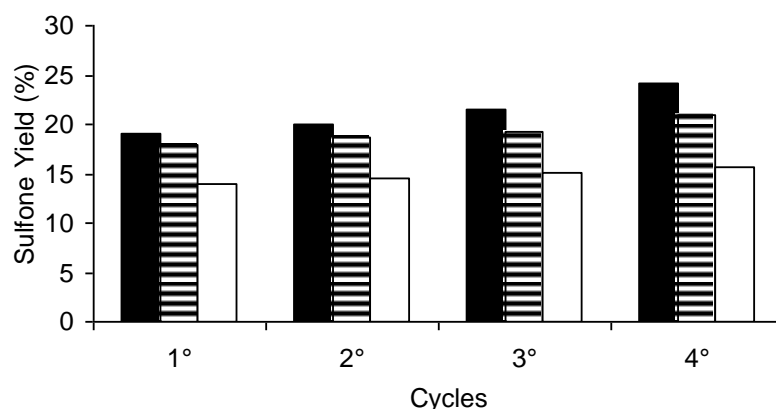


Figure 11. Sulfone yield of DBT (■), 4-MDBT (▨) and 4,6-DMDBT (□), in four reactive cycles, using reduced V-Mo/A and TBHP.

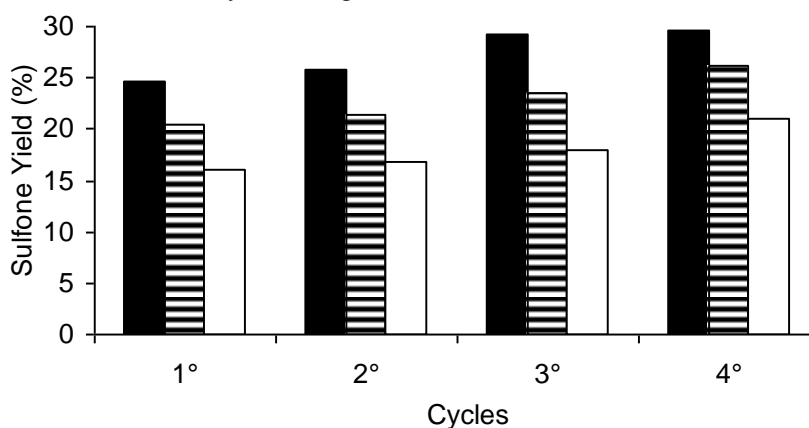


Figure 12. Sulfone yield of DBT (■), 4-MDBT (▨) and 4,6-DMDBT (□), in four reactive cycles, using reduced V/A and TBHP.

Both oxides, vanadia and molybdena, can be easily reduced but since vanadium has lower reduction potential it is preferentially reduced. Reduction is most frequently accompanied by the formation of shear structures (V_nO_{2n-1} and Mo_nO_{3n-1} , series of oxides). These structural similarities enable the formation of substitutional solid solutions as well as



an intermediate compound [37]. Then different phases can exist in the catalysts after TPR treatment that in ODS reactions conditions are not present, and some of which can be active for this reaction.

As it was described elsewhere [38], catalysts for liquid phase oxidations activate oxidant by heterolytic routes, which involve complex formation of oxometal and peroxometal kind, where only the former involves a redox process. Vanadium (5+) complexes have been found to act as catalyst precursors in oxidations of sulfides to sulfoxides and sulfones [39]. The active species has been identified in stoichiometric reactions as mononuclear oxoperoxovanadium (5+) complexes. Vanadium (4+) complexes can also be used as precursors in these oxidation reactions. In the presence of excess peroxide, they are readily converted to these complexes. The actual oxoperoxo catalyst is formed in situ by oxidation of V (4+) to V (5+) with excess of alkylhydroperoxide, yielding an alkylhydroperoxo vanadium (5+) complex. In a proposed mechanism [10, 39] the sulfide does not coordinate to the metal centre, but undergoes nucleophilic addition to the peroxide oxygen, i.e. the oxygen is electrophilic in nature. This mechanistic route is also common for peroxometal complexes such as Ti (IV) and Mo (VI) derivatives. In our case, we obtained that the catalytic performance is favored with weaker oxidant (TBHP), which has lower capacity to oxidize V and they prevail reduced, promoting the formation of active species (oxoperoxo complexes).

4. Conclusions

ODS of DBTs was conducted in presence of V-Mo based catalyst, with H₂O₂ or TBHP as oxidant agent, during several ODS reactive cycles. Also, a spent HDS catalyst deactivated with vanadium, after the adequate activation, was tested as ODS catalyst. Using a model diesel or commercial-Mexican diesel, the ODS performance of the catalysts was similar. After consecutive ODS cycles, with H₂O₂ the yield of DBTs sulfones was decreasing, whereas with TBHP, the ODS activity trend was increased. Water present in the reactive system produces catalytic deactivation, but this effect is more appreciable using TBHP. However, during reactive ODS cycles, this effect is not evident because reduced species of vanadium prevailing on the catalysts are involved in the reaction, working as better active phases. Using H₂O₂, water effect dominates ODS performance, while with TBHP the presence of reduced vanadium species is the important factor.



Reduced vanadium-oxide phases are more active than the oxidized phase, and it is possible to obtain yields of DBTs sulfones up to 100%. Using V-Mo oxide catalysts, the ODS performance is favored with weaker oxidant (TBHP), which has lower capacity to oxidize V species and they prevail as reduced species, promoting the formation of active species, like oxoperoxo complexes.

Spent HDS catalysts present good performance as catalyst for ODS of model and commercial-Mexican diesel. It was possible to obtain high S-compound removals during reactive ODS cycles. These results suggest that ultra deep desulfurization of diesel can be achieved by ODS process in presence of vanadium-molybdenum based catalysts, which can be obtained from spent HDS catalysts.

Acknowledgements

This work was supported by DGAPA-UNAM (IN102408 Project). O. Gonzalez acknowledges CONACyT for his scholarship. Technical assistance of I. Puente (SEM-EDX) and C. Salcedo (XRD) is gratefully acknowledged. We also thank Hilda Gomez B. for valuable comments.

References

- [1] A. Avidan, B. Klein, R. Ragsdale, *Hydrocarbon. Process.* 80 (2001) 47.
- [2] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607.
- [3] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A: Gen.* 189 (1999) 205.
- [4] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*; McGraw-Hill: New York, 1979.
- [5] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
- [6] G. Parkinson, *Chem. Eng.* 108 (2001) 37.
- [7] H. Gomez, L. Cedeño, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 3 (2005) A28. www.bepress.com/ijcre/vol3/A28.
- [8] T. Aida, D. Yamamoto, M. Iwata, K. Sakata, *Rev. Heteroat Chem.* 22 (2000) 241.
- [9] S.E. Bonde, W. Gore, G.E. Dolbear, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 44 (1998) 199.
- [10] E.W. Qian, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 51 (2008) 14.
- [11] E. Ito, J.A. Rob van Veen, *Catal. Today* 116 (2006) 446.
- [12] A. Chica, A. Corma, M.E. Domine. *J. Catal.* 224 (2006) 299.
- [13] V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, *J. Catal.* 198 (2001) 179.
- [14] V.V.D.N. Prasad, K. Jeong, H. Chae, C. Kim, S. Jeong, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1966.
- [15] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels* 14 (2000) 1232.



- [16] Y. Shiraishi, T. Hirai, *Energy & Fuels* 18 (2004) 37.
- [17] M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, *Appl. Catal. A: Gen.* 219 (2001) 267.
- [18] D. Wang, E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 91.
- [19] F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas, *Fuel Proc. Technol.* 42 (1995) 35.
- [20] T. Aida, D. Yamoto, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 39 (1994) 663.
- [21] L. Cedeño, E. Hernandez, F. Pedraza, F. Murrieta, *Catal. Today* 107 (2005) 564.
- [22] L. Cedeño Caero, J. Navarro, A. Gutierrez-Alejandre, *Catal. Today* 116 (2006) 562.
- [23] S. Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakkaishi* 44 (2001) 18.
- [24] A. Ishihara, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E.W. Qian, T. Kabe, *Appl. Catal.* 279 (2005) 279.
- [25] S.K. Maity, J. Ancheyta, F. Alonso, M.S. Rana, *Catal. Today* 98 (2004) 98.
- [26] G. Gualda, S. Kastelan, *J. Catal.* 161 (1996) 319.
- [27] E. Furimsky, F.E. Massoth, *Catal. Today* 52 (1999) 381-495.
- [28] A. Fonseca, P. Zeuthen, J.B. Nagy, *Fuel* 75 (1996) 1363.
- [29] S.K. Maity, J. Ancheyta, F. Alonso, J.A. Vazquez, *Catal. Today* 130 (2008) 405.
- [30] S. Eijsbouts, A.A. Battiston, G.C. van Leerdam, *Catal. Today* 130 (2008) 361.
- [31] G. Berrebi, P. Dufresne, Y. Jacquier, *Resour. Conserv. Recycl.* 10 (1994) 1.
- [32] L. Cedeño, H. Gómez, A. Fraustro, H. Guerra, R.Cuevas. *Catal. Today* 133 (2008) 244.
- [33] F. Pedraza, L. Cedeño, Patent MX/E/2007/008833.
- [34] M. Niwa, Y. Murakami, *J. Catal.* 76 (1982) 9.
- [35] H. Gomez-Bernal, L. Cedeño-Caero, A. Gutierrez-Alejandre. *Catal. Today* 142 (2008) 227.
- [36] J.P. Dunn, H.G. Stenger, I.E. Wachs. *J. Catal.* 181 (1999) 233.
- [37] A. Bielafiski, M. Najbar. *Appl. Catal A: Gen.* 157 (1997) 223-261.
- [38] I. W. C. E. Arends and R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 175.
- [39] A.G.J. Ligtenbarg, R. Hage, B.L. Feringa, *Coord. Chem. Rev.* 237 (2003) 89.



CAPÍTULO IV

*V- Mo BASED CATALYSTS FOR ODS OF DIESEL
FUEL. Part II, Catalytic performance and stability
after redox cycles.*

Catalysis Today (2009)



RESUMEN:

V-Mo BASED CATALYSTS FOR ODS OF DIESEL FUEL. PART II. CATALYTIC PERFORMANCE AND STABILITY AFTER REDOX CYCLES.

En este capítulo se presenta un segundo artículo publicado, el cual tiene por objetivo determinar el estado de oxidación del vanadio después de la reacción ODS, para ello se emplearon los mismos catalizadores del estudio anterior (V/Al o V-Mo/Al). Los catalizadores fueron probados de acuerdo a ciclos reactivos ODS, ciclos de reducción-oxidación-reducción a temperatura programada (TPR-TPO-TPR) y probados de nuevo en reacciones ODS consecutivas. Análisis químico mediante titulaciones permanganométricas y de Fe^{2+} seguidas potenciométricamente, fueron utilizadas para determinar la distribución de especies de vanadio al final de cada etapa.

Como primer resultado se encontró que después de las reacciones ODS se tenía diferente distribución de especies de vanadio dependiendo del agente oxidante: al emplear H_2O_2 los óxidos de vanadio permanecían predominantemente oxidados (mayor cantidad de V_2O_5), mientras que cuando se usaba TBHP existía una presencia importante de especies reducidas (V_2O_4 y V_2O_3). Las tendencias al paso de cada ciclo reactivo era exactamente igual que la encontrada en el primer artículo (Cap. III). La actividad disminuye con H_2O_2 y aumenta con TBHP.

Cuando se realizó la etapa de TPR-TPO-TPR se tiene una distribución en la que dominan las especies reducidas en ambos agentes oxidantes. Con éste catalizador reducido se realizaron ciclos ODS y la actividad fue superior que en la etapa anterior (donde los catalizadores iniciaban con una distribución predominantemente oxidada). Sin embargo, las tendencias son las mismas: con H_2O_2 se tiene una disminución al paso de las reacciones ODS, mientras que con TBHP se tiene un incremento. Era de nuestro interés saber por que con TBHP ocurría ese aumento cuando se empezaba con fases predominantemente oxidadas (V_2O_5) o predominantemente reducidas (V_2O_3). Es decir, si nuestra gama de especies de vanadio posibles esta entre la fase oxidada y la fase reducida, y a pesar de iniciar en una o en otra se presentaban los aumentos en la actividad, lo que nos indica es que en los límites no se encuentra la fase de óxidos de vanadio que presente una máxima actividad, la máxima actividad puede estar al presentarse una mezcla de estas especies de vanadio.



Para encontrar la mezcla tal que nos diera una máxima actividad de ODS empleamos un aparato convencional de TPR, en el que pusimos 8 muestras y para cada una paramos la temperatura y la reducción de la muestra cambiando el gas reductor por uno inerte (Argón en lugar de Hidrógeno) y enfriando para evitar cambios estructurales importantes. Con esto obtuvimos un área para cada muestra, donde dicha área es proporcional al grado de reducción efectuado en cada muestra. Con base al área de una reducción total (de V_2O_5 a V_2O_3) se obtuvieron las proporciones de cada muestra y el grado de reducción (%).

Cada muestra fue sometida a una reacción de ODS para correlacionar la actividad en función del grado de reducción.

Como conclusión se encontró que empleando H_2O_2 o TBHP, existe un máximo en la actividad cuando la muestra se encuentra reducida un 12.9% o por análisis químico una distribución de $V_2O_5=73.6$, $V_2O_4=24.8$ y $V_2O_3=1.6$ %. Lo que nos hace suponer que el aumento en la actividad cuando se emplea TBHP es que el catalizador se va poco a poco aproximando a ésta mezcla de óxidos de vanadio que presenta un máximo en la actividad, por sus condiciones de vacancias o lugares insaturados.



V-Mo BASED CATALYSTS FOR ODS OF DIESEL FUEL. PART II. CATALYTIC PERFORMANCE AND STABILITY AFTER REDOX CYCLES.

Omar González-García, Luis Cedeño-Caero

Abstract

Vanadium-molybdenum oxides supported on alumina were prepared by successive wet-impregnation, in order to evaluate their activity in oxidative desulfurization (ODS) of sulfur compounds prevailing in diesel fuel. The oxidation states and reducibility of the catalysts were studied by means of reduction-oxidation cycles of temperature programmed, and chemical-quantitative analyses by permanganometric and ferrometric titrations, for fresh as well as used catalysts. Redox cycles were performed, involving TPR analyses separated by an oxidation treatment (TPO), which were carried out consecutively before or after ODS-batch cycles. ODS tests were carried out comparing oxidant performance of tert-butyl hydroperoxide and H_2O_2 . TPR of the catalysts makes possible to have vanadium oxides with different degree of reduction, which were correlated with ODS activity. According to these results vanadium-oxide species with 12.9% of reduction showed higher ODS performance.

Keywords: Oxidative desulfurization, Mo-V supported catalysts, Dibenzothiophenes, Ultra low sulfur diesel, Reduction of vanadium oxide, TPR, TPO.

1. Introduction

Refineries around the world are facing the challenge of producing cleaner fuels [1-2]. To obey regulations in sulfur content is the primary focus since many years ago, the main goal is producing ultra-low-sulfur fuels (<10 ppm). Removal of sulfur-containing compounds is an important operation in petroleum refining. It is achieved by catalytic processes operated at elevated temperatures (>300°C) and pressures (20–100 atm H_2) using Co–Mo/ Al_2O_3 or Ni–Mo/ Al_2O_3 catalysts [3]. Hydrodesulfurization (HDS) process is highly efficient for removing sulfur compounds, but it has problems with compounds like dibenzothiophene (DBT) and their alkyl derivatives. The least reactive derivatives are DBT with methyl groups at the 4 and 6-positions; as 4-MDBT and 4,6-DMDBT. Besides finding a new high-activity catalyst, several estimates have been made to see the necessities of HDS, showing an increase in reactor size or severe conditions of temperature and pressure [4-5]. These changes make HDS an inappropriate process to achieve the goal, although



Nebula has been developed and described as a new catalyst able to solve the problem [6], it still needs high purity hydrogen. This and other reasons have not allowed the incorporation of this catalyst at refineries to solve the problem of getting low-sulfur fuels. In the meantime we have to search alternative technologies [2] such as the ODS process [7-26], a promising process where hydrogen is not used. In the ODS, DBTs compounds are easily oxidized under low temperature and pressure conditions to form the corresponding sulfones using an oxidant agent. The sulfones are highly polar compounds, easily separated from the fuel product by extraction [7]. Sulfur compounds such as disulfides are easy to hydrodesulfurize, but they are oxidized slowly. For this reason, ODS can be utilized as a second stage after HDS units, taking a low-sulfur diesel (~500 ppm) down to ultra-low-sulfur-diesel levels.

In previous work [27], which refers to the use of spent HDS catalyst deactivated with deposited vanadium, V-Mo catalysts were evaluated in ODS reaction showing two factors that modify catalytic performance; water initially incorporated with the oxidant or produced by H_2O_2 decomposition, which produces catalytic deactivation, and reduced species of vanadium oxide, which improve ODS performance. This improvement is appreciated when TBHP is used as oxidant.

Vanadia and Molybdena have similar structure; both have three types of oxygen: oxygen type 1 when the atom is coordinated to one metal atom, oxygen type 2 when the atom is coordinated to two metal atoms and oxygen type 3 when this atom is coordinated to three atoms [28-30]. Each kind of oxygen atom can exhibit different catalytic properties [31-32]. These differences in activity and vanadium-oxides distribution ($V_2O_3/V_2O_4/V_2O_5$) in our system are important on sulfone yield as it was discussed in [27]. V_2O_3 showed better activity than V_2O_4 and V_2O_5 , but between V_2O_3 and V_2O_5 there are a huge number of intermediary structures, which could show differences on ODS activity. Moreover, as in many oxidation reactions was observed, metal oxides as catalysts are more or less reduced due to activities and reaction conditions, i.e. vanadium oxide is reduced during the reaction [33]. V_2O_5 is catalytically inactive in the oxidation of hydrocarbons unless the preparation contains a certain amount of vanadium of oxidation state lower than +5 [34]. When V-Mo oxide catalysts were reduced, this reduction produced differences in ODS activity [27]. Therefore, the aim of this work is to determine the oxidation state of vanadium during the ODS reaction. In this way, vanadium-molybdenum based catalysts were tested in redox



cycles (TPR-TPO-TPR), before and after ODS reaction, in order to understand the ODS performance of these catalysts.

2. Experimental

All compounds were purchased from Sigma/Aldrich and used without further treatment. Hexadecane (99.8%) was used as solvent of sulfur compounds: dibenzothiophene (DBT, 98%), 4-methyl dibenzothiophene (4-MDBT, 96%) and 4,6-dimethyl dibenzothiophene (4,6-DMDBT, 97%). Acetonitrile (99.9%) was used as extraction solvent. Hydrogen peroxide (30 wt.% H₂O₂, in water) and tert-butyl peroxide (70 wt.% TBHP, in water) were used as oxidant agents. Model diesel for ODS reaction (DBTs in hexadecane) or for intrinsic activity (DBTs in acetonitrile) was prepared with 610 S ppm: 220 of DBT, 200 of 4-MDBT and 190 of 4,6-DMDBT.

2.1. Catalyst preparation and characterization

Mo and/or V oxides were supported on powder or pellets (gamma-alumina) of cylindrical shape, 6 mm height, 5 mm diameter and internal walls thickness of 200-250 μm as in [27]. Bimetallic (V-Mo/Al) and monometallic (V/Al, V/Alp and Mo/Al) catalysts on alumina were prepared by wet-impregnation of ammonium metavanadate and/or ammonium heptamolybdate solutions. V-Mo/Al was obtained by successive impregnation of Mo/Al, with intermediate and final calcination at 500°C. Only V/Alp was prepared on alumina powder, and all the other catalysts were supported on alumina pellet.

Permanganometric titration and titration with iron (II) ammonium sulfate were used for the evaluation of vanadium-species composition ($V^{5+}/V^{4+}/V^{3+}$) in the catalysts, after dissolving the samples in a small amount of H₂SO₄ (1:1) solution, as described in [35]. Chemical analysis was followed potentiometrically with ORP Redox Meter Hanna Instruments.

Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) using Siemens D500 powder diffractometer with Cu K α radiation. Textural properties were obtained by N₂ adsorption-desorption isotherms of the samples, with a Tristar Micromeritics apparatus. Nitrogen physisorption isotherms were analyzed using the BJH method. Prior to the textural analysis, the samples were outgassed for 8 h in vacuum at 350°C. Average pore size was evaluated from the desorption branch of the isotherm using the BJH model. Elemental



composition was determined by SEM-EDX in a Jeol JSM-5900 LV microscope equipped with an energy-dispersive X-ray (EDX) elemental analysis system.

A conventional temperature programmed reduction (TPR) apparatus was used to study the reducibility of the catalysts as well as to get V species partially reduced with a degree of reduction perfectly controlled. Also, redox cycles (TPR-TPO-TPR) were achieved carrying out three analyses in sequence: a first reduction of the oxidized sample, an oxidation and finally a second reduction. TPR of the catalysts was performed using a flow of H₂/Ar mixture (30% H₂ v/v, 25 cc/min) at atmospheric pressure, and a heating rate of 10 °C/min. from room temperature up to 700 °C. TPO analysis was carried out for the reduced samples, using an O₂/He mixture (15.0% O₂ v/v, 25 cc/min) at the same TPR conditions. The oxidized sample was further reduced during a second TPR analysis, under the same experimental conditions described above.

2.2. Catalytic experiments

All ODS reactions were performed in a glass-batch reactor, immersed in a thermostatically controlled water bath to carry out the reactions at 60°C, fitted with condenser, mechanical stirrer and a thermocouple. In a typical reactive cycle, equal volumes of diesel and solvent phase were added to the reactor, then oxidant agent and catalyst were introduced and a vigorous stirring started reaction time, this is a three-phase system (L-L-S). When using pellets, catalysts were placed in a fix point. An ODS reactive cycle lasted 60 minutes, then spent solutions (diesel and solvent) were removed and fresh solutions were added to perform a new batch-cycle. The catalysts were submitted to four ODS cycles, after each cycle, samples of diesel and solvent phases were withdrawn and injected (auto sampler) to the GC-FID after cooling at room temperature. GC-FID analyses were performed with an HP5890 Series II Gas Chromatograph with a PONA capillary column (Methyl Silicone Gum, 50 m x 0.2 mm x 0.5 µm film thickness). Reactant and product identifications were achieved by comparing retention times in GC-FID.

TBHP or H₂O₂ was used as oxidant with an initial O/S molar ratio of 13 and it was added to the reactor gradually in small doses to reduce thermal decomposition according to previous results [7, 21]. Reactions with TBHP were measured during reaction by standard permanganometric titration and GC-FID. H₂O₂ content was measured by standard iodometric titration.



2.3. TPR- TPO-TPR experiments

A redox cycle was carried out for the catalysts, after or before of ODS cycles. **Figure 1** presents the process diagrams 1, 2, and 3 (PD1, PD2 and PD3). PD1 and PD2 were achieved to obtain information about reducibility of V and/or Mo species and ODS activity in four reactive cycles. PD3 gives information about the stability on catalytic performance. In **Figure 1**, a redox cycle is summarized as TPR-TPO-TPR. The catalysts tested in a redox cycle, which were evaluated afterwards in new ODS cycles, were labeled with an additional letter “R” (V/Al-R, V-Mo/Al-R or Mo/Al-R) because they would start a new ODS cycle as reduced species.

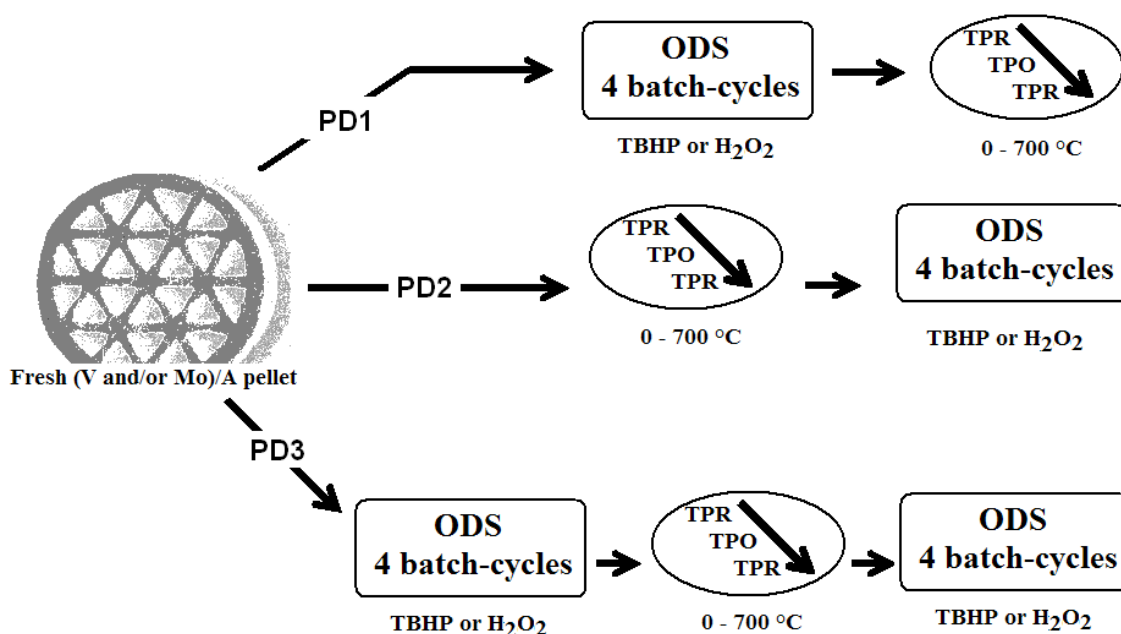


Figure 1. Different process diagrams (PD1, PD2 or PD3).

2.4. ODS with partially-reduced catalysts

Experiments with partially reduced-vanadium species were performed to evaluate the appropriate oxidation states during ODS reaction. Controlled-reduced-vanadium species were obtained by means of TPR. First, V/Al that initially contains V₂O₅ was partially or totally reduced to V₂O₃. After that, reduced catalysts were proved in ODS-two-phases system (L-S), using DBTs in acetonitrile as model diesel of extracted S-compound, and comparing oxidant agents with an O/S ratio of 4.



3. Results and discussion

First we will present the characterization results of the catalysts. Then, we are going to analyze the ODS activity of the catalysts during four reactive cycles before or after a redox cycle (TPR-TPO-TPR), according to process diagram 1, 2 and 3, to simulate the reactivation conditions during ODS reaction. Finally, we are going to study the totally or partially reduced V catalysts on intrinsic reactions in two phases system.

3.1. Characterization of catalysts

Textural properties of the catalysts and support are presented in previous work [27], which shows that V and/or Mo-oxide deposition did not induce any remarkable decrease in these properties of the supported catalysts compared with alumina. Similarly, catalyst supported on alumina powder (V/Al) did not show an important loss in textural properties respect to the support. All catalysts, except V/Al, showed main diffraction peaks of active phase: V_2O_5 (JCPDS 41-1426) or MoO_3 (JCPDS 89-5108) supported on gamma- Al_2O_3 (JCPDS 10-0425). **Figure 2** presents XRD patterns of V/Al, V/Al and support, although catalysts were prepared with the same method, V/Al has less vanadium load than V/Al (12 and 19 % wt., respectively), this is the reason of the good dispersion of V species or absence of V_2O_5 crystals. Also, elemental mapping obtained by SEM-EDX showed a good dispersion of oxides on support surface.

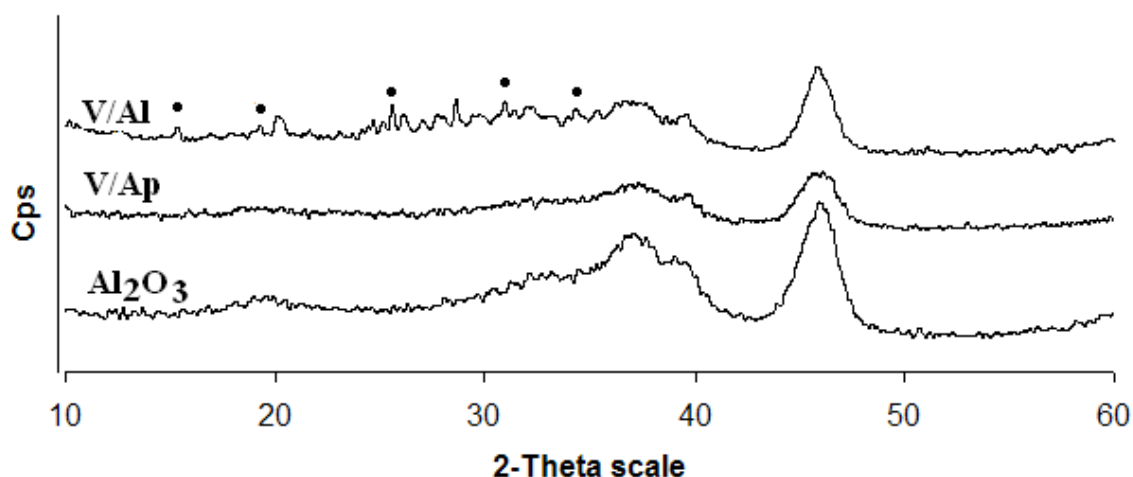


Figure 2. XRD patterns of support and V-monometallic catalysts. (●) Main diffraction peaks of V_2O_5 .



3.2. ODS and redox cycles in PD1 and PD2

Figure 3 presents initial and final distributions of vanadium species in V/Al, using H_2O_2 or TBHP. When catalyst has been used in PD1, with both oxidants, V_2O_3 is the main phase expected after process, if V species were well reduced in redox cycle. But only 84.8 (with H_2O_2) and 87.7% (with TBHP) were reduced to V_2O_3 . These results suggest that during PD1, the oxidation state of vanadium changes significantly, creating species that have a strong interaction with the support being these species difficult to reduce in redox cycle.

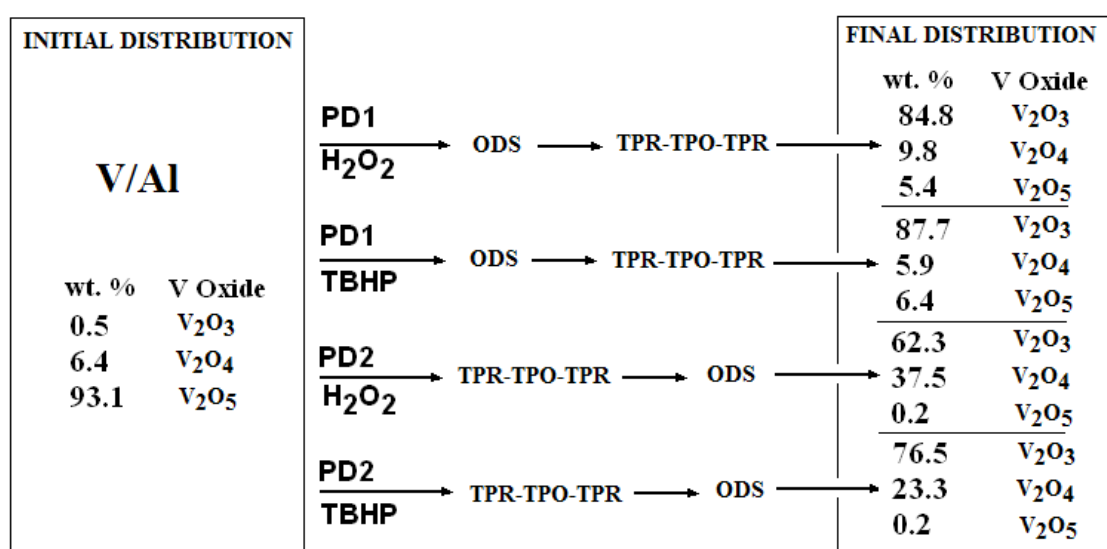


Figure 3. V-oxides distribution in V/Al for PD1 and PD2, with different oxidant agent.

During PD2, there were noticeable differences when catalysts were used in ODS after a redox cycle. Using H_2O_2 as oxidant, V^{4+} species are quantitatively greater than when TBHP was used. But in both cases (using H_2O_2 or TBHP), V^{4+} species were less than V^{3+} species. In contrast to PD1, during ODS V-oxides were partially reoxidized to V^{4+} species, since V species (after redox cycle) were well reduced or at least with similar level to that in PD1. In this case the amount of V-oxides reoxidized depends on the oxidant used, 37.5 % and 23.3% of V^{4+} species were obtained using H_2O_2 and TBHP, respectively.

3.3. ODS and redox cycles in PD3

As it was presented in PD1 and PD2, during ODS reactions, there are important changes in predominance of vanadium species ($V^{5+}/V^{4+}/V^{3+}$) in presence of different oxidant agents. With the aim of knowing the vanadium-oxide distribution in the catalysts



after ODS cycles and a redox cycle, chemical analysis of catalysts was carried out after each stage of PD3.

In **Figures 4** and **5** a comparison can be made between vanadium-oxides distribution in V/Al (Fig. 4) and V-Mo/Al (Fig. 5), in presence of each oxidant agent. **Figure 4** shows that V/Al has mainly V_2O_5 (93.1%) but, after first ODS reactions in which TBHP was used V^{3+} species are predominant (61.7%) and after the second ODS cycle V/Al contains 72.0% of V^{3+} species, whereas with H_2O_2 there are 16.4 and 55.6 % of V^{3+} after the first and second ODS cycles, respectively. When H_2O_2 was used in the second ODS cycle (after redox cycle) V^{3+} species are oxidized close to 34% (from 84.8 to 55.6% of V^{3+}) and TBHP modifies less reduced-vanadium species, only 18% (from 87.7 to 72.0% of V^{3+}). Then TBHP modifies strongly oxidized V species and weakly reduced V species whereas H_2O_2 modifies strongly reduced V species and weakly oxidized V species.

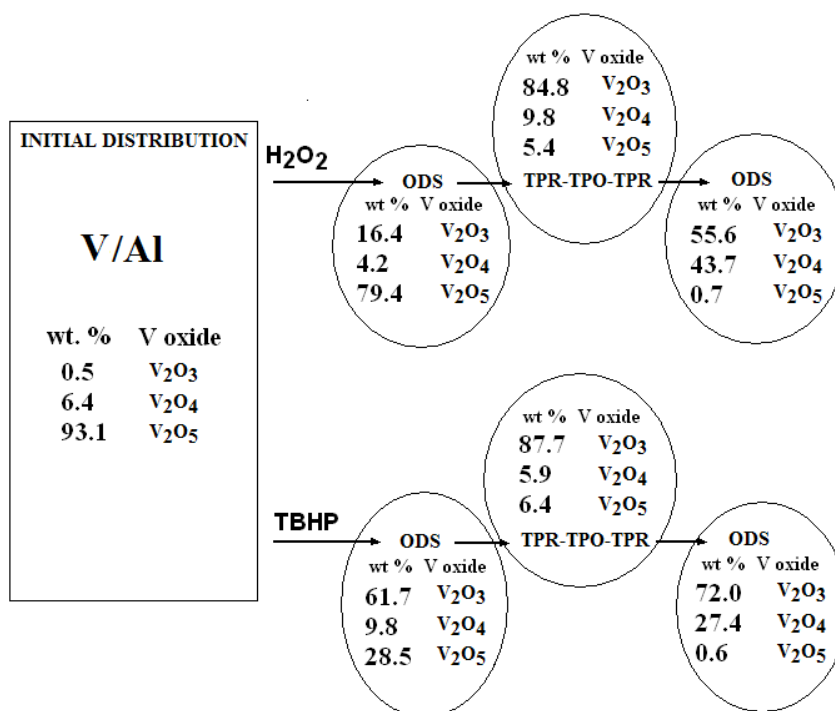


Figure 4. V-oxides distribution in V/Al after each stage in PD3, with different oxidant agent.

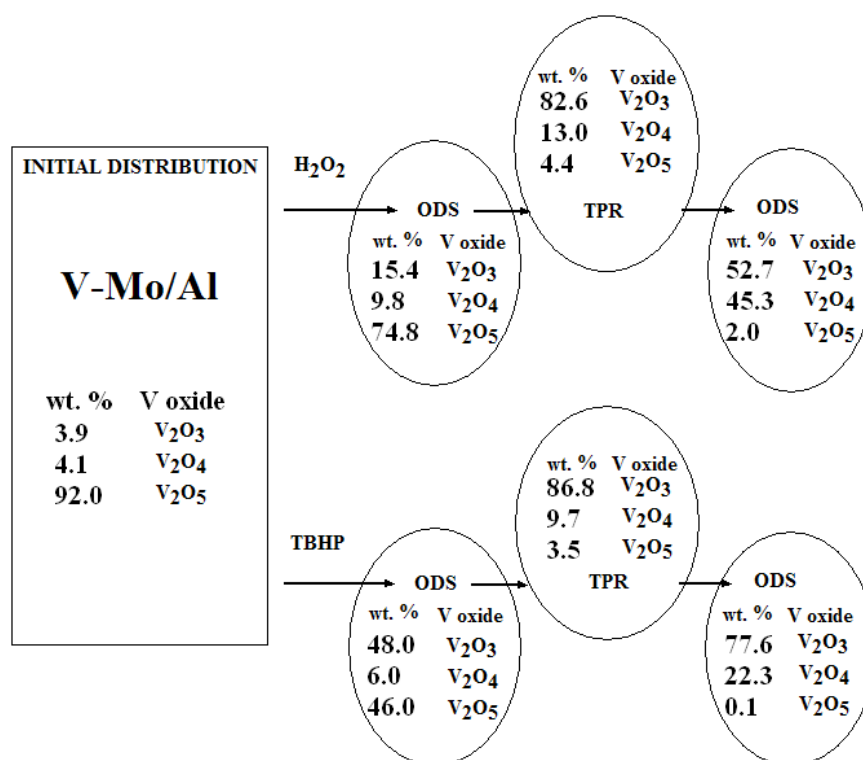


Figure 5. V-oxides distribution in V-Mo/Al after each stage in PD3, with different oxidant agent.

Chemical analyses of V-Mo/Al during PD3 were tested in order to evaluate Mo effect on V/Al, **Figure 5** shows these results. In this case, only one TPR was carried out (not TPR-TPO-TPR as in PD1, PD2 and PD3 with V/Al) in order to avoid possible incorporations of metal atoms into alumina structure produced by severe temperature conditions. Results of V-oxides distribution in PD3 with V-Mo/Al are similar to PD3 with V/Al (**Fig. 4**). After the first ODS reaction with TBHP, V₂O₅ was appreciably reduced to V³⁺ species, in contrast with H₂O₂ where more V₂O₅ prevails. After TPR the catalysts were reduced to similar-vanadium distribution; independently of the oxidant used in previous ODS cycles. After the second stage of ODS cycles, vanadium-oxides distribution are comparable to PD3 with V/Al, therefore the reduced V species are modified strongly by H₂O₂ and weakly by TBHP.

Figure 6 shows sulfone yield of DBTs obtained during four batch cycles with TBHP and oxidized catalysts (V/Al, Mo/Al and V-Mo/Al). These catalysts were also reduced (V/Al-R and Mo/Al-R and Mo/Al-R) according to PD3 and were carried out in other four batch cycles and these results are showed in **Figure 6**. It is important to mention that ODS trends in PD1 and PD2 (not shown) are similar to ODS trends presented in [27], where during ODS batch-cycles with H₂O₂ activity decreases while with TBHP sulfone yield



increases. In this case, ODS-cycles results show a noticeable increase in sulfone yield, when TBHP is used, while with H_2O_2 the sulfone yield decreases (not shown). These trends were obtained with oxidized and reduced catalysts. Reduced-monometallic (V/Al-R and Mo/Al-R) or reduced-bimetallic catalysts (V-Mo/Al-R) increase sulfone yield, but it is affected when V-Mo form not active species due to interaction with alumina structure [27].

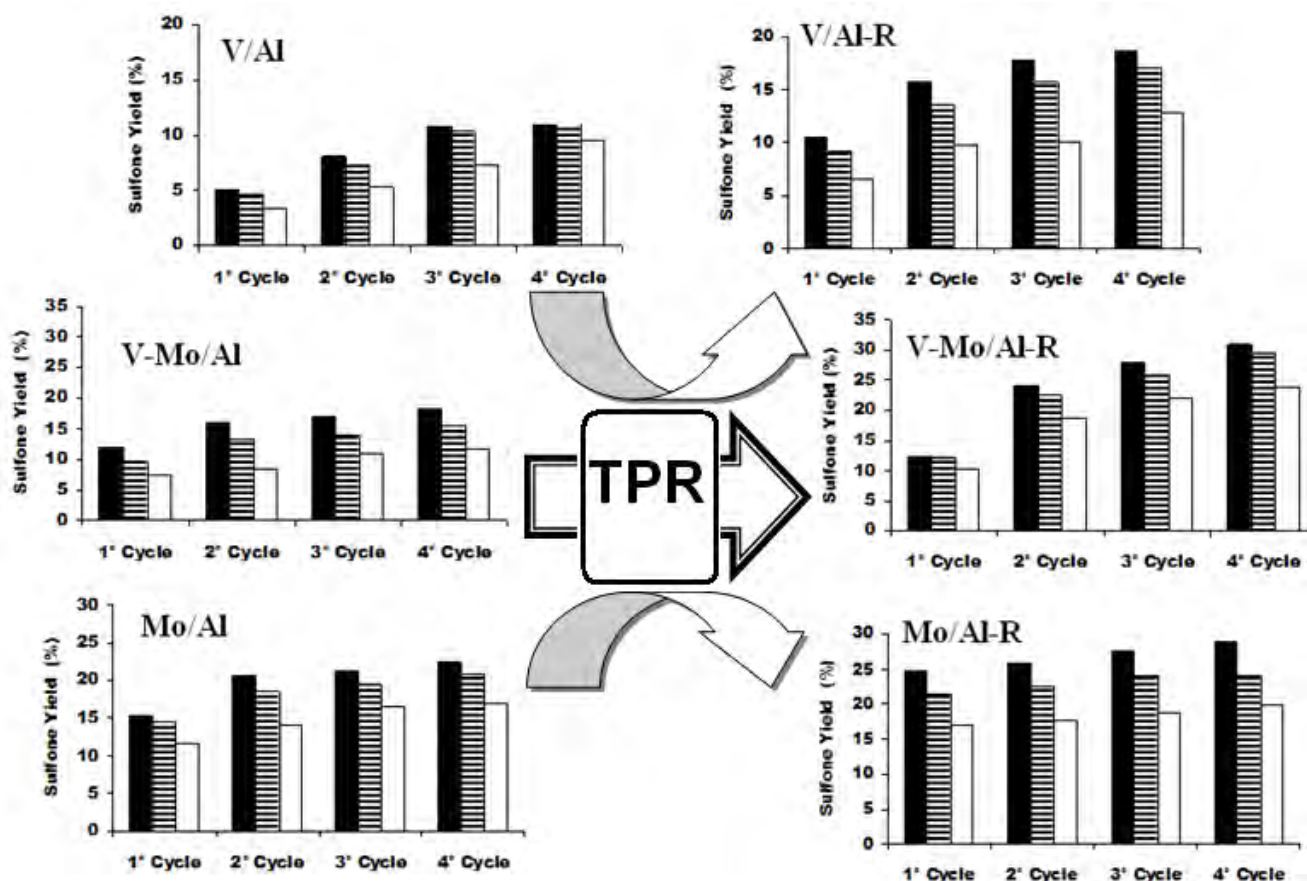


Figure 6. Sulfone Yield of DBT (■), 4-MDBT (—) and 4,6-DMDBT (□), during an ODS batch using TBHP as oxidant.

A comparison of the activities of oxidized catalysts (bimetallic and monometallic), suggest that the metal oxides act independently without synergistic interactions. Bimetallic catalyst presents lower activity than Mo/Al, which suggests an inhibiting effect of the Mo on V catalyst. Possibly due to Mo-alumina species, which were observed by XRD and SEM-EDX in V-Mo/Al and were not observed in Mo/Al. This activity performance of bimetallic and monometallic catalysts is according to obtained in ODS of DBT in kerosene using similar catalyst formulations [18].



During four ODS cycles, reduced catalysts have better performance than oxidized catalysts, but in reaction conditions vanadium-oxide species are partially reduced and oxidized, as previously was discussed. During each ODS cycle the sulfone yield increases, which indicates the contribution of a mixture of V-species that is more active than V_2O_3 , VO_2 or V_2O_5 alone. An optimal composition of these V-oxide species could be the reason to improve sulfones yield when TBHP is used. In section 3.4 we will test the partially reduced V/Al catalyst on ODS reaction, searching an optimal V-species mixture.

3.4. Partially reduced catalysts by TPR and their intrinsic activity

The process of partial reduction of V/Al was made as follows: first, a TPR pattern of V/Al was carried out up to total reduction. Second, partial reduction of fresh V/Al (quenching at different temperatures, together with switching of control valve of H_2/Ar and Ar) was carried out to obtain several reduction degrees as showed in **Figure 7**. The heating was stopped and cooled slowly from switch-temperature (ST) to room temperature, with the aim of stopping structural changes or mobility on species due to temperature. Reduction degree was obtained comparing TPR areas between total reduced V/Al area and that of catalyst partially reduced. **Figure 7** shows partial reductions of V/Al catalyst, their ST and reduction degree, for us catalyst in **Figure 7** (A) has a reduction degree of 100%.

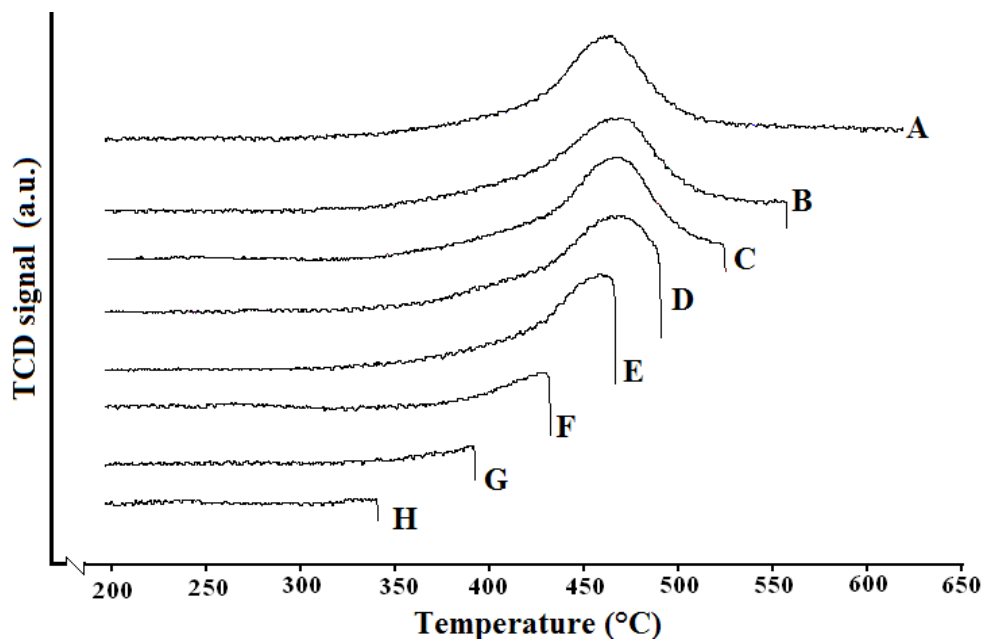


Figure 7. TPR patterns of V/Al catalyst up to different switch temperatures: (A) 700°C-100% reduced, (B) 550°C-97.1% reduced, (C) 520°C-93.9% reduced, (D) 495°C-90.9% reduced, (E) 460°C-71.2% reduced, (F) 430°C-39.3% reduced, (G) 380°C-12.9% reduced and (H) 330°C-5.3% reduced.



All samples with different ST (700, 550, 510, 495, 460, 430, 380 and 330°C) and original V/Ap (with 91.9% of V^{5+} and 5.6% of V^{4+}) were carried out in an ODS-batch reaction for 60 min. at the same conditions previously explained.

Figures 8 and 9 show the results of sulfone yield of DBTs obtained with V/Ap with different reduction degrees, using H_2O_2 (Fig. 8) or TBHP (Fig. 9). In both cases two maxima were obtained in sulfones yield, near to the catalyst with V^{5+} or V^{3+} (ST= 380 and 520/550°C, respectively) and the sulfones yield has a minimum in ST between 430 and 450°C. For both oxidants the behavior is similar showing the highest activity when V/Ap was reduced 12.9 %. The original catalyst shows lower ODS activities: using H_2O_2 the sulfones yields were 13.2, 6.7 and 2.8 % for DBT-sulfone, 4-MDBT-sulfone and 4,6-DMDBT respectively, whereas with TBHP sulfones yields were 10.8, 4.7 and 1.3%, respectively. Results comparing V/Ap and totally reduced V/Ap are in agreement with ODS activities showed in [27], reduced V species are more active than oxidized V species, but being 12.9% the optimum degree of reduction for ODS reaction.

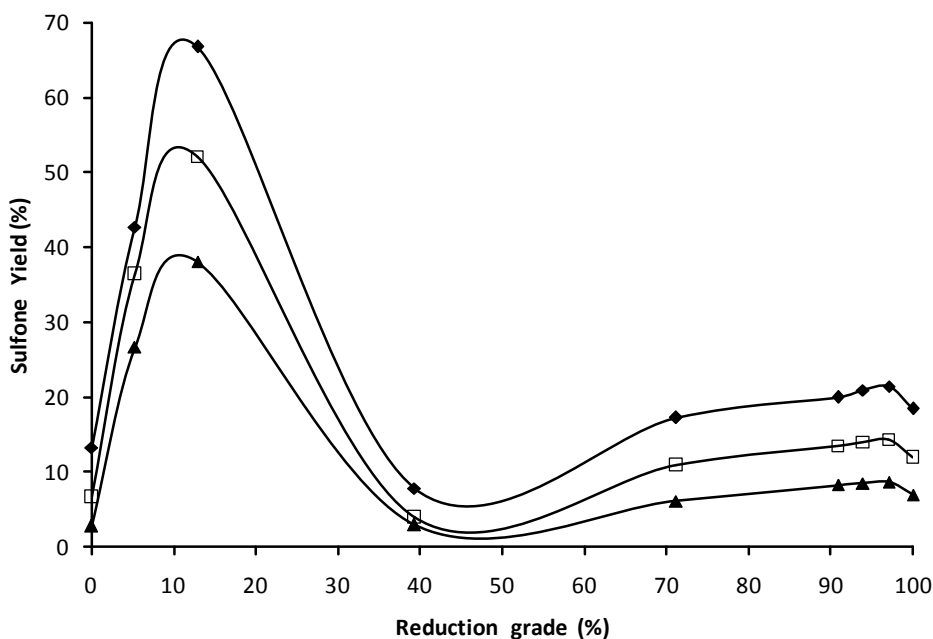


Figure 8. Yield to (◆) DBT-sulfone, (□) 4-MDBT-sulfone and (▲) 4,6-DMDBT-sulfone, in function of reduction grade of V/Ap catalyst, using H_2O_2 .

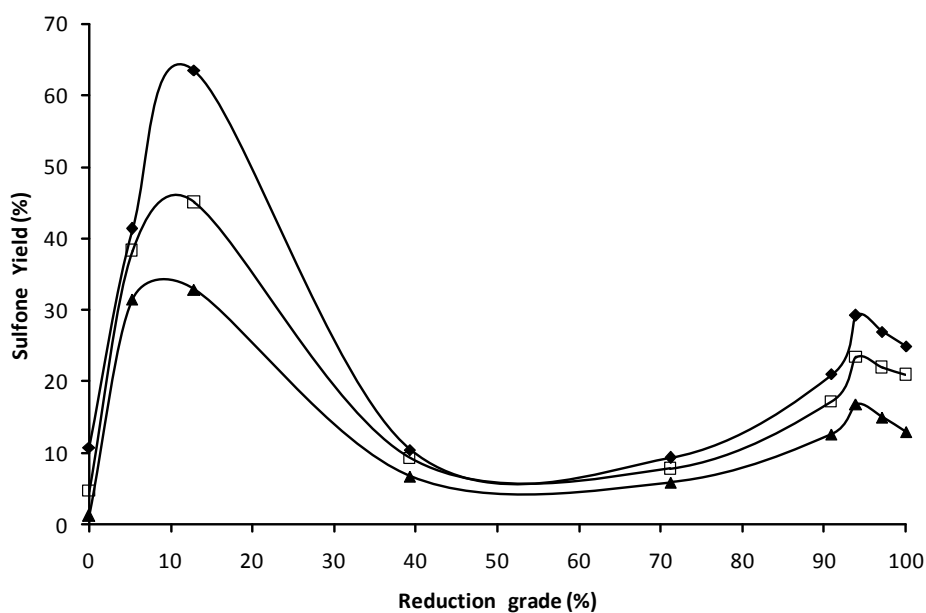


Figure 9. Yield to (♦) DBT-sulfone, (□) 4-MDBT-sulfone and (▲) 4,6-DMDBT-sulfone, in function of reduction grade of V/Ap catalyst, using TBHP.

Chemical Analyses of V/Ap after TPR with different ST were tested and the results are shown on a triangular diagram (**Figure 10**). Vanadium-oxides distribution, obtained during partial reduction of V/Ap, shows a maximum in VO_2 according to a consecutive-reaction scheme where V_2O_3 is the final product, but these results show V_2O_5 is not totally reduced.

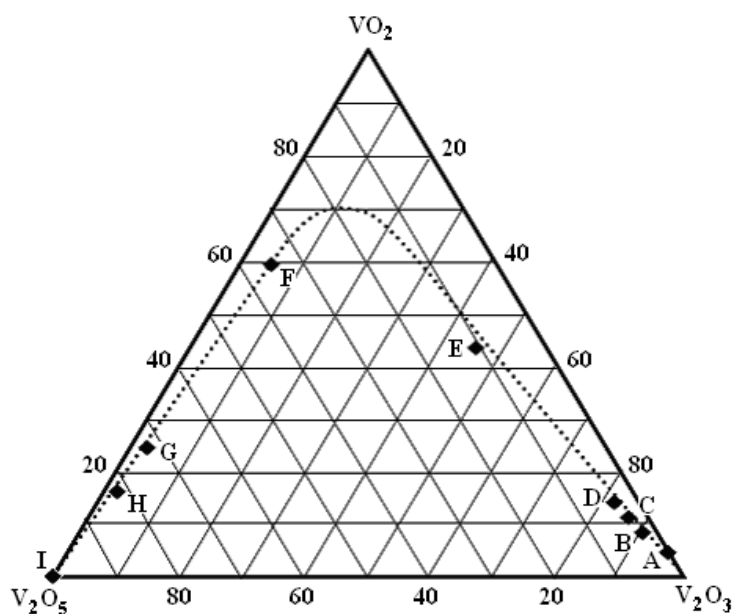


Figure 10. V-oxides distribution in V/Ap with different degree of reduction. A, B, ..., and H are the reduced catalysts (see Fig. 7) and I is the fresh catalyst.



The optimal catalyst (reduced in 12.9%) has an average-oxidation state of 4.7, which would be represented as V_3O_7 with an average-oxidation state of 4.67, V_4O_9 with an oxidation state of 4.5 or V_6O_{13} with an oxidation state of 4.33. This catalyst, with a small amount of reduced vanadium, shows an activity five times higher respect to the totally oxidized catalyst.

The ability of vanadium atoms to possess multiple stable oxidation states results in the easy conversion between oxides of different stoichiometry by oxidation or reduction and is believed to be an important factor for the oxide to function as catalyst in selective oxidation [28, 36]. This property of V oxides would be improved in order to design catalysts with better performance for ODS of fuels with ultra-low-sulfur content.

4. Conclusions

Reducibility of bimetallic and monometallic catalysts, of Mo and/or V oxides on powder or pellets of gamma-alumina, was evaluated by a redox cycle (TPR-TPO-TPR). Then, the oxidized or reduced catalysts were tested in ODS-batch cycles of a model diesel containing sulfur compounds prevailing in diesel fuel, as DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT. During ODS cycles, significant changes occur in the predominance of vanadium species ($V^{5+}/V^{4+}/V^{3+}$) in presence of different oxidant agents. Using TBHP, the vanadium-oxidation state changes creating reduced species more significantly than when H_2O_2 is used.

Results of V-oxides distribution in V-Mo/Al obtained by chemical analysis are similar to V/Al catalyst. After the first ODS cycles with TBHP, V_2O_5 was appreciably reduced to V^{3+} species, in contrast to H_2O_2 where more V_2O_5 prevails. After the second stage of ODS cycles, vanadium-oxides distribution in V-Mo/Al is comparable to V/Al, the reduced V species are modified strongly by H_2O_2 and weakly by TBHP. This V-oxides distribution in the catalysts leads to different ODS performance, which depends on the V-oxide species present on the catalyst. The difference in the oxidation state of vanadium with H_2O_2 and TBHP is related to the ability to reoxidize reduced species. Low ability to reoxidize and high ability to reduce the catalyst with TBHP is the reason of the increase in sulfones yield during ODS cycles. Although reduced species of V oxides are more active than oxidized species, it is necessary that V-oxides species on the catalysts contain a certain amount of vanadium of oxidation state lower than +5, in order to improve ODS performance. ODS



activities of V oxides on powder alumina with different reduction degrees show a maximum in sulfone yield of DBTs for the catalyst reduced up to 12.9%. This catalyst has an average-oxidation state of 4.7.

Acknowledgements

This work was supported by DGAPA-UNAM (IN102408 Project). O. Gonzalez acknowledges CONACyT for his scholarship. Technical assistance of I. Puente (SEM-EDX) and C. Salcedo (XRD) is gratefully acknowledged.

References

- [1] C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 211.
- [2] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607.
- [3] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*; McGraw-Hill: New York, 1979.
- [4] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
- [5] G. Parkinson, *Chem. Eng.* 108 (2001) 37.
- [6] S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita, *Appl. Catal. A: Gen.*322 (2007) 58-59.
- [7] H. Gomez, L. Cedeño, *International J. of Chem. Reactor Eng.* 3 (2005) A28. www.bepress.com/ijcre/vol3/A28.
- [8] T. Aida, D. Yamamoto, M. Iwata, K. Sakata, *Rev. Heteroatom Chem.* 22 (2000) 241.
- [9] S.E. Bonde, W. Gore, G.E. Dolbear, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 44 (1998) 199.
- [10] E.W. Qian, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 51 (2008) 14.
- [11] E. Ito, J.A. Rob van Veen, *Catal. Today* 116 (2006) 446.
- [12] A. Chica, A. Corma, M.E. Domine. *J. Catal.* 224 (2006) 299.
- [13] V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, *J. Catal.* 198 (2001) 179.
- [14] V.V.D.N. Prasad, K. Jeong, H. Chae, C. Kim, S. Jeong, *Catal. Comm.* 9 (2008) 1966.
- [15] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels* 14 (2000) 1232.
- [16] Y. Shiraishi, T. Hirai, *Energy & Fuels* 18 (2004) 37.
- [17] M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, *Appl. Catal. A:Gen.* 219 (2001) 267.
- [18] D. Wang, E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A:Gen.* 253 (2003) 91.
- [19] F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas, *Fuel Proc. Technol.* 42 (1995) 35.
- [20] T. Aida, D. Yamamoto, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 39 (1994) 663.
- [21] L. Cedeño, E. Hernandez, F. Pedraza, F. Murrieta, *Catal. Today* 107 (2005) 564.
- [22] L. Cedeño Caero, J. Navarro, A. Gutierrez-Alejandre, *Catal. Today* 116 (2006) 562.
- [23] L. Cedeño, H. Gómez, A. Fraustro, H. Guerra, R. Cuevas. *Catal. Today* 133 (2008) 244.
- [24] A. Ishihara, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E.W. Qian, T. Kabe, *Appl. Catal.* 279 (2005) 279.



- [25] J.T. Sampanthar, H. Xiao, J. Dou, T.Y. Nah, X. Rong, W.P. Kwan, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 85.
- [26] J.L. G-Gutiérrez, G.A. Fuentes, M.E. H-Teran, F. Murrieta, J. Navarrete, F. J Cruz, *Appl. Catal. A: Gen.* 305 (2006) 15.
- [27] O. Gonzalez-Garcia, L. Cedeño-Caero, *Catal. Today* (2009) in press.
- [28] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 3-22.
- [29] A. Bielanski, M. Najbar, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 223-261.
- [30] K. Hermann, A. Michalak, M. Witko, *Catal Today* 32 (1996) 321-327.
- [31] M. Witko, R. Tokarz-Sobieraj, *Catal. Today* 91-92 (2004) 171-176.
- [32] B. Tepper, B. Richter, A.C. Depuis, H. Kuhlenbeck, C. Hucho, P. Schilbe, M.A. Bin Yarmo, H.J. Freund, *Surface Sci.* 496 (2002) 64-72.
- [33] S. Lars, T. Andersson, S. Jaras, *J. Catal.* 64 (1980) 51.
- [34] A. Bielanski, K. Dyrek, E. Serwicka, *J. Catal.* 66 (1980) 316.
- [35] M. Niwa, Y. Murakami, *J. Catal.* 76 (1982) 9.
- [36] E.V. Kondratenko, O. Ovsiter, J. Radnik, M. Schneider, R. Kraehnert, U. Dingerdissen, *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 98.



CAPÍTULO V

Estudios complementarios y discusión final.



5. ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS Y DISCUSIÓN FINAL

En esta sección se realizará una discusión general de resultados respecto a los artículos expuestos en los capítulos III y IV. Se añadirán resultados que no fueron incluidos en los artículos pero aquí son incluidos para ampliar y dar claridad a los resultados.

Los catalizadores de óxido de vanadio (VOx) y de óxidos molibdeno fueron preparados como referencia de catalizadores desechados en hidrotratamiento pero reutilizados para ODS después de etapas de reactivación.

Al hacer ciclos batch consecutivos, existen dos tendencias; cuando se usa peróxido de hidrógeno siempre cae la actividad al paso de las reacciones consecutivas de ODS, mientras que cuando se emplea tert-butil hidroperóxido ocurre lo contrario, existe un aumento en la producción de sulfonas. El primer análisis al estudiar la manera en la que descompone cada agente oxidante nos dio la pauta a investigar el efecto que tenía la presencia de agua en el sistema. Como ya fue explicado, el agua existe desde el inicio al agregar el agente oxidante por que ambos contienen agua como disolvente, pero con el peróxido de hidrógeno además se puede tener una presencia importante en la superficie del catalizador, pues la descomposición que se hace en la superficie trae como producto agua.

En la **Figura 5.1** se presentan los termogramas (DTG) del soporte y catalizador seco y húmedo, se muestra que los catalizadores pueden tener intrínsecamente una cantidad de agua del ambiente. Si además los introducimos a una cámara saturada de humedad durante 24 horas, el porcentaje en peso que puede adsorber de agua es importante.

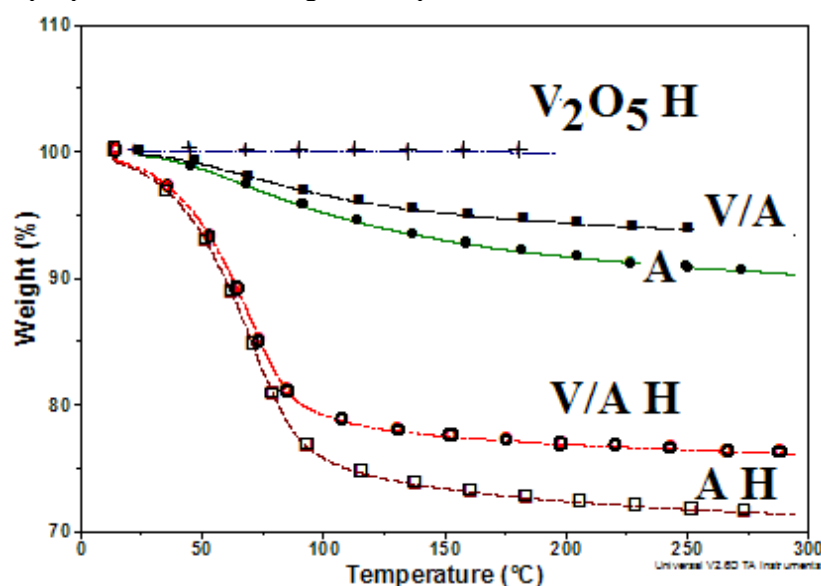


Figura 5.1. Termogramas (DTG) del soporte y catalizadores cuando están secos a 100°C y desecador (A y V/H) y del soporte, catalizador y fase activa cuando están saturados de humedad (AH, V/A H y V₂O₅ H).



Este análisis nos puede dar indicios de que el catalizador puede adsorber gran cantidad de agua dado su carácter hidrofílico. Durante la reacción es difícil saber cual es la cantidad de agua que puede adsorberse pero este experimento nos muestra que es un material altamente hidrofílico, por lo que evitar acumulaciones de agua en el sistema o dar pre-tratamientos al catalizador para eliminarla se deben de hacer, ya que fue observado que el agua afecta tanto a los sistemas cuando se emplea peróxido de hidrógeno como cuando se emplea tert-butil hidroperóxido.

Una vez analizado la parte de la desactivación debida a la presencia de agua, lo siguiente fue estudiar la razón de los ascensos en la actividad al paso de los ciclos reactivos, cuando se empleaba TBHP. Reacciones en una sola fase (actividad intrínseca) y como catalizador solo con las fases activas de V_2O_5 , V_2O_4 y V_2O_3 , resaltaban que las fases más reducidas que el pentóxido de vanadio presentaban una mayor actividad, sin importar el agente oxidante empleado. Por esa razón se decidió trabajar haciendo ciclos REDOX con un aparato común a temperatura programada de reducción (TPR), haciendo dos etapas de reducción y una etapa de oxidación (TPO) intermedia. Así se obtenían catalizadores con una distribución predominante de V_2O_3 , a los que también se les probó actividad en ODS encontrándose siempre un aumento en la actividad respecto a los catalizadores oxidados. Los patrones de TPR-TPO-TPR son como los mostrados en la sección 3 del apéndice C.

Las fases reducidas siempre mostraron una mayor actividad, estaba claro por que al emplear TBHP e iniciando en el catalizador con una fase oxidada se podían observar aumentos en la actividad al paso de los ciclos, argumentando que más y más especies reducidas estaban participando en la reacción, pero no estaba claro por que al iniciar con especies reducidas se tenía también un aumento, si en teoría la fase ya no se podía reducir más a esas condiciones. La única respuesta era que ni las fases totalmente oxidadas ni las fases totalmente reducidas eran las que podían tener una mayor actividad. El experimento en el que se obtuvieron catalizadores con diferente grado de reducción (desde V_2O_5 hasta V_2O_3) nos dio la respuesta a cuál es esa mezcla de VOx que tienen una actividad máxima. El grado de reducción se obtuvo a partir de relacionar áreas bajo la curva respecto a el área de reducción total.

En la **Tabla 5.1** se resumen los catalizadores con su respectivo grado de reducción, tal y como fueron obtenidos en la **Figura 7** del capítulo IV.



Tabla 5.1 Catalizador V/Ap con diferente temperatura de corte en TPR y % de reducción.

CATALIZADOR	Temperatura de corte (°C)	% de Reducción
A	700	100
B	550	97.1
C	520	93.9
D	495	90.9
E	460	71.2
F	430	39.3
G	380	12.9
H	330	5.3

La distribución de especies de vanadio fue determinada por análisis potenciométricos y los resultados de análisis químico fueron graficados en un diagrama ternario de V_2O_5 , V_2O_4 y V_2O_3 (Ver **Figura 10** en la página 63)¹.

En las puntas del triángulo más grande se tiene 100% de la especie que esta en el vértice, así cada línea frente a las puntas del triángulo representa 10% menos hasta llegar a la línea lateral del triángulo, la cual representa un cero% de la especie en el vértice frente de ella.

De esta manera la **Figuras 8 y 9** (páginas 63 y 64) del capítulo IV pueden representarse en un diagrama ternario tridimensional donde se ve la actividad que se obtiene para cada catalizador con diferente grado de reducción. En la **Figura 5.2** se tienen los resultados empleando peróxido de hidrógeno y en la **Figura 5.3** los resultados empleando TBHP.

¹ En la **Figura 10** (pag.63) V_2O_4 es representado como VO_2

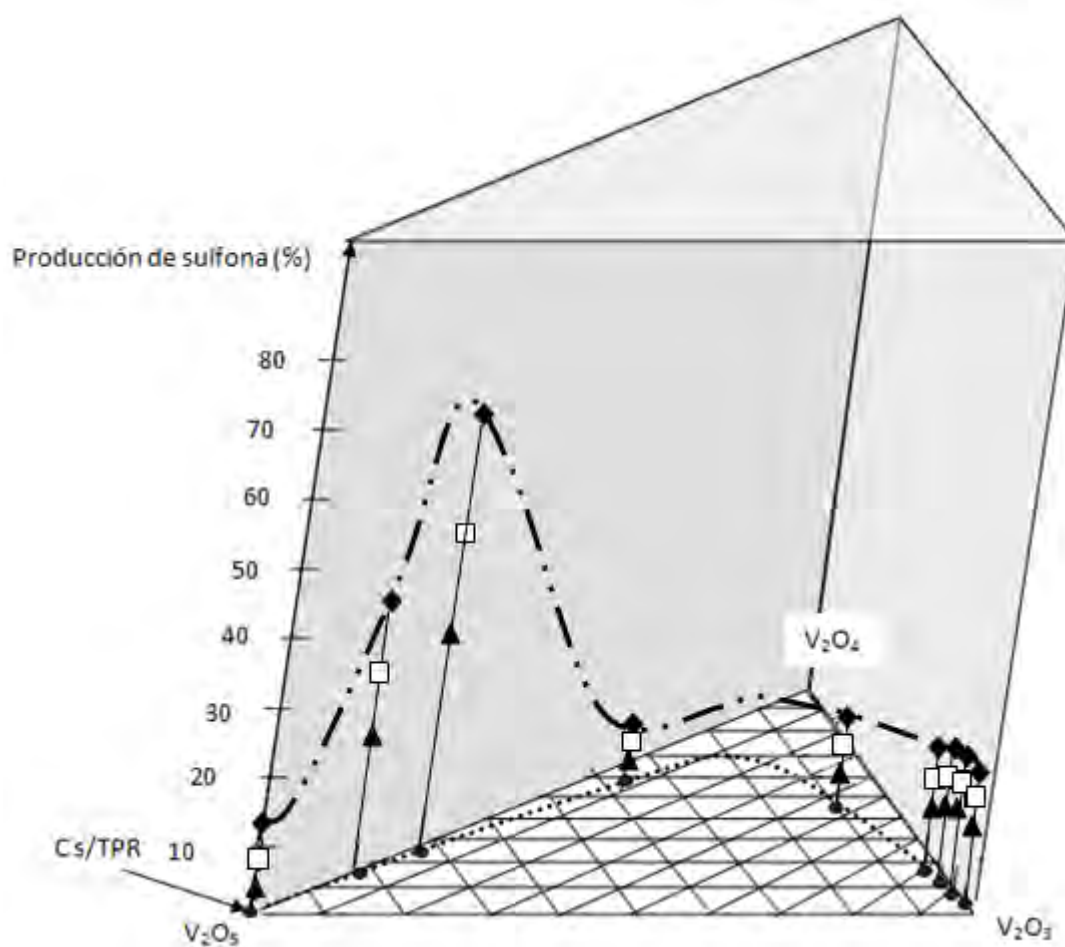


Figura 5.2. Producción de sulfona de acuerdo a la distribución VO_x utilizando catalizadores V/AP con diferente grado de reducción o sin reducción (C s/TPR) y usando H₂O₂. Producción de DBT sulfona (♦), 4-MDBT sulfona (□) y (▲) 4,6-DMDBT sulfona.

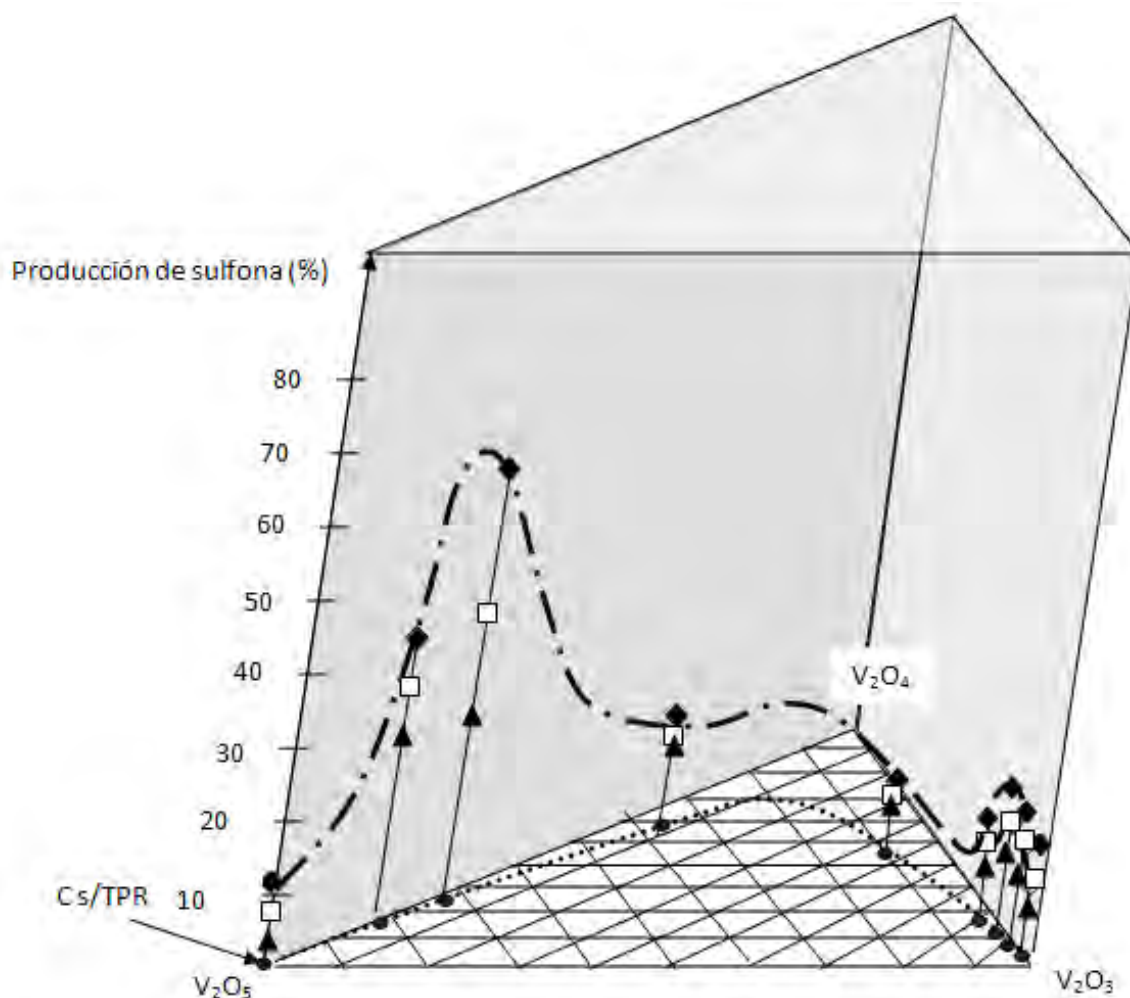


Figure 5.3. Producción de sulfona de acuerdo a la distribución VO_x utilizando catalizadores V/AP con diferente grado de reducción o sin reducción (C s/TPR) y usando TBHP. Producción de DBT-sulfona (\blacklozenge), 4-MDBT-sulfona (\square) y (\blacktriangle) 4,6-DMDBT-sulfona .

En ambos casos el mejor catalizador fue el G, que tuvo un grado de reducción del 12.9%, de acuerdo a la relación de áreas en TPR, y una distribución de $V_2O_5 = 73.6$, $V_2O_4 = 24.8$ y $V_2O_3 = 1.6\%$, de acuerdo al análisis químico.



CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Los catalizadores de vanadio y molibdeno (pellets) fueron sintetizados por impregnación en exceso de volumen, encontrando como fases finales V_2O_5 y MoO_3 .

Cuando se emplean para un sistema de ciclos consecutivos ODS, se presentan dos fenómenos dependiendo del agente oxidante usado.

- En el caso de TBHP, existe un aumento en la producción de sulfonas al paso de los ciclos reactivos, ya que por su naturaleza promueve las fases activas reducidas que son las causantes de una mayor actividad

- En el caso de H_2O_2 , existe una disminución en la producción de sulfonas al paso de los ciclos reactivos debido a que no mantiene especies reducidas y la acumulación de agua en la superficie del catalizador va siendo cada vez más inhibitoria.

El sistema independientemente del agente oxidante empleado presentará dominio de dos fenómenos: el de adsorción de agua en la superficie del catalizador (causante de inhibición) y la presencia de especies reducidas (causante de una mayor conversión). Ambos fenómenos están en competencia en todo momento para cualquier agente oxidante.

Los óxidos de vanadio presentan un máximo en la actividad ODS cuando la valencia del VO_x es de 4.7, que corresponde a un catalizador con una fase activa 12.9 % reducida. Con el análisis químico de éste catalizador se encontró que hay de $V_2O_5 = 73.6$, $V_2O_4 = 24.8$ y $V_2O_3 = 1.6$ % en peso.

Los catalizadores V-Mo sintetizados sirvieron de referencia para las bases del empleo de un catalizador de desecho en refinerías pero reactivado para ODS. Los cuales mostraron que presentan actividad para el proceso de ODS.



APÉNDICE



A

Metodología de impregnación por exceso de volumen.

A excepción de los catalizadores soportados mediante dispersión térmica o *thermal spreading*, utilizados para la tabla 2 del capítulo III, la preparación de catalizadores fue empleando la técnica de impregnación por exceso de volumen. La razón de escoger pellets en la realización de las reacciones ODS, es por que para un sistema consecutivo de reacciones batch con los pellets se puede efectuar una recuperación sin pérdida de materia. La impregnación por exceso de volumen es la metodología adecuada para soportar fases en geometrías bien definidas y sin alterarlas o destruirlas durante la síntesis del catalizador. Los pellets (Al_2O_3 100%) fueron adquiridos con una geometría particular para minimizar los problemas de transferencia de masa y dar estabilidad mecánica, pared cilíndrica con paredes internas.

Para impregnar el vanadio, en una solución 2M de ácido oxálico se agrega una cantidad conocida de metavanadato de amonio. El metavanadato de amonio (vanadio 5+ en solución acuosa es amarillo), al ser agregado a la solución de ácido oxálico ($\text{pH} < 2$) pasa a formar un complejo, pues el ácido oxálico lo reduce a V^{4+} ($(\text{NH}_4^+)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$), en este momento la solución cambia a un azul intenso, en este estudio se encontró que la temperatura adecuada para estabilizar esta solución sin tener pérdidas de materia por calentamientos o precipitaciones es de 40°C . Después de la formación de esta solución estable se agregan los pellets y tras un tiempo de maduración el complejo de vanadio se ancla a la superficie de la alúmina. En la etapa de secado se eliminan los excedentes de la solución para pasar a una etapa de calcinación a 500°C , donde se oxida al vanadio teniendo como fase final V_2O_5 . En la **Figura A1** se explican las etapas de una impregnación por exceso de volumen.

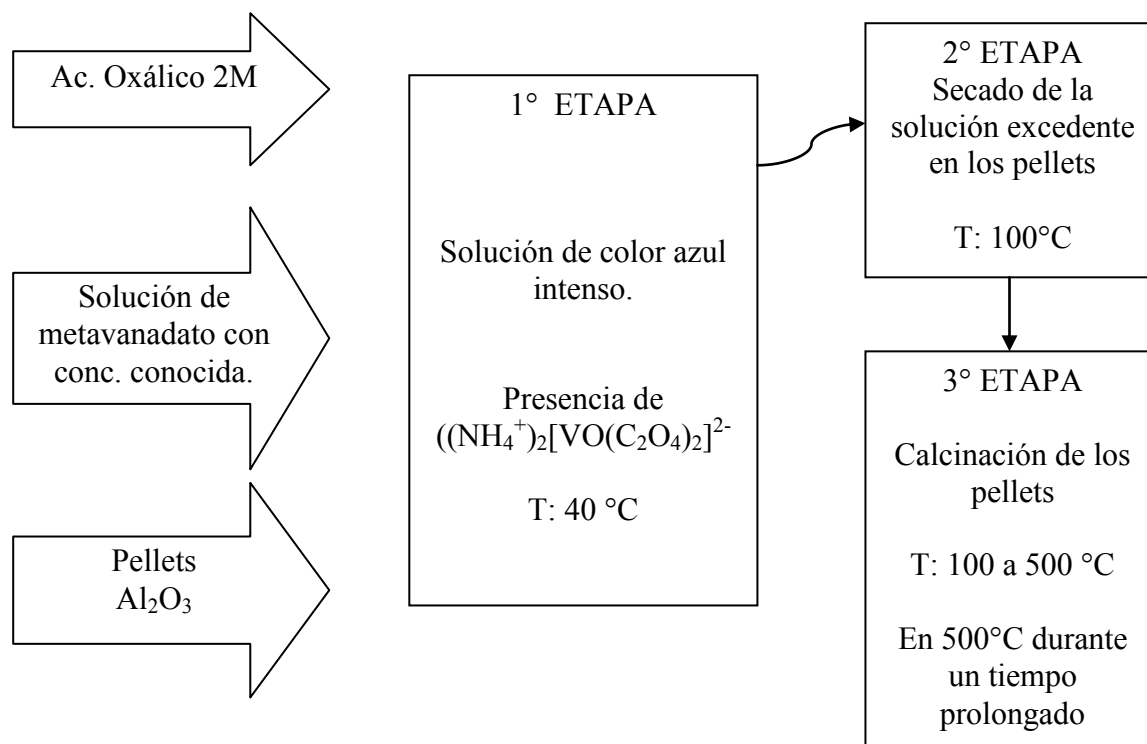


Figura A1. Esquema representativo de la impregnación por exceso de volumen.



Un análisis de solubilidad del metavanadato de amonio en la solución de ácido oxálico a 40°C permitió establecer que el límite es cuando se tienen 9 g de metavanadato por 100 ml de solución. Todas las soluciones de impregnación fueron preparadas con esta concentración.

El proceso de impregnación por exceso de volumen presenta dificultades para establecer con precisión la cantidad de vanadio que se quiere soportar en los pellets, por tal razón se realizó un experimento en el que se hicieron pastillas¹ de 1.5 cm de diámetro y un espesor semejante al espesor de las paredes de los pellets. Teniendo la solución impregnante, se colocaron 20 pastillas de alúmina divididas en dos grupos, el primer grupo de pastillas llevaría un tiempo de secado de 12 horas y de calcinación a 500°C durante 12 horas, mientras que el segundo grupo tendría el doble de horas de secado y de calcinación. Respecto a la primera etapa, en la que las pastillas están inmersas en solución, los dos grupos tendrían el mismo tiempo. Para formar una curva de impregnación, las pastillas fueron retiradas de la solución impregnante a un tiempo determinado de acuerdo a la **Tabla AT1** para cada bloque de pastillas. Este tiempo en la solución varió desde 1 segundo hasta 24 horas. En la **Figura A2** se describe este experimento.

Tabla AT1. Diferentes tiempos de impregnación.

Punto	Tiempo en solución impregnante
t0	0
t1	1 segundo
t2	10 minutos
t3	30 minutos
t4	1 hora
t5	2 horas
t6	3 horas
t7	4 horas
t8	5 horas
t9	12 horas
t10	24 horas

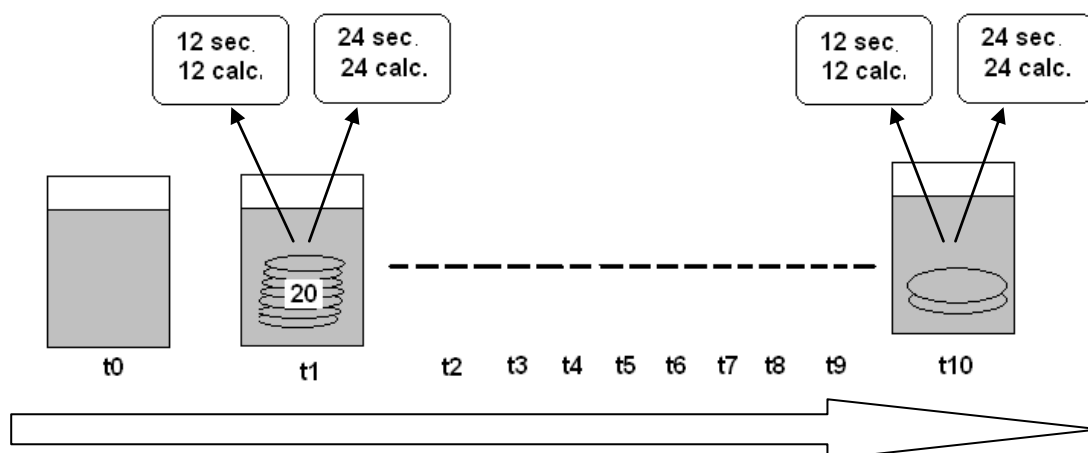


Figura A2. Esquema de impregnación de pastillas.

¹ Las pastillas recibieron una presión de 10 ton/m²



Los grupos de pastillas fueron etiquetados con tres números después de una “P”, el primer número indica el momento en el que fueron retirados de la solución de impregnación y los siguientes dos números corresponden al tiempo en que permanecieron en la etapa de secado y de calcinación. De esta manera, la pastilla etiquetada como P524 es la pastilla que permaneció 2 horas (t₅) en la solución de impregnación y tuvo 24 horas de secado y 24 horas de calcinación.

Resultados de la experimentación

Para ambos bloques de pastillas, después de la calcinación se observó una diferencia entre las coloraciones de la superficie que daba hacia el piso de la mufla y la que estaba libre (**Fig. A3**). A partir de la pastilla P412 o P424 fue más notable este suceso, además de que era de esperarse que la intensidad de color amarillo en las pastillas aumentaría de P112 o P124 a P1012 o P1024 respectivamente.

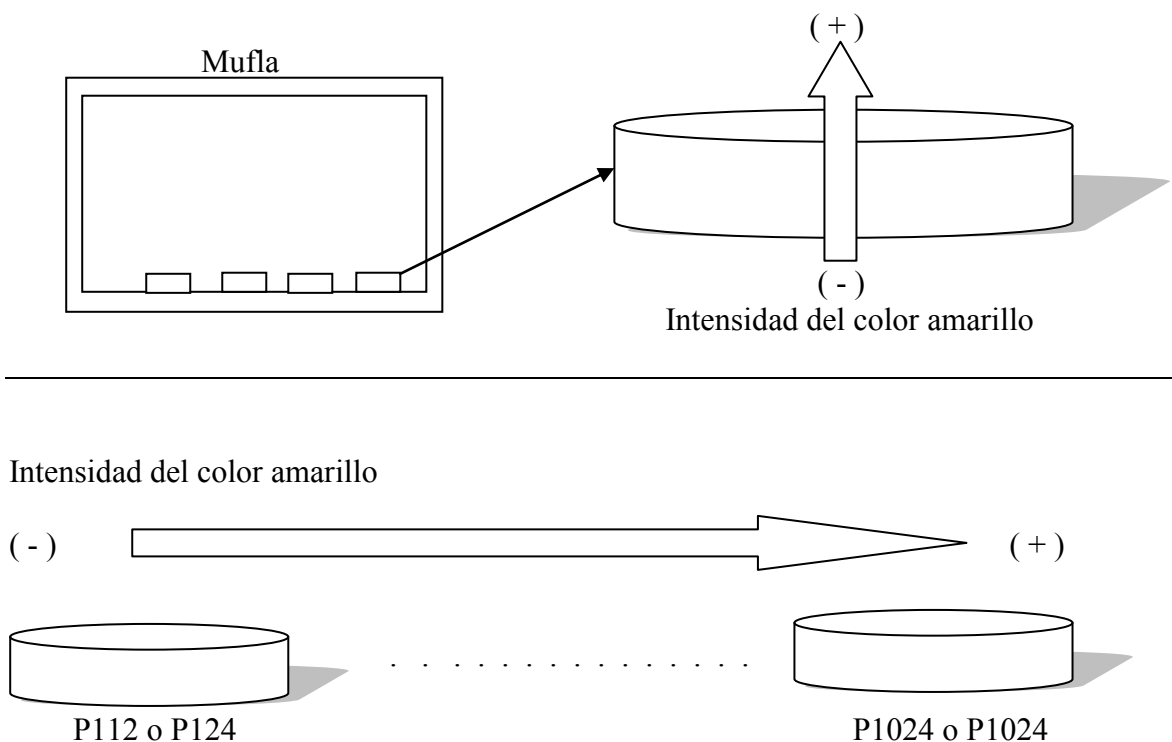


Figura A3. Intensidad de coloración después de soportar V₂O₅ en las pastillas.

Estos cambios en la coloración fueron correlacionados haciendo un análisis elemental por SEM-EDX y un análisis químico de especies (V^{3+} , V^{4+} , V^{5+}) por titulación como el explicado en el apéndice B. Los resultados de análisis químico mostraron que todas las pastillas que fueron sintetizadas bajo un proceso de secado de 24 horas y un proceso de calcinado de otras 24 horas, tenían casi el 100% de V₂O₅, presentando menos del 0.5 % de otras especies. Por su parte las pastillas que fueron sometidas a 12 horas de secado y 12 de calcinado presentaron no más de un 3% de especies reducidas, el resto fue V₂O₅. Este menos de 3% entra en la sensibilidad de la técnica de análisis químico. En conclusión,



respecto a las especies predominantes en las pastillas, prácticamente se obtiene V_2O_5 después de un tiempo prolongado de secado y calcinación, y 12 horas son suficientes para ello. La curva de impregnación después de los resultados de vanadio elemental obtenidos por SEM-EDX² son presentados en la **Figura A4**.

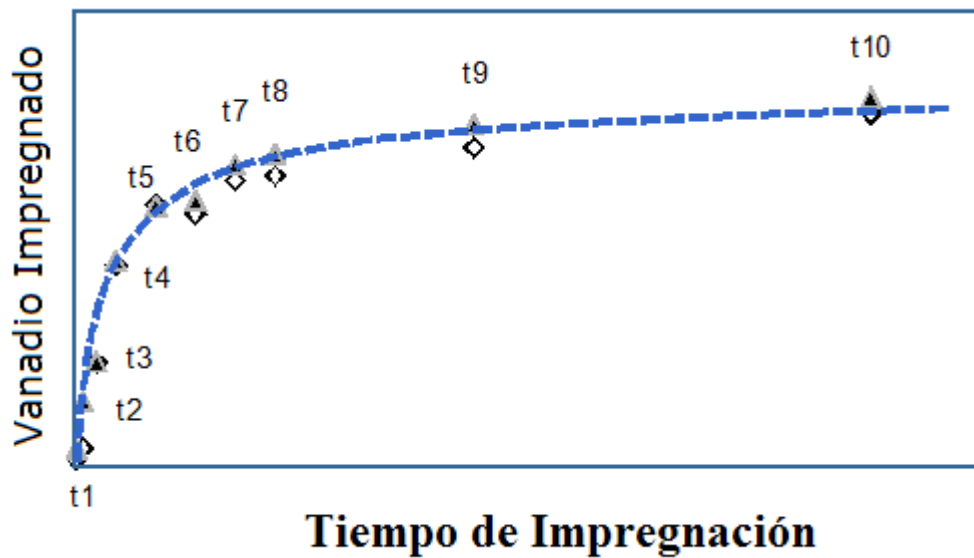


Figura A4. Curva de impregnación. Pastillas con secado/calcinación de 12 hrs (\diamond), pastillas con secado/calcinación de 24 hrs (\blacktriangle).

Con esta curva se puede ver que las diferencias entre 3 y 12 horas (t6 y t10), que las pastillas permanecen en solución impregnante, no es significativo en la carga de vanadio.

A partir de este estudio se estableció que el proceso de impregnación para los pellets sería de 4 horas en solución tras 12 de secado y 12 de calcinación³ a 500°C.

² Se tomó como resultado, un promedio aritmético entre las dos caras. Para cada cara de la pastilla se tomaron 10 lecturas.

³ La temperatura de calcinación debe estar por encima de la temperatura Tamman 370°C.



B

Determinación de especies de vanadio en los catalizadores.

Después de haber sintetizado cualquier catalizador que contenga óxidos de vanadio, ha sido reportado que tras la calcinación a 500°C, se obtiene un catalizador plenamente oxidado (V_2O_5). Sin embargo durante nuestros procesos tanto de síntesis de catalizador como durante la utilización de los mismos en reacción ODS han sido observado coloraciones ajenas a la de V_2O_5 , por lo que es necesario discernir que especies están presentes en el catalizador.

Metodología para la determinación de especies de vanadio ($V^{3+} / V^{4+} / V^{5+}$).

Partiendo de una muestra “X” sólida que contiene óxidos de vanadio, al disolver dicha muestra en ácido sulfúrico (H_2SO_4 1:1vol), se tendrán en la solución especies que se pueden valorar con permanganato de potasio y sulfato ferroso o sulfato ferroso amoniacal. Es importante que la disolución de la muestra X en el ácido sea garantizada. La preparación del ácido (1:1) es altamente exotérmica, se debe tener cuidado.

La tabla de potencial estándar de las especies participantes en la valoración se presenta en la **Figura B1**.

V^{4+}	Fe^{3+}	V^{5+}	Mn^{7+}	
VO^{2+}	Fe^{3+}	VO_2^+	MnO_4^-	
-0.359	0.771	1.00	1.51	→ E°
V^{3+}	Fe^{2+}	VO^{2+}	Mn^{2+}	
V^{3+}	Fe^{2+}	V^{4+}	Mn^{2+}	

Figura B1. Tabla de potencial estándar para las especies participantes.

El proceso para la determinación de las especies de vanadio consta de 5 etapas:

1. Disolución de sólido “X” en ácido.
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 el punto de equivalencia) con solución de Fe^{2+} para la determinación del vanadio total (V^{3+} , V^{4+} y V^{5+}).
4. Titulación directa de la solución original con solución de Fe^{2+} para la búsqueda de V^{5+} .
5. Conformación de un sistema algebraico lineal.



1.- Disolución de sólido X en ácido

Si la muestra sólida contiene al menos los óxidos de V^{3+} y V^{5+} , con el simple hecho de estar en solución se llevará 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 (**Figura B2**).

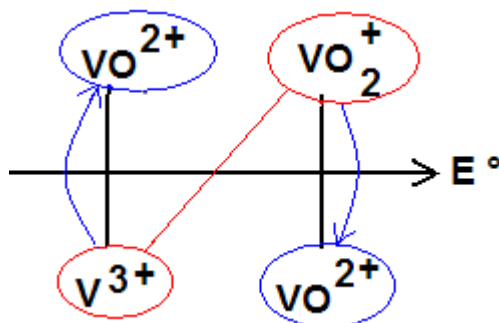


Figura B2. Reacción entre V^{3+} y V^{5+} .

Al ser disueltos los óxidos en el ácido (Solución X), 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 lenta⁴, en la solución X pueden existir las tres especies. Una vez observado que el sólido X está homogéneamente disuelto en la solución ácida (1:1) 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+} y V^{5+}) en la solución X respecto a las concentraciones iniciales en el sólido X.

2.- Titulación (T1) 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+} , concluida la presencia de V^{3+} y siguiendo agregando MnO_4^- se lleva a cabo la reacción entre el MnO_4^- y V^{4+} (2). Pero éste V^{4+} no sólo es el que existía en un inicio en la solución X, también es el que se produjo por la oxidación del V^{3+} a V^{4+} . La **Figura B3**, muestra como se lleva a cabo las reacciones.

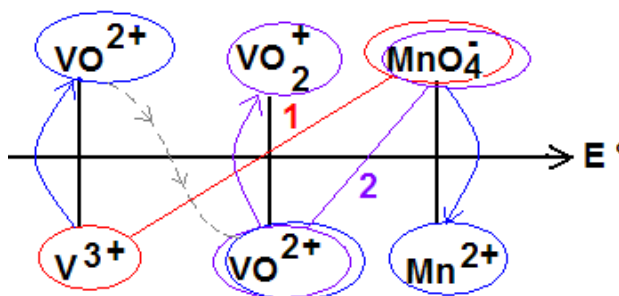


Figura B3. Titulación con permanganato de potasio para determinar V^{3+} y V^{4+} .

⁴ Experimentalmente se observó que la reacción de anfolización es cinéticamente lenta por lo que un análisis químico como el que se presenta en esta metodología, puede llevarnos a considerar que los porcentajes de óxidos de vanadio en el sólido son casi iguales a los porcentajes de las especies presentes en la solución después de la disolución del sólido en el ácido.



Con esto podemos plantear la siguiente ecuación en el punto de equivalencia, donde entre corchetes representa la cantidad en mol de cada especie.

$$5[\text{MnO}_4^-] = 2[\text{V}^{3+}] + [\text{V}^{4+}] \dots (1) \quad \rightarrow \text{V}^{3+} \text{ y } \text{V}^{4+} \text{ se han transformado en } \text{V}^{5+}$$

El 2 sale de contar el titulante gastado para llevar V^{3+} a V^{5+} pero como pasa por V^{4+} es como contar dos veces V^{3+} , aparte hay que tomar en cuenta que ya existía V^{4+} no por la oxidación de V^{3+} sino por que en la solución ya existía. El 5 es por igualdad entre cantidad en mol de titulante y la cantidad en mol de las especies existentes V^{3+} y V^{4+} .

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 X 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, ya 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 ésta etapa se debe tener solo una reacción (**Figura B4**).

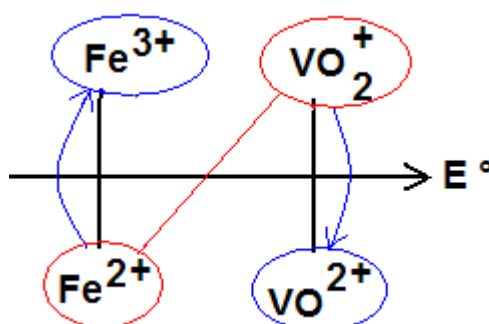


Figura B4. Reacción con Fe^{2+} para valorar V^{5+} .

Planteando la ecuación en el punto de equivalencia tenemos:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{V}^{3+}] + [\text{V}^{4+}] + [\text{V}^{5+}] \dots (2) \quad \rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = [\text{V}^{5+}]_{\text{trans}} + [\text{V}^{5+}]$$

Donde $[\text{V}^{3+}] + [\text{V}^{4+}]$ representa el $[\text{V}^{5+}]_{\text{trans}}$ que surgió en la titulación T1

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 X, para llevarse a cabo es necesario titular una alícuota de la solución X directamente, no de las soluciones empleadas en T1 o T2.

El diagrama de reacción en función de potencial es el mismo que en T2 (**Figura B4**)



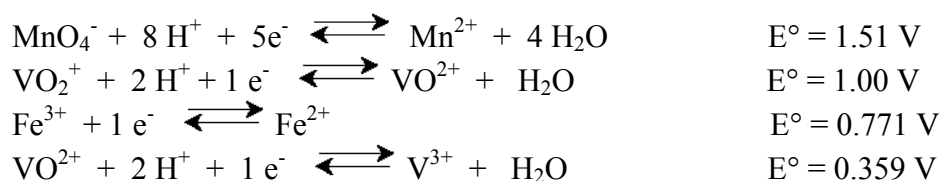
Y la ecuación que representa ésta etapa en el punto de equivalencia es:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{V}^{5+}] \quad \dots (3)$$

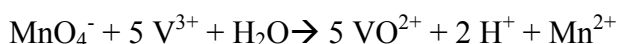
Debe quedar claro que las ecuaciones 1, 2 y 3 son igualdades en cantidad mol en el punto de equivalencia no son ecuaciones de igualdad estequiométrica

5.- Conformación de un sistema algebraico lineal.

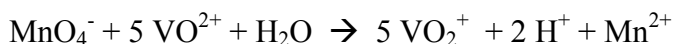
Las celdas de reducción involucradas con las especies intercambiadas son las siguientes:



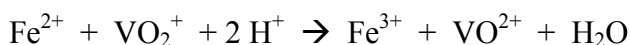
En la titulación T1 el sistema completo entre MnO_4^- y V^{3+} es:



En la titulación T2 el sistema entre MnO_4^- y V^{4+} es:



Entre V^{5+} y Fe^{2+} es:



Con esto el sistema algebraico lineal puede representarse como el sistema:

$$\begin{array}{rcl} 2[\text{V}^{3+}] + [\text{V}^{4+}] + 0 & = & 5 [\text{MnO}_4^-] \\ [\text{V}^{3+}] + [\text{V}^{4+}] + [\text{V}^{5+}] & = & [\text{Fe}^{2+}] \\ 0 + 0 + [\text{V}^{5+}] & = & [\text{Fe}^{2+}] \end{array}$$

$$\begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5(T1) \\ (T2) \\ (T3) \end{bmatrix}$$

Donde:

(T1) son los moles utilizados de MnO_4^- para un volumen promedio de permanganato gastado en la primera titulación hasta el punto de equivalencia.

(T2) son los moles utilizados de Fe^{2+} para un volumen promedio de solución de hierro gastado en la segunda titulación hasta el punto de equivalencia.



(T3) son los moles utilizados de Fe^{2+} para un volumen promedio de solución de hierro gastado en la tercer titulación hasta el punto de equivalencia.

La matriz de lado izquierdo tiene un determinante constante igual a 1 ($\text{Det sist} = 1$), sólo el determinante de la matriz de cada variable va cambiando de acuerdo a los moles empleados en cada titulación y es conformada por la sustitución del lado izquierdo en la columna correspondiente:

Para V^{3+} la matriz de variable es

$$\begin{bmatrix} 5(T1) & 1 & 0 \\ (T2) & 1 & 1 \\ (T3) & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Para V^{4+} la matriz de variable es

$$\begin{bmatrix} 2 & 5(T1) & 0 \\ 1 & (T2) & 1 \\ 0 & (T3) & 1 \end{bmatrix}$$

Para V^{5+} la matriz de variable es

$$\begin{bmatrix} 2 & 1 & 5(T1) \\ 1 & 1 & (T2) \\ 0 & 0 & (T3) \end{bmatrix}$$

De esta manera, los moles de cada especie que existen en una solución X se plantea como:

$$[V^{3+}] = \text{Det de variable } V^{3+} / \text{Det sistema}$$

$$[V^{4+}] = \text{Det de variable } V^{4+} / \text{Det sistema}$$

$$[V^{5+}] = \text{Det de variable } V^{5+} / \text{Det sistema}$$

Dado que la determinante del sistema ya se explicó que vale 1, la solución se reduce a obtener el determinante de cada variable. **Este resultado da mol presente de cada especie en la solución X (solución ácida), no la composición de la muestra X (sólido).** Pero conociendo los moles en solución ácida se puede escalar para nuestra muestra sólida, es decir conversión de moles a gramos, además de que la masa del sólido X se conoce..

Coloraciones

La titulación con permanganato va eliminando el color naranja, amarilla o verde hasta hacerla incolora (punto de equivalencia), si la concentración de óxidos de vanadio es muy baja desde un principio se verá incolora. Después del punto de equivalencia se pone rosada por exceso de permanganato. Se debe tener apoyo de medición potenciométrica para apreciar el salto de ~ 100 mV (el potencial aumenta poco a poco al aumentar concentración



de permanganato, el salto de potencial experimentalmente se observó entre 900 y 1100 mV).

Grafica ejemplo:

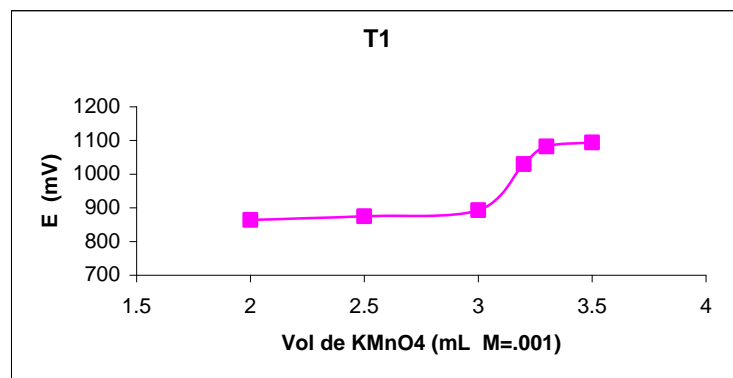


Figura B5. Representación grafica de la titulación T1

Se observa que en este caso experimental el punto de equivalencia esta aproximadamente a 3.1 mL de titulante

La segunda y tercer titulación son difíciles de apreciar visualmente por lo que las mediciones de potencial son necesarias. El potencial va descendiendo al aumentar la concentración de Fe^{2+} , el punto de equivalencia se encuentra en el descenso de más de 100 mV (experimentalmente este escalón se observó en un rango de entre 700 y 500 mV). La titulación T2 es la más sensible en esta metodología ya que se arranca exactamente en el punto de equivalencia de T1, de hacerse antes o después de tendrán errores. La solución del sistema algebraico presenta diferencias de hasta 5 puntos porcentuales por tan solo una diferencia de 0.1 mL en el punto de equivalencia, es la titulación a la que se le debe poner mayor cuidado.

Graficas ejemplo.

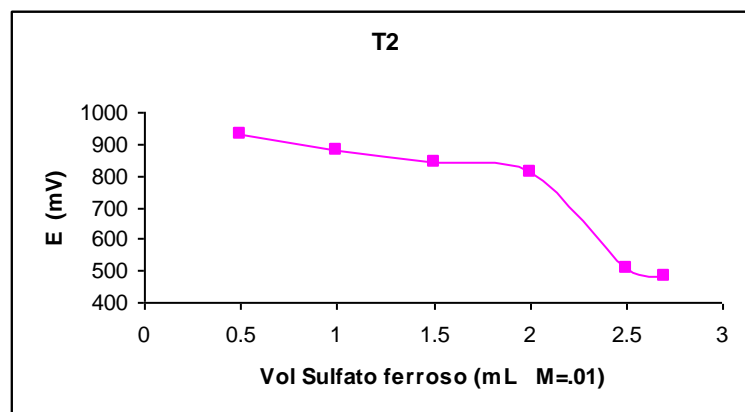


Figura B6. Representación grafica de la titulación T2

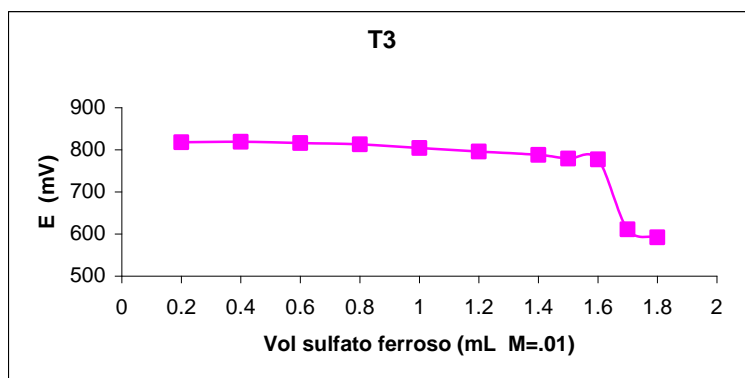


Figura B7. Representación grafica de la titulación T3

En las tres titulaciones debe esperarse un poco al ir agregando el titulante ya que el equilibrio químico puede tardar algunos minutos y cada vez más cuando se está cerca del punto de equivalencia.

La concentración de los titulantes depende del grado de error que se quiera tener, así como de que la cantidad de muestra permita apreciar el punto de equivalencia, mientras más baja sea la concentración de los titulantes menor será el error. Puede hacerse una prueba inicial con KMnO_4 0.01M y FeSO_4 0.01M y dependiendo de la facilidad con la que se presente el punto de equivalencia modificar a concentraciones mayores o menores de titulante.

EJEMPLO NÚMÉRICO

Se tiene una muestra que contiene óxidos de vanadio, se pulveriza una masa conocida y se disuelve en 100 mL de ácido sulfúrico (1:1). Cuando se esté seguro de que todo el sólido se ha disuelto se toman una alícuota de 10 mL, con esto se tienen 5 alícuotas a las que se les realizará la titulación 1 y 2 y otras 5 alícuotas a las que se les hará la titulación 3. Si es necesario las alícuotas pueden colocarse en un volumen de solución ácida (1:20) para facilitar el contacto con el potenciómetro (por ejemplo colocar la alícuota en 50 mL de solución ácida).

Después de realizar varias titulaciones y determinar un promedio los resultados fueron los siguientes:

Mol de MnO_4^- para un volumen promedio de KMnO_4 gastado en T1 = .0112 mol

Mol de Fe^{2+} para un volumen promedio de FeSO_4 gastado en T2 = .100 mol

Mol de Fe^{2+} para un volumen promedio de FeSO_4 gastado en T3 = .071 mol

Obteniendo las determinantes:

$$V^{3+} = .0270 \text{ mol} = \text{Det} \begin{bmatrix} 5(.0112) & 1 & 0 \\ (0.1) & 1 & 1 \\ (0.071) & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



$$V^{4+} = .0020 \text{ mol} = \text{Det} \begin{bmatrix} 2 & 5(.0112) & 0 \\ 1 & (0.1) & 1 \\ 0 & (0.071) & 1 \end{bmatrix}$$

$$V^{5+} = .0710 \text{ mol} = \text{Det} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 5(.0112) \\ 1 & 1 & (0.1) \\ 0 & 0 & (0.071) \end{bmatrix}$$

Estos son los resultados en la alícuota de 10 mL, multiplicando por 10 se tendrán los moles presentes en la solución X y con esto, dependiendo lo que se haya colocado de muestra sólida (se debe pesar la masa antes de disolver), se puede tener la composición de especies en dicho sólido.



C

Esquemas

1.- Sistema reactivo ODS

En la **Figura C1**, se muestra el sistema general que conforma una reacción ODS. Después de 60 minutos de reacción, se detiene la agitación para que las fases se vuelvan a separar (son inmiscibles) para poder llevar al análisis cromatográfico cada fase. Relacionando áreas bajo la curva de cada DBT sulfona en el cromatograma respecto al área patrón original del DBT en el diesel se obtiene una conversión o % de producción.

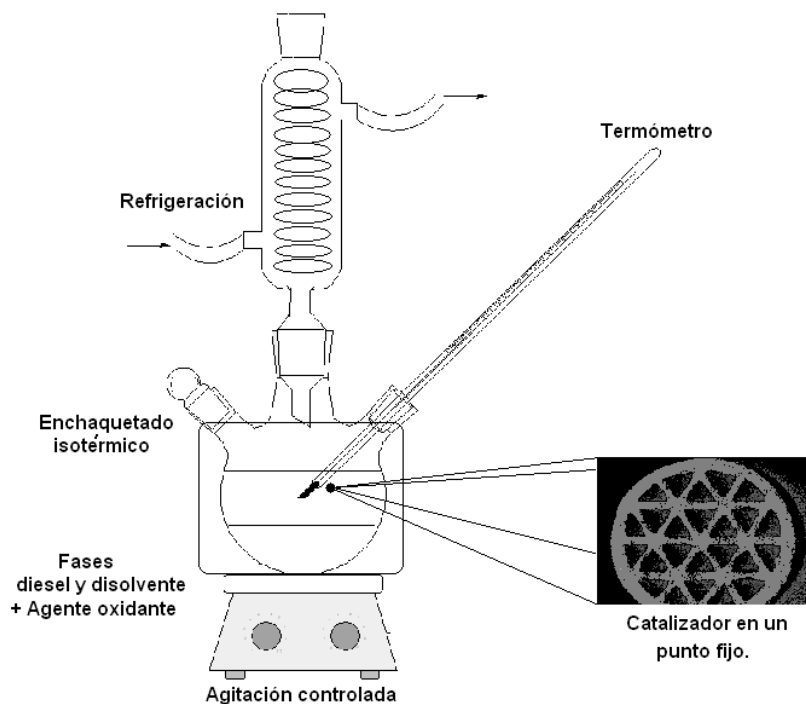
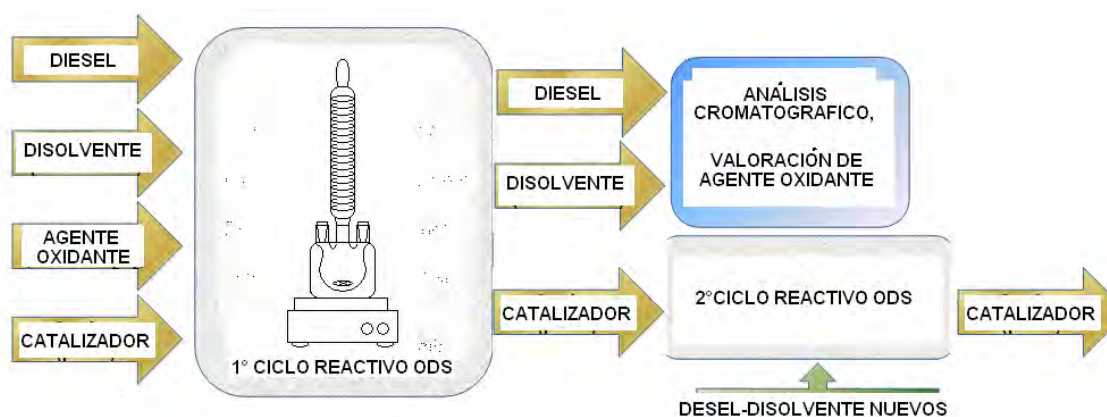


Figura C1. Sistema de reacción ODS.

2. Ciclos reactivos ODS.

En caso de ciclos consecutivos, lo que se recupera es el catalizador y nuevas soluciones de diesel y disolvente son colocadas en el reactor para nuevas reacciones ODS. En la **Figura C2**, se explica esto.



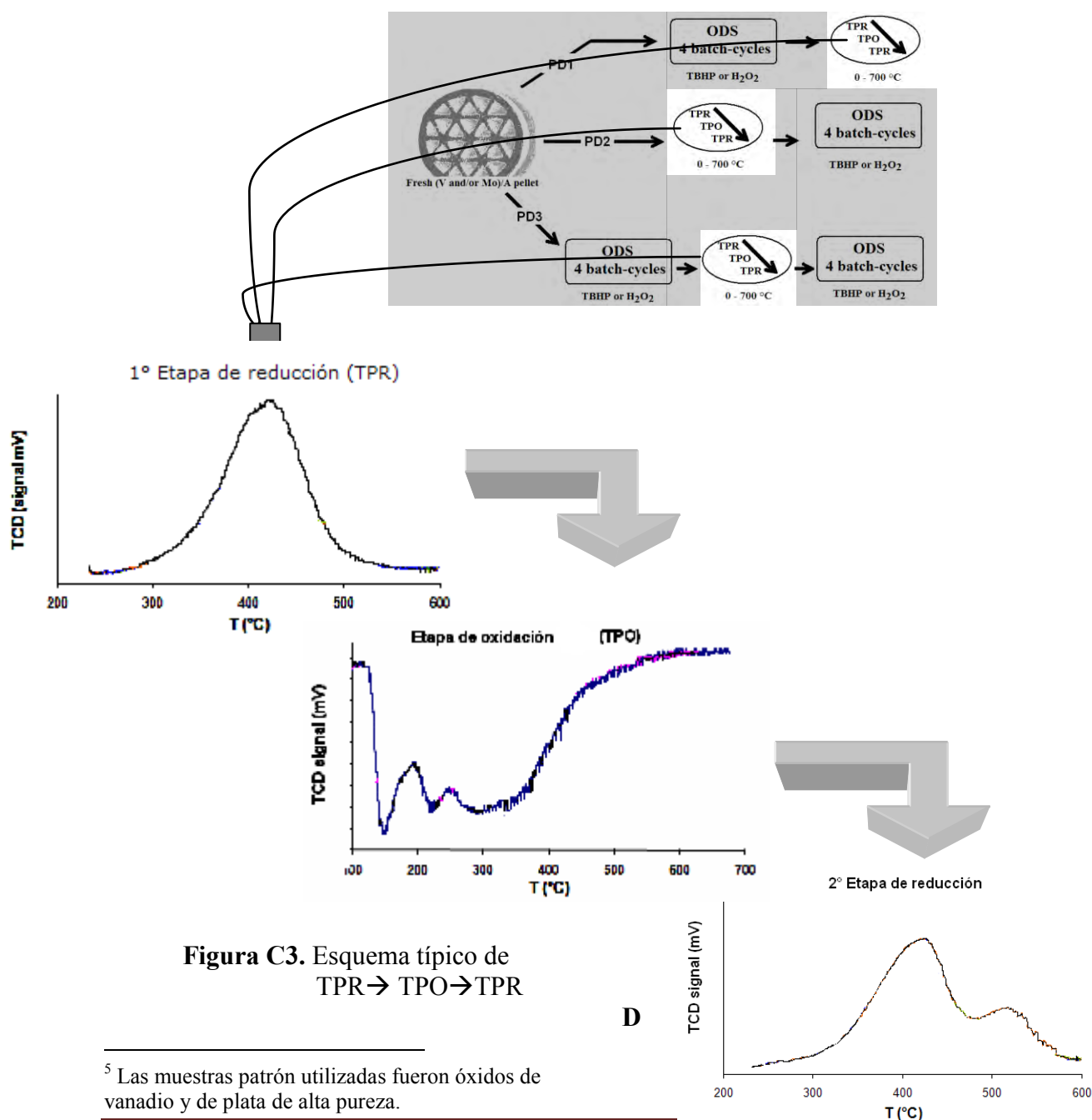
FiguraC2. Esquema de desarrollo de ciclos consecutivos ODS, (Solo se muestran 2 ciclos).



3. Ciclos REDOX

Cuando se refiere a ciclos redox en este trabajo, a menos que se diga lo contrario, es a las etapas de reducción-oxidación-reducción realizadas en un aparato típico de reducción a temperatura programada (TPR).

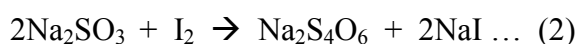
Los ciclos redox fueron hechos antes o después de los ciclos consecutivos ODS reacción redox como esta explicado en la **Figura 1** del Capítulo IV. Por medio de una diferencia de áreas entre muestras patrón⁵, se puede hacer también un estudio cuantitativo de los porcentajes de fase oxidada o fase reducida, las áreas son proporcionales al consumo de hidrógeno (en una etapa de reducción) y al consumo de oxígeno (en una etapa de oxidación). En la **Figura C3** se muestran graficas típicas cuando se hizo este estudio.





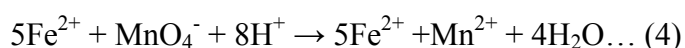
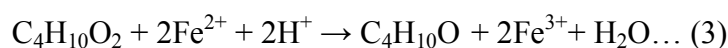
D. Valoración del agente oxidante (H₂O₂ y TBHP)

La valoración del peróxido de hidrógeno se llevo a cabo con tiosulfato de sodio, por valoración indirecta al formar yodo, las reacciones involucradas son las siguientes:



Conociendo la cantidad de tiosulfato de sodio involucrada en la segunda reacción se obtiene la cantidad de yodo presente, mismo yodo que fue formado por el peróxido presente (primer reacción).

En el caso del tert-butyl hidroperóxido, éste es agregado a una solución conocida de Fe²⁺, después de oxidarse el Fe²⁺, la solución (después de reacción 3) es titulada con permanganato de potasio. Las reacciones involucradas son:



Así, conociendo la cantidad de MnO₄⁻ se puede conocer el TBHP de manera indirecta y con esto tener un perfil de concentraciones de la cantidad presente de agente oxidante dentro del reactor.