



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

**DESULFURIZACION OXIDATIVA DE
DIBENZOTIOFENOS EN UN CATALIZADOR
COMERCIAL DE NiMo / ALUMINA MODIFICADO
CON VANADIO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA, AREA DE PROCESOS:

CATALISIS E INGENIERIA DE REACCIONES

P R E S E N T A :

I.Q. CARLOS ANDRES ZAMBRANO PINTO

TUTOR:

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Hernández Luna Martín Guillermo.

Secretario: Dr. Roquero Tejada Pedro.

Vocal: Dr. Herrera Najera Rafael.

1^{er} Suplente: Dr. Zanella Specia Rodolfo.

2^{do} Suplente: Dr. Cedeño Caero Luis

Lugar o lugares en donde se realizó la tesis:

UNICAT-UNAM (Unidad de Investigación en Catálisis, UNAM)

TUTOR DE TESIS:

DR. LUIS CEDEÑO CAERO

FIRMA



A mi esposa Diana, quien no solo con su amor y cariño, sino también con su paciencia, apoyo y respeto ha hecho posible muchas cosas, entre ellas la realización de esta tesis.

A mis padres, Martha y Jorge, quienes me dieron el apoyo y todo lo necesario en el transcurso de mi vida para convertirme no solo en el profesional, sino en la persona que soy hoy en día.

A mis hermanos María Camila y Oscar, quienes con su forma de afrontar la vida me han dado muchas enseñanzas.

A mis abuelos, quienes decidieron desde el cielo acompañarme en esta etapa de mi vida

Y finalmente quiero dedicar este trabajo a Dios, porque a pesar de ser un hombre de ciencia y aunque no lo puedo explicar, confío plenamente en él, en su compañía, y en su sabiduría para hacer las cosas.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mis agradecimientos al Dr. Luis Cedeño Caero, quien no solo con su tutoría y orientaciones, sino también con su colaboración y amistad hicieron posible la elaboración de la presente tesis de Investigación.

Igualmente quiero expresar mis agradecimientos a DGPA Proyecto IN102408 por el apoyo financiero brindado para la realización de esta investigación.

Así mismo agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), cuya beca de estudios y sustento fue de gran ayuda durante todos mis estudios de maestría.

Un agradecimiento especial a la Dra. Perla Castillo, quien con sus conocimientos y orientaciones permitieron en varias ocasiones la interpretación de diferentes resultados del presente trabajo.

Finalmente quiero agradecer mis compañeros de UNICAT, quienes con su compañerismo y amistad hicieron muy agradable toda mi estancia en este Grupo de Investigación.





TABLA DE CONTENIDO	
RESUMEN	7
JUSTIFICACION	8
1. ANTECEDENTES	10
1.1. El azufre en los combustibles y su impacto en el medio ambiente.	11
1.1.1. Los compuestos de azufre en los combustibles derivados del petróleo.	11
1.1.2. Los compuestos de azufre emitidos al medio ambiente por combustión de combustibles derivados del petróleo.	12
1.1.3. El impacto derivado de la presencia de SO ₂ y H ₂ SO ₄ en el medio ambiente.	13
1.2. La normatividad actual y futura sobre el contenido de azufre en combustibles para transporte.	14
1.2.1. Gasolina: La normatividad en Estados Unidos.	14
1.2.2. Gasolina: La normatividad Europea.	15
1.2.3. Gasolina: El panorama en México.	16
1.2.4. Gasolina: El panorama mundial.	17
1.2.5. Diesel: La normatividad en Estados Unidos.	18
1.2.6. Diesel: La normatividad Europea.	18
1.2.7. Diesel: El panorama en México.	19
1.2.8. Diesel: El panorama mundial.	20
1.3. Los métodos de desulfurización actuales.	21
1.3.1. Los procesos físicos.	21
1.3.1.1. Los procesos de desulfurización por extracción con solvente.	21
1.3.1.2. Los procesos de desulfurización por adsorción.	22
1.3.2. Los procesos químicos.	23
1.3.2.1. El proceso de hidrodeshulfurización.	23
1.3.2.2. El proceso de desulfurización por alquilación.	24
1.3.2.3. Los procesos de biodesulfurización.	26
1.3.3. Los procesos fisicoquímicos.	26
1.3.3.1. Desulfurización por destilación catalítica.	27
1.3.3.2. Desulfurización por adsorción reactiva.	28
1.3.3.3. Desulfurización por oxidación-extracción.	29
1.3.3.4. Desulfurización por precipitación.	30
1.4. Desulfurización por oxidación-extracción de compuestos organoazufrados.	30
1.4.1. Reacción de oxidación de compuestos organoazufrados.	30
1.4.2. La reactividad en reacciones ODS.	31
1.4.3. Catálisis homogénea en reacciones ODS.	32
1.4.4. Catálisis heterogénea en reacciones ODS.	33
1.4.5. La extracción por solvente asociada a las reacciones ODS.	34
1.5. El vanadio como catalizador en reacciones de oxidación.	34



TABLA DE CONTENIDO

2.	OBJETIVOS	36
3.	CONSIDERACIONES Y RESTRICCIONES	37
4.	CATALIZADORES EMPLEADOS EN EL TRABAJO	39
5.	MEDIOS DE REACCION, DETERMINACION Y CARACTERIZACION	41
5.1.	Medio de reacción.	41
5.2.	Técnicas de caracterización.	42
5.3.	Métodos de determinación.	42
6.	RESULTADOS Y DISCUSION	43
6.1.	Reacción ODS sin la presencia de catalizador.	44
6.2.	Reacción ODS empleando catalizador C-20.	46
6.2.1.	Caracterización catalizador C-20.	46
6.2.1.1.	Microscopía de barrido electrónico (SEM).	46
6.2.1.2.	Difracción de rayos X.	47
6.2.1.3.	Reducción a temperatura programada (TPR).	48
6.2.2.	Desempeño del catalizador C-20 en reacción ODS.	49
6.3.	Reacción ODS empleando catalizadores C-20 impregnados con vanadio.	51
6.3.1.	Efecto de la etapa de impregnación en el contenido de molibdeno en catalizadores C-20 impregnados con vanadio (catalizador C-20-OX).	52
6.3.1.1.	Microscopía de barrido electrónico (SEM).	52
6.3.1.2.	Reducción a temperatura programada (TPR).	53
6.3.2.	Reacción ODS empleando catalizadores C-20 con presencia de especies no cristalinas de vanadio (catalizadores C-20-21%V*).	54
6.3.2.1.	Caracterización de catalizadores C-20-21%V*.	54
6.3.2.1.1.	Microscopía de barrido electrónico (SEM).	54
6.3.2.1.2.	Difracción de rayos X.	55
6.3.2.1.3.	Reducción a temperatura programada.	56
6.3.2.2.	Desempeño de los catalizadores C-20-21%V* en reacción ODS.	57
6.3.3.	Reacción ODS empleando catalizadores C-20 con presencia de especies cristalinas de vanadio (catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V, C-20-39%V).	60
6.3.3.1.	Caracterización catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V, C-20-39%V.	60
6.3.3.1.1.	Microscopía de barrido electrónico (SEM).	60
6.3.3.1.2.	Difracción de rayos X.	62
6.3.3.1.3.	Reducción a temperatura programada.	66
6.3.3.2.	Desempeño de los catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V y C-20-39%V en reacción ODS.	69
6.3.3.2.1.	Desempeño de acuerdo a su estado de oxidación.	69
6.3.3.2.2.	Desempeño de acuerdo a la carga nominal de vanadio.	75



TABLA DE CONTENIDO

6.3.4.	Reacción ODS empleando catalizadores C-20 con presencia de especies de vanadio (cristalinas y no cristalinas) parcialmente reducidas.	80
6.3.4.1.	Reacción ODS empleando catalizador C-20 con presencia de especies no cristalinas de vanadio parcialmente reducidas.	80
6.3.4.2.	Reacción ODS empleando catalizador C-20 con presencia de especies cristalinas de vanadio parcialmente reducidas.	82
6.3.5.	Lixiviación de metales en catalizadores C-20 impregnados con vanadio.	86
6.3.6.	Variación del estado de oxidación de metales en catalizadores C-20 impregnados con vanadio durante reacciones ODS.	89
6.3.7.	Comparación de catalizadores C-20 impregnados con vanadio (con y sin especies cristalinas) con mejor desempeño en reacciones ODS.	91
CONCLUSIONES		94
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		96
ANEXO 1. TABLAS DE RESULTADOS		99
ANEXO 2. PREPARACION DE CATALIZADORES POR EL METODO DE IMPREGNACION POR EXCESO DE VOLUMEN CON EVAPORACIÓN DE LA SOLUCION DE IMPREGNACION		103
ANEXO 3. DETERMINACION DE CONTENIDO DE H₂O₂ POR YODOMETRIA		105



INDICE DE TABLAS

INDICE DE TABLAS

TABLA 1.1. COMPUESTOS DE AZUFRE MÁS COMUNES EN LOS DIFERENTES CORTES DE DESTILACIÓN DE CRUDO	11
TABLA 1.2. CONTENIDOS TOTALES DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES DERIVADOS DEL PETRÓLEO UTILIZADOS EN TRANSPORTE.	12
TABLA 4.1. LISTADO DE CATALIZADORES EMPLEADOS EN DIFERENTES ETAPAS DEL TRABAJO.	39
TABLA 6.1. RELACIÓN A_i/A_T EN CROMATOGRAFÍA PARA SULFONAS EN REACCIÓN ODS SIN LA PRESENCIA DE CATALIZADOR.	45
TABLA 6.2. CONTENIDO ELEMENTAL (MICROSCOPIA SEM) CATALIZADOR C-20.	47
TABLA 6.3. CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS EN REACCIÓN ODS EMPLEANDO CATALIZADOR C-20.	49
TABLA 6.4. CONTENIDO ELEMENTAL (MICROSCOPIA SEM) CATALIZADOR C-20-OX.	52
TABLA 6.5. CARACTERÍSTICAS PICO DE REDUCCIÓN 1 TPR CATALIZADORES C-20 Y C-20-OX.	54
TABLA 6.6. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) CATALIZADORES C-20-21%V*.	57
TABLA 6.7. CONTENIDO ELEMENTAL (MICROSCOPIA SEM) CATALIZADORES C-20, C-20-19%V, C-20-29%V, C-20-39%V.	61
TABLA 6.8. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) CATALIZADORES C-20-19%V.	66
TABLA 6.9. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) CATALIZADORES C-20-29%V.	66
TABLA 6.10. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) CATALIZADORES C-20-39%V.	67
TABLA 6.11. CONTENIDO DE VANADIO EN CATALIZADORES OXIDADOS SEGÚN RESULTADOS DE TPR.	68
TABLA 6.12. DESCOMPOSICIÓN DE OXIDANTE (EN MOLES DE H_2O_2) EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-19%V, C-20-29%V Y C-20-39%V.	73
TABLA 6.13. REDUCCIÓN PARCIAL CATALIZADOR C-20-21%V*O PARA OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR C-20-21%V*RP1.	81
TABLA 6.14. REDUCCIÓN PARCIAL CATALIZADORES C-20-19%VO, C-20-29%VO Y C-20-39%VO PARA OBTENCIÓN DE LOS CATALIZADORES C-20-19%VRP1, C-20-29%VRP1 Y C-20-39%VRP1.	83
TABLA 6.15. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO DE CATALIZADORES EMPLEADOS EN REACCIONES ODS Y COMPARACIÓN CON LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES SIN UTILIZACIÓN.	87
TABLA 6.16. RESULTADOS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) CATALIZADORES GASTADOS EMPLEADOS EN REACCIONES ODS.	89
TABLA A1-1. CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS EN REACCIONES ODS SIN CATALIZADOR Y CON CATALIZADOR C-20.	99
TABLA A1-2. CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-21%V*.	99
TABLA A1-3. CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-19%V.	100
TABLA A1-4. CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-29%V.	100
TABLA A1-5. CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-39%V.	101
TABLA A1-6. CONTENIDO DE AGENTE OXIDANTE REACCIONES ODS SIN CATALIZADOR, EMPLEANDO CATALIZADOR C-20 Y CATALIZADORES C-20-21%V* Y C-20-19%V.	101
TABLA A1-7. CONTENIDO DE AGENTE OXIDANTE REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-29%V Y C-20-39%V.	102
TABLA A2-1. CANTIDADES DE CATALIZADOR C-20, $H_2C_2O_4$ Y NH_4VO_3 EMPLEADOS EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES C-20-21%V*, C-20-19%V, C-20-29%V Y C-20-39%V.	104



INDICE DE FIGURAS

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1. CRONOGRAMA DE IMPLEMENTACIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE CONTENIDO DE AZUFRE EN GASOLINAS EN ESTADOS UNIDOS.	15
FIGURA 1.2. CRONOGRAMA DE IMPLEMENTACIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE CONTENIDO DE AZUFRE EN GASOLINAS EN EUROPA.	16
FIGURA 1.3. CRONOGRAMA DE IMPLEMENTACIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE CONTENIDO DE AZUFRE EN GASOLINAS EN MÉXICO SEGÚN LA NORMA 086.	17
FIGURA 1.4. CONTENIDO DE AZUFRE EN LAS GASOLINAS: PANORAMA MUNDIAL AÑO 2000.	17
FIGURA 1.5. CRONOGRAMA DE IMPLEMENTACIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE CONTENIDO DE AZUFRE EN DIESEL EN ESTADOS UNIDOS.	18
FIGURA 1.6. CRONOGRAMA DE IMPLEMENTACIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE CONTENIDO DE AZUFRE EN DIESEL EN EUROPA.	19
FIGURA 1.7. CRONOGRAMA DE IMPLEMENTACIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE CONTENIDO DE AZUFRE EN DIESEL SEGÚN LA NORMA 086.	20
FIGURA 1.8. CONTENIDO DE AZUFRE (PPM) EN LAS GASOLINAS: PANORAMA MUNDIAL AÑO 2000.	20
FIGURA 1.9. REACTIVIDAD DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS EN REACCIÓN HDS.	25
FIGURA 1.10. REACCIÓN DE ADSORCIÓN PROCESO S ZORB.	28
FIGURA 1.11. REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE 4,6-DMDBT PARA OBTENCIÓN DE 4,6-DMDBT SULFONA.	29
FIGURA 1.12. MECANISMO DE REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE DIBENZOTIOFENO EMPLEANDO H ₂ O ₂ COMO AGENTE OXIDANTE.	31
FIGURA 1.13. MECANISMO DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA EN LA OXIDACIÓN DE DIBENZOTIOFENO CON PEROXIÁCIDO.	32
FIGURA 1.14. HIPOTÉTICO MECANISMO DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA POR FORMACIÓN DE UN PEROXOMETAL EN REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE DIBENZOTIOFENO EMPLEANDO COMO AGENTE OXIDANTE TERBUTIL HIPOCLORITO (<i>SHELDON 1980</i>).	33
FIGURA 5.1. DISPOSITIVO DE REACCIÓN.	41
FIGURA 6.1. CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS EN REACCIÓN ODS SIN LA PRESENCIA DE CATALIZADOR.	44
FIGURA 6.2. CONTENIDO DE H ₂ O ₂ EN REACCIÓN ODS SIN LA PRESENCIA DE CATALIZADOR.	46
FIGURA 6.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X CATALIZADOR C-20.	47
FIGURA 6.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CATALIZADOR C-20 (0.27 G DE CATALIZADOR).	48
FIGURA 6.5. COMPARACIÓN CONVERSIÓN COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS EN REACCIÓN ODS EMPLEANDO CATALIZADOR C-20 Y SIN CATALIZADOR.	50
FIGURA 6.6. COMPARACIÓN RELACIÓN A _i /A _T EN CROMATOGRAFÍA PARA SULFONAS EN REACCIÓN ODS EMPLEANDO CATALIZADOR C-20 Y SIN CATALIZADOR.	50
FIGURA 6.7. COMPARACIÓN CONTENIDO DE H ₂ O ₂ EN REACCIÓN ODS EMPLEANDO CATALIZADOR C-20 Y SIN CATALIZADOR.	51
FIGURA 6.8. COMPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE CATALIZADORES C-20 Y C-20-OX.	52
FIGURA 6.9. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) CATALIZADORES C-20 Y C-20-OX.	54
FIGURA 6.10. COMPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE CATALIZADORES C-20 Y C-20-21%V*.	55
FIGURA 6.11. DIFRACCIÓN DE RAYOS X CATALIZADORES C-20 Y C-20-21%V*.	56
FIGURA 6.12. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CATALIZADORES C-20-21%V*.	57
FIGURA 6.13. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-21%V*.	58
FIGURA 6.14. DIFRACCIÓN DE RAYOS X CATALIZADORES C-20-19%V.	63
FIGURA 6.15. DIFRACCIÓN DE RAYOS X CATALIZADORES C-20-29%V.	64



INDICE DE FIGURAS

FIGURA 6.16. DIFRACCIÓN DE RAYOS X CATALIZADORES C-20-39%V.	65
FIGURA 6.17. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CATALIZADORES C-20-19%V.	66
FIGURA 6.18. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CATALIZADORES C-20-29%V.	66
FIGURA 6.19. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CATALIZADORES C-20-39%V.	67
FIGURA 6.20. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-19%V.	69
FIGURA 6.21. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-29%V.	70
FIGURA 6.22. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-39%V.	72
FIGURA 6.23. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES CALCINADOS.	75
FIGURA 6.24. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES OXIDADOS.	76
FIGURA 6.25. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES REDUCIDOS.	77
FIGURA 6.26. REDUCCIÓN PARCIAL CATALIZADOR C-20-21%V*O PARA OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR C-20-21%V*RP1.	81
FIGURA 6.27. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-21%V*.	81
FIGURA 6.28. REDUCCIÓN PARCIAL DE LOS CATALIZADORES C-20-19%VO, C-20-29%VO Y C-20-39%VO PARA OBTENCIÓN DE LOS CATALIZADORES C-20-19%VRP1, C-20-29%VRP1 Y C-20-39%VRP1.	82
FIGURA 6.29. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-19%V.	84
FIGURA 6.30. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-29%V.	85
FIGURA 6.31. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DEL CONTENIDO DE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EN REACCIONES ODS EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-39%V.	86
FIGURA 6.32. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) CATALIZADORES C-20 IMPREGNADOS CON VANADIO POSTERIOR A SU UTILIZACIÓN EN REACCIONES ODS.	90
FIGURA 6.33. VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS Y DE CONTENIDO DE AGENTE OXIDANTE CON EL TIEMPO DE REACCIÓN EMPLEANDO CATALIZADORES C-20-21%V*O Y C-20-29%VR.	92
FIGURA A2-1. PROCEDIMIENTO DE FORMACIÓN Y ANCLAJE DE ÓXIDOS DE VANADIO DURANTE LA CALCINACIÓN EN EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN POR EXCESO DE VOLUMEN DE SOLUCIÓN DE NH_4VO_3 CON $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.	104



RESUMEN

RESUMEN

La toma de conciencia actual por parte de la sociedad sobre la importancia del medio ambiente, ha llevado a que paulatinamente las normas que regulan los contenidos de contaminantes (entre ellos el azufre) sean más estrictos. En el caso particular del diesel, la obtención de ULSD (azufre de ultra bajo contenido de azufre) por medio del proceso de hidrodesulfurización implica una configuración de proceso con condiciones extremas de presión y temperatura; es por ello que se han explorado nuevos procesos para la desulfurización de gasóleos (principales constituyentes del diesel). Una de estas tecnologías es la desulfurización oxidativa. Es por ello que el presente trabajo estudió el desempeño de catalizadores comerciales de NiMo / Alúmina impregnados con vanadio en la reacción de oxidación de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT empleando como agente oxidante H_2O_2 .

De manera general, los resultados demostraron como óxidos de vanadio y molibdeno presentan capacidad catalítica para la reacción en cuestión. En el caso particular del vanadio, dos aspectos importantes mostraron tener impacto en el desempeño del catalizador: su estado de agregación y su estado de oxidación. Las especies amorfas no cristalinas de óxidos de vanadio presentaron actividad catalítica, con la ventaja de no producir una descomposición excesiva del oxidante; en este estado de agregación, las especies oxidadas de vanadio mostraron un mejor comportamiento que las especies reducidas. Las especies cristalinas de vanadio también presentaron actividad, con la desventaja de producir una descomposición excesiva del oxidante, la cual se encontró que aumentaba a medida que la carga de vanadio se hacía mayor; en este estado de agregación, las especies reducidas mostraron mejor actividad que las especies oxidadas, pudiendo estar este comportamiento relacionado no solo con la forma en la cual interactúa el vanadio con el oxidante sino también con el tipo de productos de descomposición del oxidante, los cuales son diferentes dependiendo del estado de oxidación del metal y los cuales se cree pueden afectar el desempeño del mismo.

Los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores gastados evidenciaron modificaciones en los estados de oxidación de los metales presentes en los mismos durante el transcurso de las reacciones ODS, indicando esto que al emplear catalizadores con bajos estados de oxidación, se presenta una oxidación de los metales por parte del agente oxidante.



JUSTIFICACION

JUSTIFICACION

La movilidad de recursos, bienes y servicios, es una de las actividades primordiales en los tiempos modernos para el hombre. En la actualidad, la actividad económica y la movilidad están íntimamente ligadas. Este concepto de movilidad moderna empleado por el hombre trae consigo asociado la utilización de energía.

Desafortunadamente, la técnica moderna predominante de obtención de energía para transporte, es la combustión de combustibles fósiles, la cual tiene un impacto severo sobre el medio ambiente. Parte de este impacto es resultado de las impurezas presentes en estos combustibles. Naturalmente, los compuestos de azufre presentes en ellos llevan a la emisión de gases de óxido de azufre; estos gases reaccionan con el agua en la atmósfera para formar sulfatos y lluvia ácida, la cual daña los edificios, destruye las pinturas de los automóviles, acidifica los suelos, llevando esto último a la destrucción de los ecosistemas; esto sin contar los daños ocasionados en la salud humana: aumento de las afecciones respiratorias, agudización de problemas cardiovasculares, aumento en los casos de asma.

En diferentes países se han diseñado programas para reducir las emisiones de azufre de los medios de transporte. A la vanguardia de estos programas se encuentran los países Europeos, Japón y Estados Unidos; en el caso de este último, los programas implementados por la EPA en 1990 llevaron a beneficios en la salud humana estimados en 70 billones de dólares.

El azufre en los combustibles para transporte no sólo afecta directamente al medio ambiente, sino que también afecta los dispositivos de control de emisiones de otras sustancias en los automóviles. El azufre se adsorbe fuertemente en los dispositivos catalíticos de metales preciosos, afectando las emisiones de óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono. La EPA estima que reducir los niveles de azufre de 400 ppm a 50 ppm permitirá no solo la reducción de emisiones de SO_x, sino también la reducción de emisiones de NO_x en un 7.01% y de CO en un 31.12%, esto debido a la menor inhibición por adsorción de azufre de los sistemas catalíticos de los automóviles.

Los estudios de otras tecnologías que permitan obtener energía para transporte de fuentes diferentes a los combustibles fósiles ya se han iniciado. Sin embargo, las nuevas tecnologías para obtención de energía requerirán muchos años de estudios y desarrollo antes de ser viables de manera comercial. Esto significa que en el futuro inmediato, la energía disponible continuará siendo la obtenida por combustión de combustibles derivados del petróleo, haciéndose necesario la implementación de nuevas tecnologías para la utilización de estos combustibles de manera limpia.



JUSTIFICACION

Desde mediados de la década de 1950, la principal técnica de remoción de azufre en combustibles fósiles ha sido la hidrodesulfurización. Esta técnica fue implementada masivamente desde mediados del siglo pasado en las grandes y medianas refinerías, entre otras razones por la alta disponibilidad de H₂ que existía en ese entonces. A pesar de que su mecanismo de catálisis por medio de sulfuros de metales de transición ha sido estudiado por más de 50 años, aún no se tiene una comprensión total del fenómeno; sin embargo, al día de hoy es la técnica de desulfurización que más se conoce, y la que puede ser modelada de manera más precisa.

Los modelamientos y los procesos actuales indican que el proceso HDS, bajo condiciones estándar, tiene baja actividad hacia el dibenzotiofeno y sus derivados; esto, debido al impedimento estérico que poseen este tipo de moléculas lo que afecta su adsorción sobre los catalizadores. Debido a que estos compuestos se encuentran en el rango de punto de ebullición del corte de gasóleo ligero (constituyente principal del pool de diesel de las actuales refinerías), su aplicación para la obtención de diesel de ultra bajo contenido de azufre (ULSD) resulta difícil. Sólo empleando condiciones de proceso extremas (temperaturas entre 350-400 °C y presiones superiores a 250 atmósferas), se obtienen resultados aceptables, mas no suficientes. El diseño de nuevos reactores y el empleo de catalizadores de última generación han mejorado los rendimientos del proceso, pero aún las condiciones siguen siendo exigentes.

Si tenemos en cuenta que no sólo las condiciones extremas de proceso sino también el desgaste de los equipos y las altas tasas de recirculación de hidrógeno implican problemas en cuanto a la viabilidad económica, entonces cualquier tecnología que permita reemplazar, o por lo menos complementar el proceso HDS para la obtención de ULSD resulta muy deseable.

Una de estas nuevas tecnologías es la desulfurización por oxidación, (ODS por sus siglas en inglés). La tecnología es prometedora, ya que según los planteamientos teóricos y resultados obtenidos en medios de reacción homogéneos, su reactividad es contraria a aquella del proceso HDS, es decir, es más reactiva con las moléculas más difíciles de retirar de los combustibles por medio de hidrodesulfurización.

Es por ello que el presente Trabajo busca explorar la posibilidad de emplear esta nueva tecnología para la remoción de dibenzotiofeno y algunos de sus derivados, del diesel. Particularmente, el Trabajo busca explorar la posibilidad de emplear catalizadores de níquel-molibdeno soportados en alúmina e impregnados con vanadio, similares a aquellos que se obtendrían de la oxidación de catalizadores gastados del proceso HDS, como catalizadores para la oxidación de dibenzotiofeno y derivados.



1. ANTECEDENTES

Para nadie es un secreto que gran parte del impresionante desarrollo no sólo industrial sino social que ha tenido la civilización humana a partir del siglo XX, se basa en su capacidad de movilización.

Desde el punto de vista industrial, la movilidad ha permitido la disponibilidad de recursos humanos, materias primas, equipos y tecnología en los grandes centros de producción. Así mismo ha permitido el cambio de concepto de mercadeo local, a mercadeo global, debido a que brinda la posibilidad de disponer de productos de una región en diferentes partes del mundo.

Desde el punto de vista social, esta movilidad ha facilitado y por ende fomentado el intercambio cultural entre diferentes regiones. Así mismo ha permitido acortar las distancias, mejorando la interacción entre los centros urbanos y los centros de producción de alimentos. Ni qué decir del impacto que ha tenido en la vida diaria: el concepto actual de ciudad no sería el mismo si no se dispusieran de los medios de transporte que existen hoy en día.

El concepto actual de movilidad no existiría de no existir los medios de transporte actuales. Aviones, buques, grandes camiones (para transporte y minería), trenes, carros y motocicletas son el fundamento del transporte de hoy.

Parte del éxito de los medios de transporte actuales es su gran autonomía y bajo tamaño. Estos dos conceptos son claves para la movilidad óptima de hoy. Las grandes autonomías son una gran ventaja desde el punto de vista de optimización de tiempo, así como de infraestructura, ya que esto disminuye la cantidad de centros de suministro de combustibles requeridos para cubrir rutas de transporte. Los bajos tamaños (con relación a su capacidad de carga) permiten la construcción de medios de transporte económicos, cómodos, y principalmente rentables.

Estas dos características serían muy difíciles de desarrollar, de no contarse con combustibles que lo permitan.

La refinación del petróleo (cuyos inicios datan de principios del siglo XX) ha sido la pieza angular de todo este concepto. El aprovechamiento de la alta energía de combustión de los derivados del petróleo fue el detonante para el desarrollo y optimización de los motores de combustión interna.

La gasolina, el keroseno y los gasóleos, son combustibles que bajo condiciones estándar se mantienen en estado líquido, característica muy ventajosa desde el punto de vista de almacenamiento y



ANTECEDENTES

dosificación. Así mismo, su alto calor de combustión, sus productos de combustión y sus capacidades caloríficas permiten un rendimiento energético que puede considerarse más que aceptable.

Sin duda el petróleo es la fuente energética más importante que ha tenido la civilización humana durante todo su desarrollo.

1.1. El azufre en los combustibles y su impacto en el medio ambiente.

1.1.1. Los compuestos de azufre en los combustibles derivados del petróleo.

Debido a las profundidades a las cuales ocurre la formación del petróleo, el proceso tiene un carácter anaeróbico. Esto conlleva a la presencia de azufre (en mayor o menor grado), nitrógeno y algunos metales pesados en todos los crudos.

Tabla 1.1. Compuestos de azufre más comunes en los diferentes cortes de destilación de crudo

Compuesto	PEN (°F)	Rango de PE durante destilación de crudo (°F)
Etil mercaptano	95	70-90
Dimetil sulfuro	99	75-80
Isopropil mercaptano	126	110-130
Terbutil mercaptano	147	120-150
Tiofeno	183	140-200
Isobutil mercaptano	191	180-200
n-butil mercaptano	204	185-200
Dimetil disulfuro	230	190-200
2-metil tiofeno	234	200-250
3-metil tiofeno	239	210-270
Tetrahidrotiofeno	250	220-260
1-pentil mercaptano	259	245-255
C ₂ Tiofeno	278	250-310
C ₁ Tetrahidrotiofeno	306	260-320
Hexil mercaptano	307	290-340
C ₃ Tiofeno	317	300-340
C ₂ Tetrahidrotiofeno	318	300-340
C ₃ Tetrahidrotiofeno	329	320-340
C ₄ Tetrahidrotiofeno	340	320-360
C ₄ Tiofeno	361	340-380
C ₅ Tiofeno	411	390-420
Benzotiofeno	427	400+
Dibenzotiofeno	630	400+
4-Metil dibenzotiofeno	635	400+
4,6-Dimetil dibenzotiofeno	691	400+



ANTECEDENTES

La Tabla 1.1 presenta una buena compilación de una amplia gama de los compuestos de azufre que pueden estar presentes en los diferentes crudos, así como su punto normal de ebullición y el rango de punto de ebullición en donde se presentan durante la destilación del crudo (Jones y Pujado, 2006).

Como puede observarse, no todos los compuestos organoazufrados se encuentran presentes en todos los combustibles. Las especies presentes en un corte de destilación primaria específico depende del rango de puntos de ebullición del corte; los cortes de menor punto de ebullición tienen los compuestos organoazufrados de menor peso molecular. Los cortes de mayor rango de puntos de ebullición tienen los compuestos organoazufrados de mayor peso molecular.

La Tabla 1.2 nos permite tener una idea de los contenidos totales de azufre de los diferentes combustibles derivados del petróleo.

Tabla 1.2. Contenidos totales de azufre en combustibles derivados del petróleo utilizados en transporte.

Combustible	Contenido total de azufre (% masa)
Nafta ligera	0.003
Nafta pesada	0.035
Keroseno	0.15
Gasóleo	1.4

Como se puede observar en la Tabla 1.2, los contenidos de azufre son muy diferentes en los combustibles derivados del petróleo; la nafta ligera contiene aproximadamente 30 ppm de S, mientras que un gasóleo puede tener contenidos de 14000 ppm de S e incluso mayores.

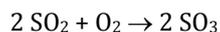
1.1.2. Los compuestos de azufre emitidos al medio ambiente por combustión de combustibles derivados del petróleo.

La combustión de cualquier sustancia que contenga azufre, producirá SO₂ y SO₃. La cantidad relativa de óxidos formados no depende de la cantidad de oxígeno presente (a diferencia de los óxidos de carbono). El dióxido siempre se forma en cantidades superiores, en las condiciones de cualquier combustión. La cantidad de SO₃ producida depende de las condiciones de la reacción, especialmente de la temperatura y oscila entre el 1% y el 10% de los óxidos de azufre producidos.



ANTECEDENTES

Estos óxidos, considerados contaminantes primarios, llevan a la formación de ácidos fuertes, como el ácido sulfúrico.



Los elementos necesarios para llevar a cabo esta oxidación y posterior hidrólisis se encuentran presentes en el medio ambiente.

1.1.3. El impacto derivado de la presencia de SO_2 y H_2SO_4 en el medio ambiente.

El dióxido de azufre es un gas incoloro con sabor ácido picante; es percibido por el olfato en concentraciones hasta de 3 ppm. Cuando se encuentra en niveles de 1 a 10 ppm induce al aumento de la frecuencia respiratoria y el pulso. Cuando alcanza las 20 ppm produce una fuerte irritación en ojos, nariz, garganta, e incrementa la crisis asmática y recrudece las alergias respiratorias. Si la concentración y el tiempo de exposición aumentan, se producen afecciones respiratorias severas. Una exposición a 400-500 ppm, aunque sea corta, puede resultar fatal para el organismo al producir y agravar ciertos padecimientos cardiovasculares.

El SO_2 se asocia con la humedad de las mucosas conjuntival y respiratoria, constituye un riesgo en la producción de irritación e inflamación aguda o crónica; suele asociarse también con las partículas suspendidas (PST) y da lugar a un riesgo superior, puesto que su acción es sinérgica.

Esta combinación, bióxido de azufre / partículas suspendidas totales, en condiciones favorables para su acumulación y permanencia en la atmósfera, ha sido la responsable de episodios poblacionales, así como del incremento de la mortalidad en enfermos crónicos del corazón y vías respiratorias.

El ácido sulfúrico en el medio ambiente es considerado un ácido potencialmente agresor. Es causa directa de la lluvia ácida, cuyos efectos son muy importantes tanto en las grandes ciudades, acelerando la corrosión de edificios y monumentos, como en el campo, produciendo la acidez de lagos, ríos y suelos, ocasionando lesiones en el follaje, los frutos de árboles y plantas, en selvas, bosques y áreas de cultivo, ya que altera la fotosíntesis.



1.2. La normatividad actual y futura sobre el contenido de azufre en combustibles para transporte.

Conscientes del gran impacto en el medio ambiente de los productos de combustión de compuestos organoazufrados presentes en los combustibles derivados del petróleo utilizados en medios de transporte, diferentes países iniciaron en la década de los noventa la implementación de normas más estrictas y exigentes en cuanto a concentración de azufre en los combustibles se refiere.

A la vanguardia de este movimiento han estado principalmente los países Europeos (Noruega, Finlandia y Alemania), Japón, y Estados Unidos.

Este movimiento ha llevado a la implementación de dos nuevos productos: La gasolina verde y el diesel de ultra bajo contenido de azufre (ULSD por sus siglas en inglés).

1.2.1. Gasolina: La normatividad en Estados Unidos.

El cronograma que permite observar a través del tiempo el aumento en la exigencia sobre los contenidos de azufre en las gasolinas en Estados Unidos es presentado en la Figura 1.1.

En el año 1996, la agencia para la protección ambiental (EPA) inicio la creación de una normatividad que fuera alcanzable en cuanto al objetivo de disminuir la concentración de azufre en las gasolinas. El proyecto, llamado "Tier 2 vehicle & gasoline and sulfur program" reunió a varios actores del problema (refinerías, fabricantes de autos, agencias medio ambientales). Para el año 1999 el programa estuvo prácticamente diseñado.

El programa, cuya aplicación inicio en 2004, incluye diferentes normatividades tanto para los fabricantes de automotores como para las refinerías.

Los nuevos estándares estiman reducir el contenido de azufre en las gasolinas en un 90%. Se estima que los beneficios del programa serán de unos 25 billones de dólares, y costará en promedio entre 70-250 dólares por vehículo (*Fuente agencia de protección ambiental E.E.U.U. EPA*).

La EPA estima que este programa evitará aproximadamente 4.300 muertes al año, así como unos 10.000 casos de bronquitis aguda y crónica, y decenas de miles de problemas respiratorios.

La esencia de la norma consiste en alcanzar para el año 2006 un contenido máximo de S en las gasolinas de 80 ppm, y un contenido promedio para todo el país de 30 ppm.



Si bien esta normatividad ha permitido mejorar la calidad del ambiente en Estados Unidos, al año 2006 su cumplimiento era parcial. De hecho, en una comunicación enviada por Collier Shannon Scott a la sociedad de comerciantes independientes de gasolina de América, al año 2007 los vendedores de 8 estados (Alaska, Colorado, Idaho, Montana, New México, North Dakota, Utah y Wyoming) no habían podido adaptarse a la norma, y seguía rigiéndose por la norma de 326 ppm.

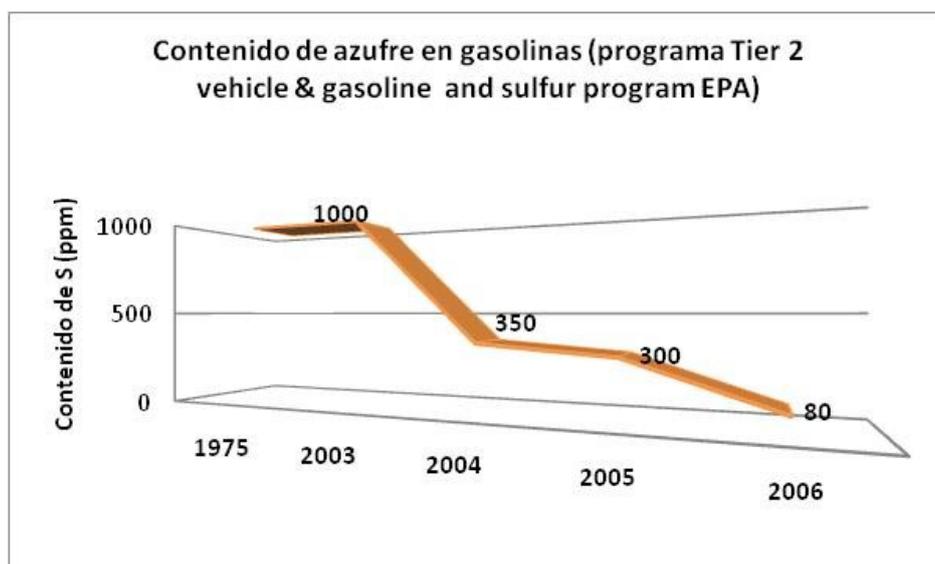


Figura 1.1. Cronograma de implementación de los estándares de contenido de azufre en gasolinas en Estados Unidos (Fuente agencia de protección ambiental E.E.U.U. EPA).

1.2.2. Gasolina: La normatividad Europea.

El cronograma de implementación de los estándares Euro sobre contenido de azufre en las gasolinas del territorio Europeo, es presentado en la Figura 1.2.

Con el afán de implementar los catalizadores de 3 vías en los vehículos, los europeos iniciaron en el año 1993 la implementación de las normas Euro. Si bien el consumo de gasolina en Europa es bastante bajo, debido a que desde la década del 80 iniciaron el viraje hacia la implementación de automotores diesel, su normatividad fue la primera en empezar a aumentar las exigencias en cuanto al contenido de azufre se refiere.

Actualmente, la norma vigente es la norma Euro IV, la cual exige un contenido máximo de azufre en las gasolinas de la Unión Europea de 50 ppm.



ANTECEDENTES

La implementación de la norma Euro V/VI estaba planificada para el año 2009. Esta norma implicaba la implementación de los combustibles conocidos como ULS (ultra bajo azufre, en inglés) teniendo éstos un contenido máximo de azufre de 10 ppm. Si bien este tipo de combustibles han estado disponibles en el territorio Europeo desde el año 2006, su completa implementación no se alcanzará hasta el año 2010.

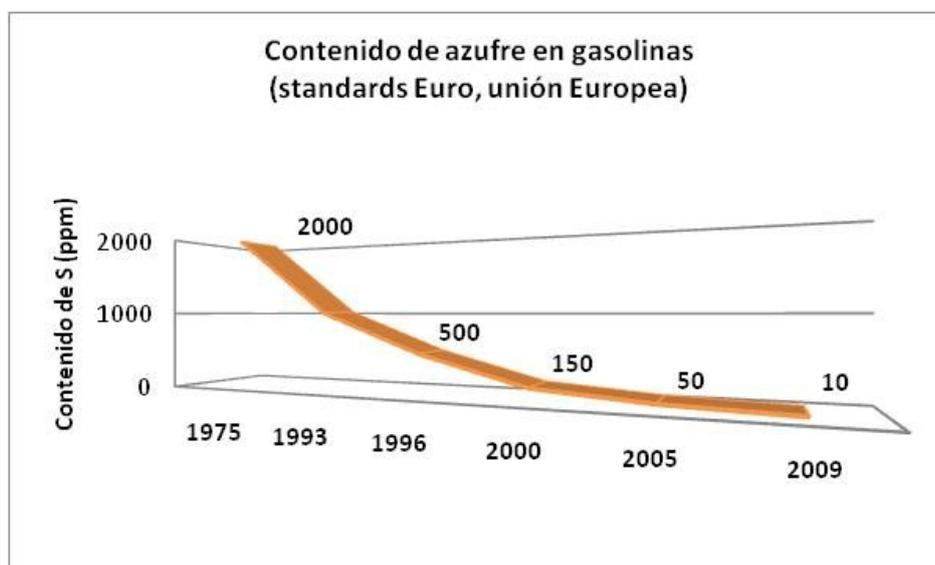


Figura 1.2. Cronograma de implementación de los estándares de contenido de azufre en gasolinas en Europa.

1.2.3. Gasolina: El panorama en México.

México no ha sido ajeno al proceso de aumento en las exigencias sobre el contenido de azufre en los combustibles. Es por ello que el 30 de enero del año 2006, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semernat) expidió la norma 086, concerniente a especificaciones de contaminantes en los combustibles. Según la norma, la gasolina Premium distribuida en las zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey podía tener un contenido máximo de azufre para octubre de 2006 de 80 ppm, con un contenido promedio de 30 ppm. Para el caso de las gasolinas Magna ZM y Magna RP, la especificación era de obligatorio cumplimiento a partir de octubre de 2008 y enero de 2009 respectivamente. Datos publicados por la Gerencia de Protección Ambiental de Pemex sobre un estudio al respecto realizado en el primer semestre de 2007 dan cuenta del cumplimiento de los requisitos solicitados a ese entonces sobre los estándares de la gasolina Premium. La Figura 1.3 presenta el cronograma de implementación de la norma 086 para gasolinas.



ANTECEDENTES



Figura 1.3. Cronograma de implementación de los estándares de contenido de azufre en gasolinas en México según la norma 086 (fuente Secretaría de medio ambiente y recursos naturales México, 2006).

1.2.4. Gasolina: El panorama mundial.

Los esfuerzos por disminuir el contenido de azufre en las gasolinas no se han limitado a Estados Unidos, Europa, Japón o México. La Figura 1.4 presenta el panorama mundial al año 2000. Como puede observarse, en países como Australia, China, India, o regiones como Centroamérica y Sudamérica el problema no ha pasado desapercibido, y una puesta a punto de la normatividad ha iniciado.

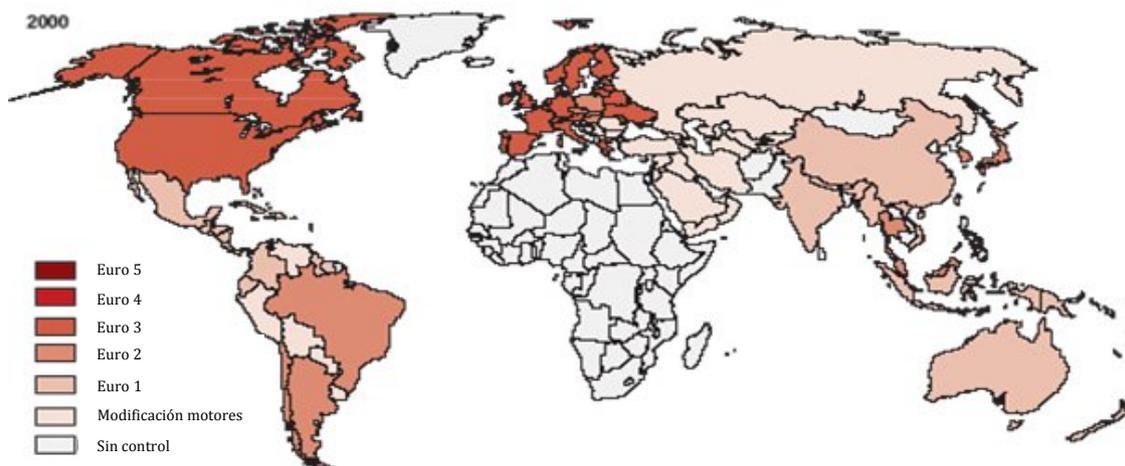


Figura 1.4. Contenido de azufre en las gasolinas: Panorama mundial año 2000 (fuente UNEP).



1.2.5. Diesel: La normatividad en Estados Unidos.

A partir del año 2000, la EPA inicio la aplicación de un calendario para la implantación de su nueva normatividad en cuanto a estándares de diesel se refiere (Figura 1.5). La nueva normatividad, llamada "2007 Highway Rule" implica la utilización a partir del año 2007 de diesel de ultra bajo contenido de azufre. Con esto la EPA buscaba reducir en un 97% el contenido de azufre en el diesel utilizado en autopistas. Las refinerías Norteamericanas iniciaron la producción de este diesel desde mediados de 2006.

La EPA estima que con esta nueva normatividad, las emisiones de óxidos de nitrógeno disminuirán en 2.6 millones de toneladas (ya que con el menor contenido de azufre los sistemas catalíticos para reducción de NO_x trabajarán más eficientemente); así mismo se espera evitar 8.300 muertes prematuras al año, 5.500 casos de bronquitis crónica y 17.600 casos de bronquitis aguda en niños también en el mismo intervalo de tiempo.

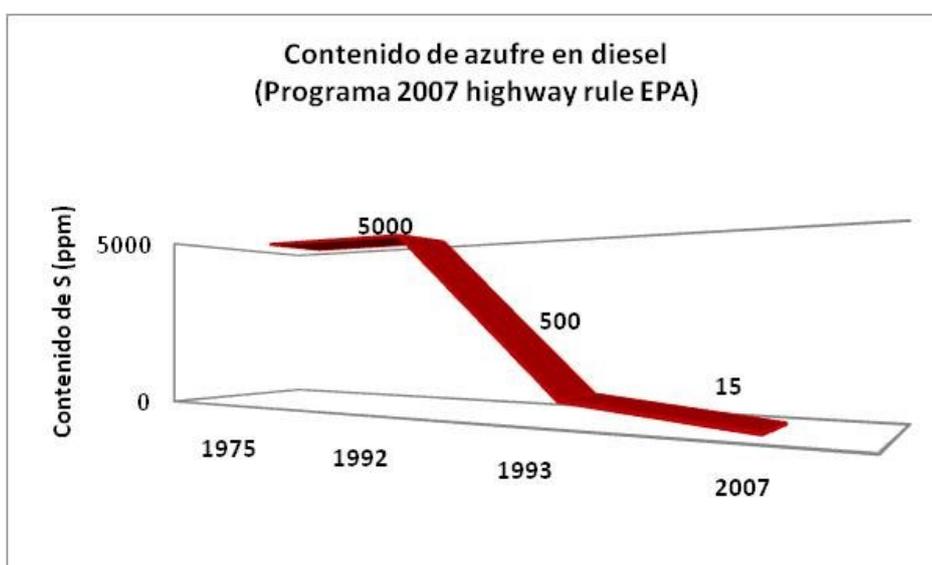


Figura 1.5. Cronograma de implementación de los estándares de contenido de azufre en diesel en Estados Unidos (Fuente agencia de control ambiental E.E.U.U. EPA).

1.2.6. Diesel: La normatividad Europea.

Las regulaciones Europeas sobre contenido de azufre en diesel iniciaron su transformación en 1975. De ese entonces, cuando el diesel disponible contenía 5000 ppm de azufre, la normatividad ha ido haciendo paulatinamente menor este contenido, al punto que para los años 2009/ 2010 se espera la entrada en vigor de las normas Euro V/VI, que implican la implantación de diesel de ultra bajo



contenido de azufre, con máximo 10 ppm. La Figura 1.6 nos muestra como ha sido el cronograma de implementación de las normas de contenido máximo de azufre en diesel en el territorio Europeo.

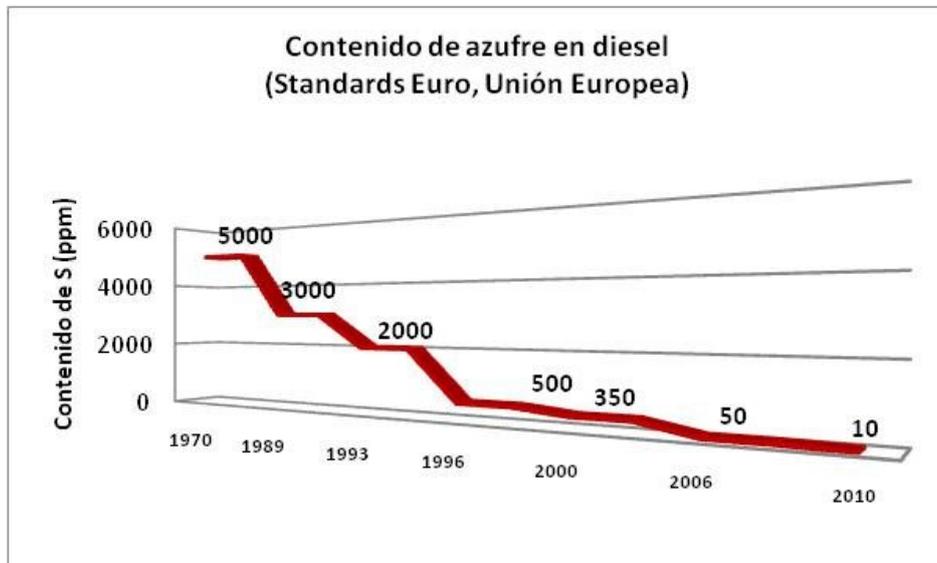


Figura 1.6. Cronograma de implementación de los estándares de contenido de azufre en diesel en Europa.

1.2.7. Diesel: El panorama en México.

Contrario al relativo éxito que ha tenido la implementación de la norma 086 en las gasolinas, el panorama en cuanto al cumplimiento de los estándares de contenido de azufre exigidos por la norma al diesel no es tan halagador. El cronograma propuesto (el cual se presenta en la Figura 1.7) implicaba que el contenido máximo de azufre en el diesel distribuido en las zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey sería de 15 ppm, de manera tal que el diesel ZF debería adaptarse a la norma a partir de enero de 2007, el diesel ZM a partir de enero de 2009 y el diesel RP a partir de septiembre del mismo año. Estudios realizados por Pemex daban cuenta de un contenido promedio de S 259.6 ppm en los diesel de las zonas en mención durante el primer semestre de 2007. Para febrero de 2009, la dirección de Pemex solicitó al Gobierno Federal una prórroga sobre el cumplimiento de la norma, sin que se suministraran mayores informaciones al respecto; sin duda, la mayor dificultad del proceso de desulfuración del diesel comparado con el proceso equivalente en gasolinas, ha dificultado la implementación de la norma.



ANTECEDENTES



Figura 1.7. Cronograma de implementación de los estándares de contenido de azufre en diesel según la norma 086 (fuente Semarnat).

1.2.8. Diesel: El panorama mundial.

La misma situación expuesta para las gasolinas a nivel mundial, se presenta para el diesel. La Figura 1.8 presenta un panorama de la situación a nivel mundial en el año 2006.

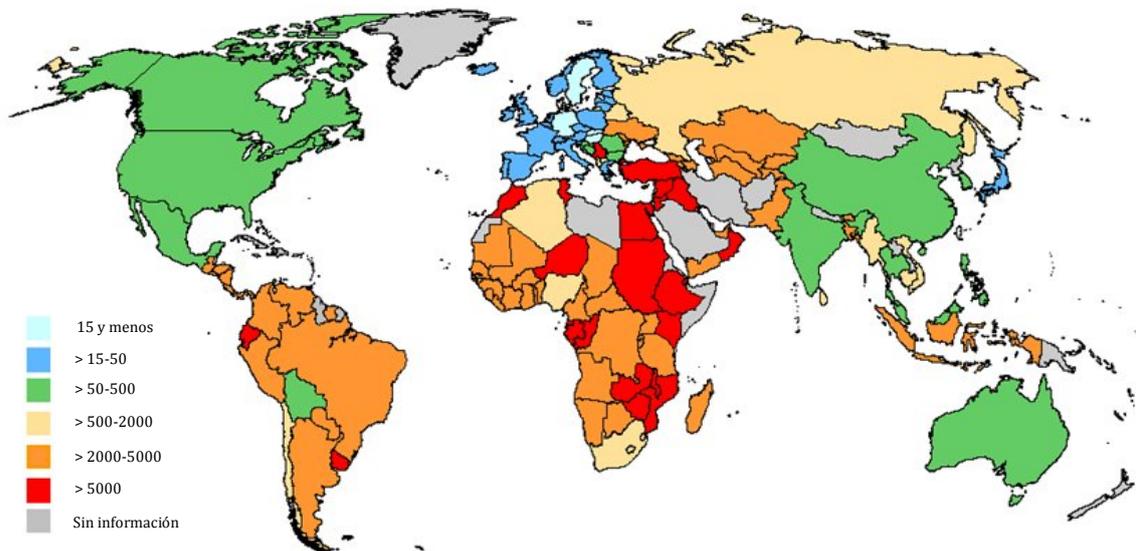


Figura 1.8. Contenido de azufre (ppm) en las gasolinas: Panorama mundial año 2000 (fuente UNEP).



1.3. Los métodos de desulfurización actuales.

Una vez definida la problemática, y la normatividad orientada a disminuir la misma, es conveniente realizar una breve revisión de los procesos y metodologías disponibles en la actualidad para eliminación de azufre de los combustibles derivados del petróleo utilizados para transporte.

Históricamente, el proceso más empleado ha sido el proceso de hidrodesulfurización. Su demostrada efectividad combinada con el buen grado de comprensión y conocimiento del proceso, así como la identificación y utilización de catalizadores (la mayoría en base a Mo soportado) para el mismo, han hecho de éste el proceso líder en este campo. Esto no significa que este proceso sea el único. De hecho, puede que no sea el mejor para los crudos actuales.

Para la revisión, es conveniente clasificar los procesos disponibles en 3 grupos:

- a) Desulfurización basada en procesos físicos.
- b) Desulfurización basada en procesos químicos.
- c) Desulfurización basada en una complementación de procesos físicos y químicos.

Resulta claro que aun los procesos químicos requieren algún tipo de operación unitaria para obtener los productos deseados. En este caso, debe tenerse claro que al hablar de desulfurización basada en procesos químicos se está hablando de procesos en los cuales una transformación química es la determinante en la desulfurización.

Para el caso de procesos que constan de una complementación de procesos físicos y químicos, estos son aquellos para los cuales no es claramente identificable si el proceso determinante es físico o químico.

1.3.1. Los procesos físicos.

Los procesos para desulfurización cuyo principio se basa en un fenómeno físico son principalmente dos:

- Los procesos de desulfurización por extracción con solvente.
- Los procesos de desulfurización por adsorción.

1.3.1.1. Los procesos de desulfurización por extracción con solvente.

Como su nombre lo indica, en este tipo de tecnología el proceso principal es un proceso físico: una extracción por solvente. La desulfurización por extracción con solvente está basada en el hecho de que los compuestos organoazufrados son mas solubles que los hidrocarburos, en solventes apropiados (por lo general, solventes cuyos componentes son compuestos polares).



ANTECEDENTES

En un tanque de mezclado son puestos en contacto el combustible y la fase extractiva; los compuestos azufrados son transferidos desde el combustible hacia el solvente, debido a su mayor solubilidad en este último. Paso siguiente, la mezcla es llevada a un separador, en el cual los hidrocarburos son separados del solvente. La corriente de hidrocarburos libre de compuestos de azufre es utilizada como componente del pool de gasolinas o como carga para procesos posteriores. La corriente de extracto (solvente y compuestos organoazufrados) son separados por destilación. El solvente es posteriormente reciclado al proceso [2].

Las características más atractivas de éste proceso son la operación a bajas presiones y bajas temperaturas. El tanque de mezclado puede ser operado prácticamente a condiciones ambiente. Otra de las ventajas del proceso es que no cambia la estructura química de los componentes del combustible, evitándose así los problemas de disminución de octanaje. Como el equipo utilizado puede ser considerado convencional, el proceso puede ser integrado fácilmente a las refinerías [2].

Para hacer el proceso eficiente, el solvente debe ser seleccionado cuidadosamente para satisfacer los requerimientos; los compuestos organoazufrados deben ser altamente solubles en el solvente. Además, el solvente debe tener un punto de ebullición diferente al de los compuestos organoazufrados, para así poder ser recuperado por un proceso de destilación, y debe ser económico para asegurar la factibilidad del proceso [2].

Solventes de diferente naturaleza han sido ensayados, entre los cuales se encuentran acetona, etano, polietilenglicoles, y solventes de nitrógeno como el acetonitrilo (MeCN), los cuales han demostrado remociones de azufre entre 50-90 % dependiendo del número de ciclos de extracción empleados [2].

1.3.1.2. Los procesos de desulfurización por adsorción.

El proceso principal que se lleva a cabo en esta tecnología es una adsorción de los compuestos organoazufrados sobre la superficie de un sólido adsorbente. La regeneración del adsorbente se logra por medio de lavado del sólido gastado con un líquido desorbente. Al final, el líquido desorbente es retirado con una concentración relativamente alta de compuestos organoazufrados (*Babich y Moulijn 2003*).

La parte clave de este proceso consiste en la identificación de un adsorbente que tenga una alta capacidad de adsorción, y una buena selectividad hacia los compuestos organoazufrados.

Se han realizado estudios sobre la remoción de azufre en naftas con contenidos iniciales de S de 550 ppm en reactores batch utilizando como adsorbentes carbón activado, zeolita 5A y zeolita 13X. Los resultados fueron variables: el carbón activado mostró una muy alta capacidad de adsorción a



ANTECEDENTES

temperatura ambiente, pero baja selectividad hacia los compuestos de azufre. La zeolita 13X obtuvo la mejor selectividad a temperaturas cercanas al ambiente pero con capacidad limitada (*Babich y Moulijn 2003*).

También se han realizado estudios utilizando catalizadores de CoMo y sílica-alúmina como adsorbentes, principalmente en corrientes de hidrocarburo con concentraciones intermedias de compuestos organoazufrados refractarios, como es el caso del 4,6-dimetildibenzotiofeno. Los estudios fueron llevados a cabo en reactores de lecho fijo. Los resultados indicaron que bajo esta configuración el carbón activado a una temperatura de operación de 373 K tiene los mejores resultados. El adsorbente fue regenerado por medio de lavados con tolueno (*Babich y Moulijn 2003*).

Si bien la tecnología es sencilla, aun existen dudas sobre la capacidad total de los adsorbentes, aún más cuando los datos preliminares reportados en los estudios indican tiempos de regeneración del adsorbente muy superiores a los tiempos de operación del mismo, lo que implicaría un problema fuerte de logística y capacidad de equipo para aplicaciones industriales.

Por ser un proceso físico, la tecnología goza de la ventaja de no producir modificaciones químicas en el hidrocarburo, evitando los inconvenientes de pérdida de octanaje.

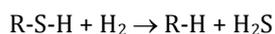
1.3.2. Los procesos químicos.

Los principales procesos de desulfurización que pueden considerarse químicos son los siguientes:

- El proceso de hidrosulfurización.
- El proceso de desulfurización por alquilación.
- Los procesos de biodesulfurización.

1.3.2.1. El proceso de hidrosulfurización.

El proceso de hidrosulfurización es el de mayor aplicación a nivel mundial en refinerías para eliminación de compuestos de azufre presentes en hidrocarburos. Los compuestos organoazufrados son puestos en contacto con H₂ a altas presiones y temperaturas; el azufre en los compuestos hidrocarbonados reacciona entonces con el hidrógeno, para formar ácido sulfhídrico.



El ácido sulfhídrico generado es llevado a tratamiento en un proceso Claus, para purificar el hidrógeno (el cual es recirculado a proceso) y obtener azufre en estado elemental. La corriente de hidrocarburo con baja concentración de azufre, es llevado a procesos posteriores para poner a punto otras características del mismo y pasar a formar parte ya sea del pool de gasolinas o el pool de diesel.



ANTECEDENTES

El proceso debe ser llevado a cabo a altas presiones y temperatura; la alta presión se obtiene por medio de grandes flujos de hidrógeno. Esto implica que gran parte de la energía suministrada en forma de calor al proceso es utilizada en el calentamiento de gas que no se aprovecha en la reacción. Esto constituye una de las mayores desventajas desde el punto de vista económico del proceso.

Normalmente, para lograr el tratamiento de grandes flujos en equipos de tamaño aceptable, se utilizan diferentes tipos de catalizadores. La mayoría de ellos, catalizadores de CoMo o NiMo soportados (el soporte de uso más frecuente es γ -alúmina).

El proceso resulta muy efectivo para la desulfurización de gasolinas y corrientes de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, en donde los compuestos organoazufrados presentes son de bajo peso molecular.

Para el caso de corrientes de hidrocarburos con altos puntos de ebullición (como el caso de gasóleos utilizados en la constitución del pool de diesel), o corrientes provenientes de procesos de craqueo, la eficiencia del proceso se ve afectada por la baja reactividad. Los compuestos organoazufrados de alto peso molecular presentes en estas corrientes de refinería son refractarios, y por lo tanto su cinética en reacciones HDS es lenta (ver Figura 1.9). Para obtener altos rendimientos en estos casos se requieren condiciones de proceso consideradas extremas.

El proceso también presenta inconvenientes debido al desarrollo de reacciones paralelas indeseables; una de ellas es la hidrogenación de las olefinas, la cual se produce por las altas concentraciones de hidrógeno que se requieren en la operación. Esto impacta el número de octano de las gasolinas, lo que implica el posterior procesamiento de la corriente desulfurizada para mejorar su número de octano.

A pesar de estas desventajas, el proceso ha mostrado una alta confiabilidad y los estudios al respecto han sido de tal magnitud, que su control y modelamiento actuales son notables. Esta es su principal ventaja.

En la actualidad, los estudios se encuentran enfocados hacia la optimización en el diseño de reactores y la elaboración de catalizadores de mayor actividad, características que permitan la operación del proceso con altas conversiones y condiciones de proceso suaves.

1.3.2.2. El proceso de desulfurización por alquilación.

El principio de este proceso consiste en hacer reaccionar las moléculas organoazufradas con compuestos hidrocarburos insaturados (como las olefinas), para aumentar así su peso molecular, y por consecuencia, su punto de ebullición.



ANTECEDENTES

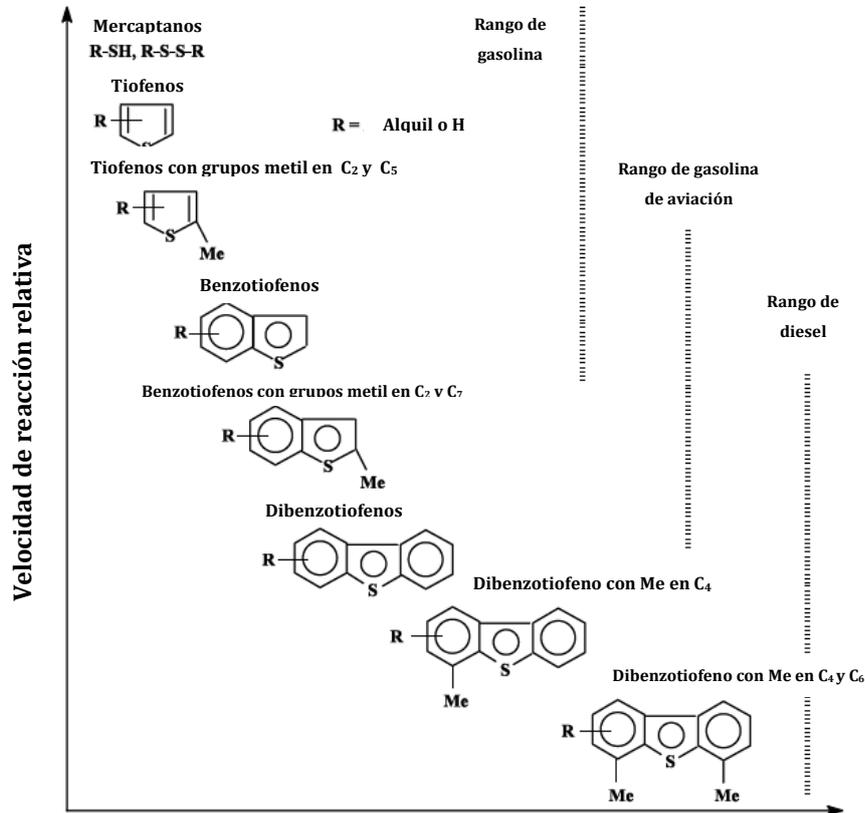


Figura 1.9. Reactividad de compuestos organoazufrados en reacción HDS (Song 2003).

Este aumento de punto de ebullición permite que, durante un proceso de destilación, los compuestos organoazufrados se distribuyan por las corrientes de alto punto de ebullición, dando cabida a la obtención de naftas prácticamente libres de azufre.

Si tomamos como punto de referencia el tiofeno (punto de ebullición cercano a 358 K), los tiofenos alquilados como el 3-hexiltiofeno y/o 2-octiltiofeno tienen un punto de ebullición mucho mayor (494 y 532 K respectivamente). Esto permite que estos compuestos puedan ser separados fácilmente de la corriente principal de gasolina por destilación. Los compuestos de alto punto de ebullición producidos pueden ser mezclados en el pool de diesel y ser desulfurizados por hidrotreamiento convencional, ya que el octanaje no es una característica primordial en el diesel (Babich y Moulijn 2003).

Como puede observarse, la tecnología de desulfuración por alquilación (OATS por sus siglas en inglés) no está orientada a la eliminación de azufre de los hidrocarburos, sino a su deslocalización de las



ANTECEDENTES

corrientes de interés. Puede decirse que su utilidad es muy limitada, siendo de particular aplicabilidad en nafta FCC.

1.3.2.3. Los procesos de biodesulfurización.

La biodesulfurización es considerada como la alternativa de desulfurización más amigable con el medio ambiente. Sin embargo, posiblemente es la más ineficiente de las propuestas actuales debido a su lenta cinética de reacción y sensibilidad a variables de proceso.

El azufre es uno de los componentes fundamentales de las células de ciertas bacterias. Los microorganismos requieren de azufre para su crecimiento y actividades biológicas. Así mismo el azufre está presente en la estructura de algunas coenzimas (como por ejemplo la coenzima A, tiamina y biotina), aminoácidos y proteínas (como la cisteína, metionina). Los microorganismos dependen de sus enzimas y sus rutas metabólicas. Es por ello que algunos tienen la habilidad de consumir azufre durante la ejecución de sus rutas metabólicas. Esto significa que algunos microorganismos pueden consumir el azufre de compuestos tiofénicos tales como el dibenzotiofeno y de esta manera reducir el contenido de azufre en los combustibles (*Mehran, Amarjeet y Argyrios 2007*).

La desulfurización por microorganismos tiene una serie de potenciales ventajas entre las que se destacan: primero, esta se lleva a cabo a temperatura y presiones suaves; por lo tanto, puede considerarse como un proceso de bajo consumo de energía. Segundo, su alta selectividad, debido a que esta es llevada a cabo por enzimas cuyas funciones son muy específicas (*Mehran, Amarjeet y Argyrios 2007*).

1.3.3. Los procesos fisicoquímicos.

Dentro de este grupo de procesos, se han clasificado los siguientes:

- Desulfurización por destilación catalítica.
- Desulfurización por adsorción reactiva.
- Desulfurización por oxidación – extracción.
- Desulfurización por precipitación.

En los procesos de destilación catalítica por adsorción reactiva es clara la influencia de fenómenos físicos y químicos en el proceso. En el caso de desulfurización por oxidación, se considera que la etapa de extracción es tan importante como la oxidación, razón por la cual ha sido clasificada dentro de este grupo. Lo mismo pasa con la precipitación, proceso en el cual se considera que la etapa de formación de complejos es tan importante como el fenómeno de precipitación.



1.3.3.1. Desulfurización por destilación catalítica.

Como se observa en la Figura 1.9, la reactividad en el proceso HDS disminuye a medida que la molécula organoazufrada aumenta de peso molecular (y por consecuencia aumenta su punto de ebullición). Esta reactividad diferenciada lleva a pensar que podrían utilizarse condiciones de proceso diferenciadas para optimizar el proceso de HDS: las moléculas organoazufradas de bajo peso molecular, debido a su alta reactividad podrían someterse a una HDS suave, mientras que las moléculas organoazufradas de alto peso molecular, debido a su baja reactividad podrían someterse a una HDS severa.

Este enfoque implicaría la necesidad primero de un proceso de destilación para separar los compuestos de alto y bajo peso molecular en varias corrientes, para posteriormente llevar cada corriente a un reactor de HDS operado a condiciones diferentes y apropiadas. La destilación catalítica representa una solución elegante al problema que implica la operación de varios reactores HDS a condiciones diferentes.

Como su nombre lo indica, el proceso es llevado a cabo en una columna de destilación, cuya característica principal es el disponer de varios platos empacados con catalizadores HDS, y una alimentación de hidrógeno por el fondo de la columna.

El gradiente normal de composición y temperatura que existe al interior de la columna, debido al proceso de destilación, hace que en la parte superior de la misma se distribuyan los hidrocarburos y compuestos organoazufrados de bajo peso molecular. Esta sección, que se caracteriza por su baja temperatura, tiene en los platos empacados catalizadores HDS convencionales; esto significa que en esta sección se lleva a cabo un proceso HDS a condiciones suaves con los compuestos organoazufrados mas reactivos.

En cuanto a la parte inferior de la columna, debido a su alta temperatura, en esta se ubican principalmente los compuestos de alto peso molecular. Esta sección dispone de catalizadores HDS avanzados, que permiten alcanzar un proceso de hidrosulfurización de los compuestos menos reactivos a condiciones un poco más severas.

A simple vista se observa un mejor aprovechamiento de la energía. De hecho, la tecnología que actualmente ya se encuentra instalada en varias refinerías, garantiza la obtención de gasolinas de ultra bajo contenido de azufre con menores flujos de hidrógeno y menor consumo energético que los procesos HDS convencionales. Cabe anotar que el proceso ha sido diseñado para la desulfurización de gasolinas.



1.3.3.2. Desulfurización por adsorción reactiva.

El proceso de adsorción reactiva, cuya licencia pertenece a la compañía Conoco Phillips Petroleum, junto a la tecnología de destilación catalítica, son posiblemente las tecnologías más prometedoras y de las cuales se tienen registros de implantación comercial.

Desde el punto de vista físico, el concepto es prácticamente igual al que se maneja en la hidrodesulfurización por adsorción: poner en contacto la corriente de hidrocarburo con un sólido adsorbente apropiado y selectivo, de manera tal que los compuestos de azufre queden adsorbidos en la superficie del adsorbente.

La diferencia radica en que en este proceso, el adsorbente reacciona con el azufre del compuesto organoazufrado en presencia de H_2 . Al final, solo los átomos de azufre son adsorbidos en la superficie del adsorbente, y la parte hidrocarbonada de la molécula organoazufrada sufre una saturación con hidrógeno, dando lugar a una molécula de hidrocarburo libre de azufre (ver Figura 1.10).

Los datos disponibles actualmente indican que, al igual que el carbón activado, se requieren condiciones de proceso fuertes (presiones superiores a la atmosférica y temperaturas elevadas) para obtener buenas cinéticas de adsorción.



Figura 1.10. Reacción de adsorción proceso S Zorb.

El proceso alcanza porcentajes de remoción del 98% de azufre en el caso de gasolinas, con una disminución de 3% en la concentración de olefinas (esto equivale a una pérdida de octanaje entre 0.5-1.5) y una recuperación de hidrocarburo del 100% (Babich y Moulijn 2003).

La clave del proceso radica en la composición del sólido adsorbente. Si bien no se conoce la composición exacta del sólido, existen razones para pensar que está compuesto de óxidos de zinc u otro metal soportado. Por lo menos esto es lo que se deduce de la patente asignada a Phillips Petroleum. El adsorbente también contiene alúmina, sílice y óxido de níquel (Babich y Moulijn 2003).



1.3.3.3. Desulfurización por oxidación-extracción.

Los procesos ODS empezaron a ser concebidos desde antes del año 1932. El principio del proceso se fundamenta en una optimización del proceso de extracción por solvente de los compuestos organoazufrados. Esta optimización se logra oxidando antes los compuestos de azufre para obtener los correspondientes sulfóxidos o sulfonas, mediante la reacción presentada en la Figura 1.11. Estos compuestos tienen un fuerte carácter polar, siendo fácilmente extraíbles por solventes polares insolubles en la fase hidrocarburo.

Si bien ese fue el fundamento inicial del proceso, existen algunas modificaciones al mismo, orientadas a mejorar la viabilidad económica del proceso.



Figura 1.11. Reacción de oxidación de 4,6-DMDBT para obtención de 4,6-DMDBT sulfona.

Dentro de las ventajas del proceso se cuentan la operación a bajas temperaturas y presiones cercanas al ambiente. Así mismo, la no utilización de hidrógeno elimina el problema de la saturación de olefinas con su correspondiente pérdida de octanaje.

Debido a que la reactividad de los compuestos organoazufrados en reacciones de oxidación es inversa a la reactividad de los mismos compuestos para reacciones de hidrosulfurización, el proceso está orientado más hacia la desulfurización de los compuestos conocidos como refractarios, presentes principalmente en el gasóleo ligero, componente del diesel.

Una de las desventajas del proceso es el consumo de un agente oxidante, por lo general un peroxiácido. Sin embargo, el problema principal al igual que en el proceso de hidrosulfurización extractiva, son las altas cantidades de disolvente requeridas en el proceso, así como su posterior recuperación.

Si bien en los últimos 20 años más de una docena de compañías han registrado patentes relacionadas con procesos ODS, la tecnología aun no ha superado la etapa de escala piloto.



1.3.3.4. Desulfurización por precipitación.

La desulfurización por precipitación se basa en la formación y posterior remoción de complejos de transferencia de carga insolubles en la fase hidrocarburo. Experimentos preliminares han sido reportados empleando como compuesto modelo 4,6-dimetildibenzotiofeno disuelto en hexano y gasóleo, utilizando 2,4,5,7-tetranitro-9-fluoreno (TNF), el cual es en este caso el aceptor π . El aceptor π es agregado en solución a la fase hidrocarburo, para formar un complejo de transferencia de carga entre el TNF y el 4,6-DMDBT. Posteriormente se procede a la filtración del efluente para separar los complejos formados del hidrocarburo. Finalmente el exceso de TNF es recuperado de la fase hidrocarburo por adsorción con un sólido adsorbente (*Babich y Moulijn 2003*).

Normalmente la eficiencia del proceso es muy baja. Los datos disponibles indican remociones de sólo el 20%. El proceso se ve afectado por reacciones competitivas de formación de complejos con compuestos aromáticos, resultando una baja selectividad del proceso hacia los compuestos organoazufrados.

Otra de las desventajas del proceso es que para lograr una buena actividad complejante se requieren cantidades de agente muy superiores a las estequiométricas, siendo necesario remover grandes excesos de la corriente de hidrocarburo (*Babich y Moulijn 2003*).

1.4. Desulfurización por oxidación-extracción de compuestos organoazufrados.

El desarrollo del principio de desulfurización por oxidación data de antes de 1932. Varias compañías como Shell Oil, Gulf Oil, ESSO, BP y Texaco, trabajaron moderadamente durante los años 1960 y 1970 en patentes sobre esta tecnología. Nada más para citar un ejemplo de la actividad en torno a este proceso, durante los últimos 20 años más de doce compañías se han encargado de registrar más de 30 patentes orientadas a aplicaciones comerciales del proceso.

1.4.1. Reacción de oxidación de compuestos organoazufrados.

La Figura 1.12 muestra el mecanismo de reacción para la oxidación de dibenzotiofeno empleando peróxido de hidrógeno, que ha sido propuesto por varios autores, entre ellos *Zhou et al (2009)*.

El mecanismo consiste de dos adiciones nucleofílicas consecutivas: en la primera, el radical cargado positivamente de la molécula de oxidante (el cual tiene un alto requerimiento de electrones), reacciona con el azufre del dibenzotiofeno (cuya densidad de electrones es relativamente alta) produciendo el sulfóxido correspondiente y como subproducto de la reacción agua. En la segunda adición nucleofílica, nuevamente el radical cargado positivamente de otra molécula de oxidante reacciona con el azufre del



ANTECEDENTES

sulfóxido, produciendo la sulfona correspondiente y una segunda molécula de agua. La intensidad con la cual el radical positivo del oxidante interactúa con el azufre de la molécula organoazufrada depende de la densidad electrónica del átomo de azufre. Esto significa que en el caso de la primera reacción la interacción es más fuerte que en la segunda, debido a que en el sulfóxido la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre es menor que en el caso del compuesto sin oxidar. *Zhou et al (2009)* consideraron en su trabajo que esta fue la razón por la cual la cinética de producción de sulfóxidos fue mucho mayor que la cinética de producción de sulfonas. El hecho también había sido evidenciado con anterioridad por *Gilman y Esmay (1952)*, quienes empleando como oxidante acetil peróxido concluyeron que la velocidad de generación de sulfóxidos era varios cientos de veces mayor que la velocidad de generación de sulfonas.

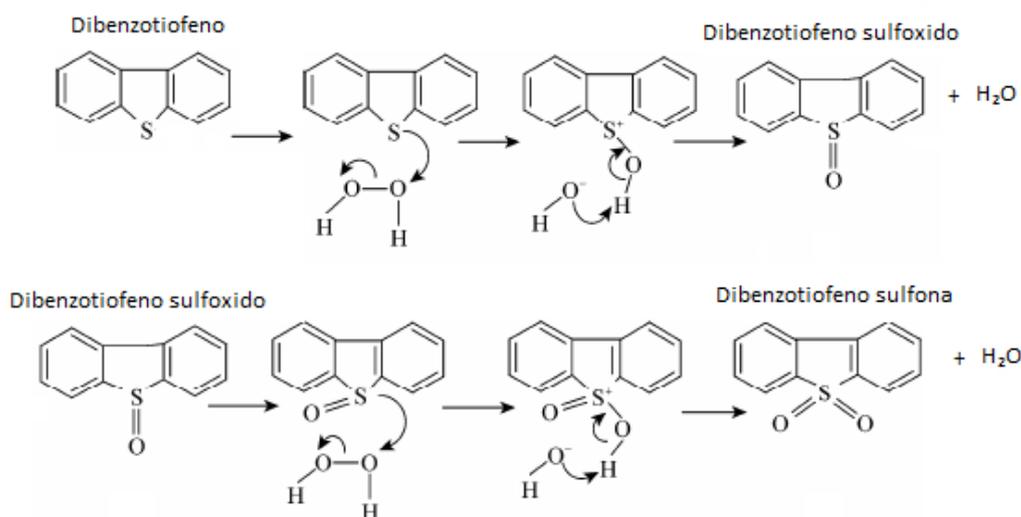


Figura 1.12. Mecanismo de reacción de oxidación de dibenzotiofeno empleando H₂O₂ como agente oxidante.

Las condiciones de temperatura a las cuales se lleva a cabo la reacción pueden ser consideradas como suaves. De hecho, esta puede desarrollarse a temperaturas ligeramente superiores al ambiente (330-345 K) y presiones atmosféricas.

1.4.2. La reactividad en reacciones ODS.

De acuerdo al mecanismo de reacción analizado, la intensidad de la interacción entre el agente oxidante y la molécula organoazufrada depende en gran medida de la densidad electrónica alrededor del átomo



ANTECEDENTES

de azufre. Es por ello que en este tipo de reacción, moléculas organoazufradas como el 4-MDBT y 4,6-DMDBT, las cuales presentan, en virtud de los grupos metil alrededor del átomo de azufre una alta densidad electrónica, son más reactivas que las moléculas de azufre de menor peso molecular y menor densidad electrónica alrededor de dicho átomo. Esta es tal vez, junto con las suaves condiciones de proceso, una de las principales ventajas de la reacción, ya que esto significa que la mayor reactividad la presentan las moléculas que son más difíciles de desulfurizar en el proceso HDS y por lo tanto, las que requieren de condiciones de proceso más extremas. Esto hace a la tecnología particularmente útil en la desulfurización de corrientes de gasóleo ligero, constituyentes primordiales del pool de diesel en las refinerías actuales.

1.4.3. Catálisis homogénea en reacciones ODS.

Como se describió en la sección anterior, la fuerza con la cual interacciona el oxidante con la molécula organoazufrada depende no sólo de la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre, sino también de la polarización del radical positivo del oxidante; esto significa que a mayor polarización, mayor es la interacción y por lo tanto mayor es la velocidad de reacción. La catálisis homogénea de la reacción ODS aprovecha este principio; está demostrado que en el caso de los peroxiácidos, el grupo carbonilo actúa como aceptor de electrones, ocasionando una mayor polarización del grupo peroxi del peroxiácido. Esto hace a los peroxiácidos fuertes agentes oxidantes, ideales para las reacciones ODS.

La formación del peroxiácido se logra adicionando al sistema de reacción un fuerte agente oxidante (como es el caso del peróxido de hidrógeno) y un ácido orgánico. Los ácidos orgánicos más empleados con este fin han sido el ácido acético y el ácido fórmico. La formación del peroxiácido a partir de los reactivos mencionados lleva a la producción de una molécula de agua. El peroxiácido reacciona entonces con la molécula organoazufrada para producir el sulfóxido o la sulfona correspondiente, y nuevamente el ácido empleado para la formación del peroxiácido. Un esquema del mecanismo de catálisis homogénea para la oxidación de dibenzotiofeno se presenta en la Figura 1.13.

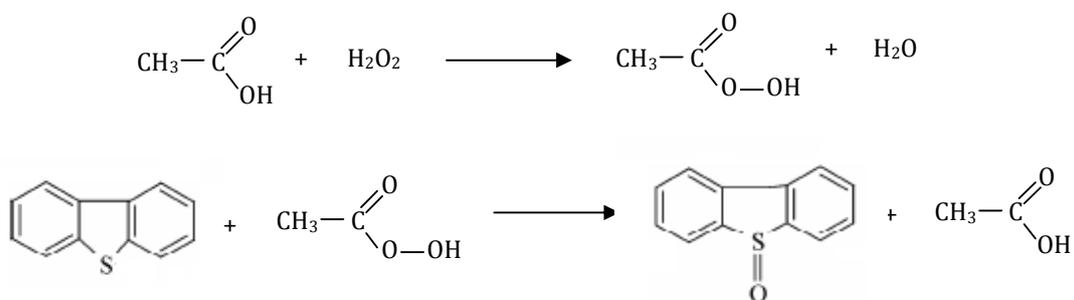


Figura 1.13. Mecanismo de catálisis homogénea en la oxidación de dibenzotiofeno con peroxiácido.



1.4.4. Catálisis heterogénea en reacciones ODS.

Varios son los estudios realizados en torno a la catálisis heterogénea en la oxidación de compuestos organoazufrados. *Otsuki et al (2001)* realizaron trabajos centrados en la oxidación de dibenzotiofeno en un medio de reacción compuesto por decahidronaftaleno y DBT, empleando como catalizadores óxidos de diferentes metales (Mn, Co, Mo, Pt.) soportados en alúmina, así como alúmina, sílice, titanía y óxido de zinc, y empleando como agente oxidante terbutil hipoclorito. Los resultados mostraron actividades catalíticas aceptables, teniendo en cuenta el bajo poder del oxidante empleado. *Jeyagowry et al (2006)* lograron la oxidación catalítica de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT a temperaturas en el rango de 400-470 K y presión atmosférica en diesel real empleando catalizadores de Mn y Co soportados en γ -Al₂O₃, empleando como oxidante aire. *Gómez-Bernal, Cedeño-Caero y Gutiérrez-Alejandre (2008)* demostraron la actividad de óxidos de vanadio soportados en alúmina en reacciones de oxidación de dibenzotiofeno empleando como medio de reacción MeCN y peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

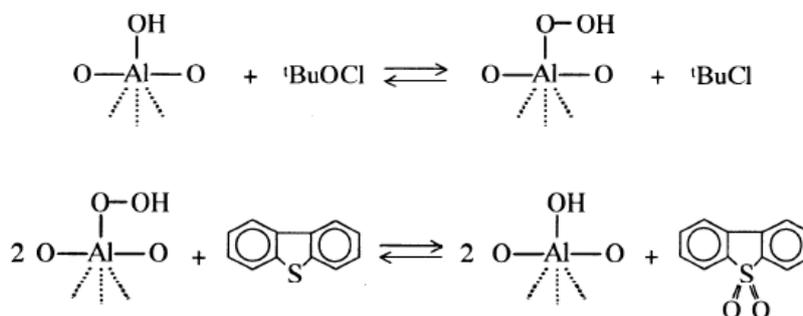


Figura 1.14. Hipotético mecanismo de catálisis heterogénea por formación de un peroxometal en reacción de oxidación de dibenzotiofeno empleando como agente oxidante terbutil hipoclorito (*Sheldon 1980*).

El mecanismo de catálisis heterogénea en la oxidación de compuestos organoazufrados aun no es claro, y actualmente es objeto de diferentes estudios. Al respecto, *Sheldon (1980)* propuso que el mecanismo estaba asociado a la formación de un peroxometal sobre la superficie del catalizador (Figura 1.14). Según el mecanismo propuesto, la intensidad de las interacciones entre el agente oxidante y el metal durante la formación del peroxometal, así como la estructura superficial del catalizador (por tratarse de un fenómeno superficial), definirían en cierta medida la capacidad catalítica del catalizador.



1.4.5. La extracción por solvente asociada a las reacciones ODS.

Como muchos de los procesos actuales para la eliminación de azufre de los combustibles, la tecnología de desulfurización por oxidación requiere de un proceso físico que permita retirar de manera efectiva el azufre de los mismos, ya que por sí sólo el proceso de oxidación no alcanza este objetivo. Al respecto, tres diferentes configuraciones son las que se podrían desarrollar:

- Una extracción por solvente posterior al proceso de oxidación. Esta configuración tiene la ventaja de que las sulfonas producidas tienen mayor carácter polar que las moléculas de azufre sin oxidar, permitiendo esto una mayor distribución (en porcentaje) de los compuestos de azufre sobre la fase extracto. Esta configuración tiene la desventaja de que se requiere la utilización de oxidantes solubles en la fase hidrocarburo, los cuales por lo general tienen un carácter oxidante débil.
- Una extracción por solvente previo al proceso de oxidación. Estudios realizados han demostrado que aproximadamente el 60-70% de las moléculas organoazufradas presentes en gasóleos ligeros pueden ser retiradas del hidrocarburo por un proceso de extracción con solvente. Posterior a la extracción, los compuestos de azufre son oxidados para aumentar así su polaridad y punto de ebullición y facilitar de esta manera la separación de estos compuestos del solvente por medio de un nuevo proceso de extracción o por un proceso de destilación. Esta configuración tiene la ventaja que permite la utilización de oxidantes de carácter fuerte; sin embargo, su principal desventaja es su incapacidad de retirar una gran parte del azufre presente en el hidrocarburo.
- Un proceso simultáneo de extracción y reacción. En el caso de utilizar oxidantes solubles en el hidrocarburo, la acción del disolvente de extracción se potencializa, ya que el porcentaje de moléculas organoazufradas que no es posible extraer de manera simple con el disolvente es oxidado en la fase hidrocarburo, produciendo sulfonas mucho más solubles en el disolvente de extracción que las moléculas de azufre originales. En el caso de la utilización de oxidantes de carácter fuerte solubles en el disolvente de extracción, la oxidación de los compuestos organoazufrados a sulfonas permite desplazar el equilibrio de extracción de las moléculas originales, posibilitando esto una mayor porcentaje de extracción.

1.5. El vanadio como catalizador en reacciones de oxidación.

Aparte de sus aplicaciones en metalurgia, en la actualidad la mayor utilización del vanadio se encuentra en la elaboración de catalizadores. Aproximadamente el 5% de la producción mundial de vanadio es



ANTECEDENTES

destinada a este propósito. *Weckhuysen y Keller (2003)* identificaron más de 28 reacciones de importancia en la industria química que empleaban como catalizadores óxidos de vanadio.

Según los autores citados en el párrafo anterior, la buena capacidad catalítica de los óxidos de vanadio en reacciones de oxidación está relacionada con la forma en que el metal y el oxígeno interaccionan en el óxido correspondiente. Tres son las formas en las cuales esta interacción puede presentarse, según los estudios acerca de la actividad catalítica de V_2O_5 en la oxidación de metanol a formaldehído publicados por *Weckhuysen (2001)*:

- Interacción en la forma de enlace $V=O$. Inicialmente se pensaba que este enlace terminal era el responsable de la actividad del vanadio en la catálisis de reacciones de oxidación; sin embargo el estudio, en donde se correlacionaron resultados obtenidos por espectroscopía Raman con resultados de actividad catalítica, concluyó que no existía una relación entre el número de enlaces $V=O$ presentes en el catalizador y la actividad catalítica del mismo.
- Interacción en la forma de enlace $O-V-O$. La cantidad de este tipo de enlaces que están presentes en el catalizador depende directamente de la carga de vanadio en el mismo. En el estudio se encontró que la actividad catalítica no sufrió modificaciones al variar la carga de V_2O_5 en un rango de 2-6%, lo cual llevó a concluir que este enlace tampoco aportaba mucho a la actividad catalítica del vanadio.
- Interacción en la forma de enlace $O-V-Soporte$. Basado en el hecho de que al cambiar el soporte el V_2O_5 exhibió actividad catalítica diferente, el autor concluyó que era este enlace el responsable de la actividad catalítica.

Lo propuesto por el autor es coherente con otras investigaciones, como las realizadas por *Oyama* y publicadas por *Centi (2001)*, en reacciones oxidativas de deshidrogenación de etano empleando V_2O_5 como catalizador. El autor encontró que V_2O_5 no soportado no exhibía comportamiento catalítico; sin embargo, al emplear V_2O_5 soportado en SiO_2 con cargas que oscilaban entre 5-6%, los resultados fueron óptimos. El mismo autor encontró que, a partir de cargas superiores a 10%, momento en el cual se considera inicia la formación de cristales de V_2O_5 , la actividad catalítica era la misma al aumentar la carga de vanadio.



OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es conocer acerca del desempeño bajo condiciones específicas, de un catalizador comercial de óxido de níquel y molibdeno soportado en alúmina e impregnado con óxidos de vanadio, en reacciones de oxidación de benzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno empleando como agente oxidante peróxido de hidrógeno.

La utilización de este tipo de catalizador en particular tiene un objetivo específico, y es la obtención de información que permita posteriormente evaluar la posibilidad de emplear catalizadores desechados de procesos HDS, pre-tratados por medio de oxidación, como catalizadores en reacciones de oxidación de compuestos organoazufrados refractarios.

Particularmente, se buscará encontrar una relación entre el estado cristalino y amorfo de los óxidos de vanadio presentes en los catalizadores y su desempeño en reacciones de desulfurización por oxidación, así como observar si mayores contenidos de vanadio permiten la obtención de mayores tasas de oxidación de compuestos organoazufrados.

Debido a que algunos de los resultados previos disponibles al respecto de estos sistemas, y a que algunas de las consideraciones teóricas sobre el posible fenómeno catalítico indican que el fenómeno se relaciona entre otros con las interacciones entre el agente oxidante y los metales presentes en el catalizador, otro de los objetivos será evaluar si el estado de oxidación de los metales tiene influencia en la forma como estos interactúan con el oxidante y si esto tiene relación con el desempeño del catalizador.

Finalmente, fenómenos como la lixiviación de los metales y la variación del estado de oxidación inicial de los mismos, variables que son de gran importancia en la robustez del desempeño del catalizador en procesos continuos, serán investigados de manera cualitativa.



3. CONSIDERACIONES Y RESTRICCIONES

La primera consideración tomada en cuenta durante el desarrollo de la Investigación fue el medio de reacción empleado. Como se expresó en la sección 1.4.5, la configuración de los procesos de desulfurización por reacción ODS implican la realización de una extracción por solvente; de ahí que fuese posible analizar el desempeño del catalizador en dos medios o fases diferentes: en la fase hidrocarburo (para lo cual se requiere el empleo de oxidantes solubles en fases orgánicas, los cuales por lo general tienen bajo poder oxidante) o en una fase compuesta por un disolvente de extracción (lo cual permite el empleo de oxidantes polares solubles en el solvente de extracción, los cuales por lo general pueden ser de fuerte carácter oxidante). En el presente trabajo se ha optado por la segunda opción, debido a que esto permite la utilización de oxidantes de alto poder los cuales pueden potencializar la cinética de la reacción y exponer de mejor manera la actividad del catalizador. Basado en trabajos previos realizados por *González-García y Cedeño-Caero (2009)*, se seleccionó como medio de reacción acetonitrilo (MeCN).

Las moléculas organoazufradas objeto de estudio fueron las consideradas como refractarias en los procesos HDS: dibenzotiofeno (DBT, reactivo analítico Sigma Aldrich 98% de pureza), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT, reactivo analítico Sigma Aldrich 96% de pureza) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, reactivo analítico Sigma Aldrich 97% pureza); los contenidos seleccionados para cada una de estas sustancias fueron 1 g/L de solución reactiva; teniendo en cuenta el peso molecular de cada una de las moléculas, el medio de reacción contenía aproximadamente 600 ppm de S, distribuidas de la siguiente manera: 217 ppm de S aportadas por el DBT, 197 ppm de S aportadas por el 4-MDBT y 186 ppm de S aportadas por el 4,6-DMDBT. Estos contenidos son muy similares a los contenidos que se pueden encontrar en un diesel comercial en México.

La configuración de reacción empleada fue por lotes (batch). El volumen de reacción se fijó en 50 mL y la duración de cada reacción en 120 min. El sistema se mantuvo bajo agitación constante durante todo el transcurso de reacción por medio un sistema de agitación magnética.

Debido a que una de las ventajas que hace atractiva a la tecnología son sus condiciones suaves de reacción, la presión de operación fue la presión atmosférica, que para el caso del Distrito Federal es de 585 mm de Hg (0.77 atm). La temperatura de operación seleccionada fue 333.15 K (60°C), temperatura que se consideró suficiente para obtener buenas cinéticas de reacción sin ocasionar evaporación del medio de reacción.



CONSIDERACIONES Y RESTRICCIONES

El agente oxidante seleccionado fue peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el cual se suministró al sistema en solución acuosa de 30% (% masa). Buscando evitar que los posibles efectos de descomposición de oxidante (ya fuera térmica o por efecto del catalizador) limitaran el avance de la reacción, este fue suministrado al sistema paulatinamente, en los tiempos de reacción 15, 30, 60 y 90 min. El volumen de solución de agente oxidante agregado al sistema en cada intervalo de tiempo fue de 0.5 mL, lo cual equivale a 4.85×10^{-3} mol H_2O_2 , cantidad que es 3.3 veces la cantidad estequiométrica requerida para la oxidación de todos los compuestos organoazufrados presentes en el medio de reacción a sus correspondientes sulfonas.

El tamaño de la muestra extraída del reactor para análisis en cada intervalo de tiempo fue de aproximadamente 0.8 mL, de los cuales 0.5 mL se destinaron para pruebas de yodometría y 0.3 mL para pruebas de cromatografía. De esta manera la diferencia entre el volumen adicionado al sistema y el volumen retirado a cada intervalo de tiempo era mínima, permitiendo mantener el volumen del sistema prácticamente constante durante todo el transcurso de la reacción.

La cantidad de catalizador empleada en cada una de las reacciones fue de 0.1 g. El catalizador fue adicionado al sistema en forma de pellets cilíndricos.



4. CATALIZADORES EMPLEADOS EN EL TRABAJO

De acuerdo a los objetivos del trabajo, se decidió la preparación de 4 diferentes grupos de catalizadores, así como de un catalizador auxiliar. El listado de los catalizadores empleados, así como sus principales características se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Listado de catalizadores empleados en diferentes etapas del trabajo.

CATALIZADOR	CARGA NOMINAL DE VANADIO (% masa)	ESTADO DE OXIDACION	OBJETIVO
C-20	0	Oxidado	Determinar la actividad catalítica de óxidos de molibdeno en reacción ODS.
C-20-OX	0	No determinado	Establecer modificaciones en el contenido de molibdeno en el catalizador C-20 por contacto del catalizador con medios con fuerte acidez (pH 2), similares a los de la solución de impregnación de vanadio.
C-20-21%V*	21	No determinado	Establecer la actividad catalítica de catalizador C-20 impregnado con especies monoméricas de óxidos de vanadio en reacciones ODS.
C-20-21%V*O		Oxidado	
C-20-21%V*R		Reducido	
C-20-21%V*RP1		Reducido parcialmente	
C-20-19%V	19	No determinado	Establecer la actividad catalítica de catalizador C-20 impregnado con especies cristalinas de óxidos de vanadio en reacciones ODS. Identificar la existencia de una relación entre la carga de vanadio y el desempeño del catalizador.
C-20-19%VO		Oxidado	
C-20-19%VR		Reducido	
C-20-19%VRP1		Reducido parcialmente	
C-20-29%V	29	No determinado	
C-20-29%VO		Oxidado	
C-20-29%VR		Reducido	
C-20-29%VRP1		Reducido parcialmente	
C-20-39%V	39	No determinado	
C-20-39%VO		Oxidado	
C-20-39%VR		Reducido	
C-20-39%VRP1		Reducido parcialmente	



Cabe mencionar que en la Tabla 4.1, los catalizadores con terminación O, R y RP1 corresponden respectivamente a los catalizadores oxidados, reducidos y reducidos parcialmente. Los catalizadores de los diferentes grupos que no tienen estas terminaciones corresponden a los catalizadores simplemente calcinados, en los cuales su estado de oxidación no está completamente determinado.

La matriz empleada durante la preparación de los catalizadores fue un catalizador comercial en forma de pellets cilíndricos de molibdeno y níquel soportado en alúmina (superficie BET 178 m²/g) etiquetado como catalizador C-20. La impregnación de la matriz con vanadio fue realizada por el método de impregnación por exceso de volumen con evaporación de la solución de impregnación, empleando como precursor metavanadato de amonio disuelto en una solución acuosa de ácido oxálico. Posterior a la impregnación, los catalizadores fueron sometidos a calcinación por 12 horas. El método de preparación se explica en detalle en el Anexo 2.

Los catalizadores con nomenclatura 21%V* tuvieron una variación principal durante su preparación. En estos, la solución de impregnación no fue evaporada previo al proceso de calcinación, si no que los pellets fueron retirados de la solución antes de su calcinación; esto para garantizar que no se presentaran especies cristalinas de vanadio. Es por ello que en su nomenclatura se incluye un * con el objeto de diferenciarlos de los otros catalizadores.

Los procesos de oxidación y reducción para la obtención de los catalizadores con nomenclatura O, R y RP1 fueron llevados a cabo en un equipo TPR estándar, igual al descrito en la sección 5. En el caso de los catalizadores parcialmente reducidos, el proceso de reducción fue interrumpido a una temperatura específica, cambiando el gas del flujo del equipo de una mezcla de H₂/Ar a una mezcla de Ar puro.



5. MEDIOS DE REACCION, DETERMINACION Y CARACTERIZACION

5.1. Medio de reacción.

La figura 5.1 presenta el dispositivo en el cual se desarrollaron las reacciones ODS.

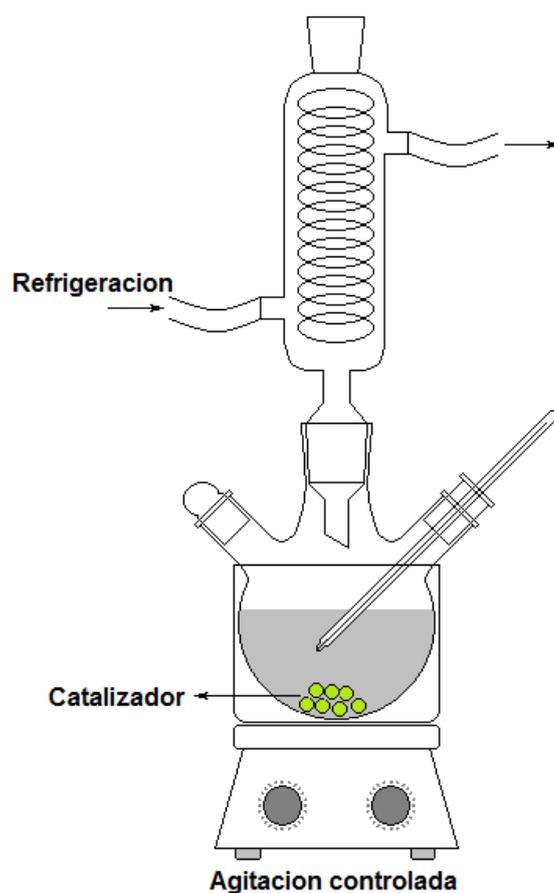


Figura 5.1. Dispositivo de reacción.

El dispositivo lo compone un reactor de 3 bocas con enchaquetamiento para control de temperatura. Durante la reacción, las bocas laterales permanecen cerradas, y la boca central es conectada a un condensador por el cual se hace circular agua de refrigeración, evitando así cualquier riesgo de evaporación. El control de temperatura se realiza haciendo circular por el enchaquetamiento agua a



333 K (60 °C), la cual es suministrada por intermedio de un sistema de bombeo con control de temperatura. La temperatura de la reacción es monitoreada durante todo el transcurso de la misma por medio de un termómetro introducido al reactor a través de una de las bocas laterales (ver esquema). La adición de oxidante y la toma de muestras se realizan por la otra boca del reactor. El sistema se encuentra apoyado sobre un dispositivo de agitación magnética.

5.2. Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización de catalizadores empleadas en el desarrollo del trabajo fueron las siguientes:

- Difracción de rayos X (DRX). El equipo empleado fue un difractómetro de polvo con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$) Siemens D500.
- Microscopía de barrido electrónico (SEM). El equipo empleado fue un microscopio Jeol JSM-5900 LV.
- Reducción a temperatura programada (TPR). El equipo empleado fue un equipo convencional con control de flujo, sistema de calentamiento con termocupla para registro de temperatura, detector de conductividad y PLC para programación de la tasa de incremento de temperatura, la cual se estableció para todas las pruebas en 10 K/min. Las muestras fueron cargadas al equipo en un tubo en U de cuarzo. Los gases empleados fueron: mezcla de H_2/Ar (70% H_2 , flujo 23.5 mL/min), y mezcla de O_2/He (15% de O_2 , flujo 28.5 mL/min).

5.3. Métodos de determinación.

Los métodos de determinación empleados fueron los siguientes:

- Concentración de H_2O_2 . El procedimiento de determinación empleado fue yodometría. El procedimiento es presentado en el Anexo 3.
- Contenido de compuestos organoazufrados. El procedimiento de determinación empleado fue cromatografía de gases. El equipo empleado fue un cromatografo HP 5890 Series II con una columna capilar PONA (recubrimiento metil silicona, 50m x 0.2mm x 0.5 mm).



6. RESULTADOS Y DISCUSION

Inicialmente, la discusión de los resultados se orientó hacia la obtención de un marco de referencia que permitiera definir si efectivamente el catalizador C-20 impregnado con óxidos de vanadio, bajo las condiciones planteadas, era catalizador para la oxidación de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT; fue así como los resultados permitieron cuantificar una actividad catalítica real de los óxidos de vanadio. Este marco de referencia no sólo se limitó a la reacción sin catalizador, sino también a reacción ODS con el catalizador original empleado como soporte para los óxidos de vanadio.

Una vez definido el marco de referencia, los resultados se orientaron hacia la identificación de una relación o tendencia de comportamiento entre el estado de oxidación del catalizador (y por lo tanto del vanadio), con su desempeño en la conversión de los compuestos organoazufrados de interés. En este aspecto los resultados mostraron una tendencia definida tanto en especies de vanadio monoméricas como especies de vanadio cristalinas, siendo diferente la tendencia en cada caso.

Posteriormente, la discusión se orientó hacia la identificación de una relación o tendencia de comportamiento entre la carga nominal de vanadio y el desempeño de los catalizadores. Si bien los resultados a este respecto no permitieron la identificación de una tendencia definida, debido a la complejidad y simultaneidad de los procesos que ocurren en el sistema, sí cabe destacar que en este punto los resultados fueron útiles para identificar una fuerte relación entre la actividad catalítica y el contenido de oxidante, indicando esto que aspectos como la conversión de la parte no catalizada del sistema, la aparente desactivación del catalizador debido a los productos de descomposición del agente oxidante y la posibilidad de oxidación de los metales reducidos por parte del mismo agente oxidante eran aspectos influyentes en los resultados.

Debido a que los resultados indicaron una relación entre el estado de oxidación de los metales y el desempeño del catalizador, además del hecho de que las observaciones realizadas en el sistema indicaron la realización de procesos de oxidación de los metales del catalizador, el paso siguiente fue establecer si estados de oxidación intermedios permitían obtener mejores resultados. Esto fue analizado en la sección 6.3.4.

Finalmente se buscó constatar de manera cualitativa fenómenos como la lixiviación de los metales del catalizador, así como la variación en los estados de oxidación de los mismos durante las reacciones ODS. Estos procesos fueron confirmados por los resultados discutidos en las secciones 6.3.5 y 6.3.6



6.1. Reacción ODS sin la presencia de catalizador.

La variación de la conversión de compuestos organoazufrados con el tiempo de reacción que se obtuvo durante la reacción ODS sin la presencia de catalizador, es presentada en la Figura 6.1.

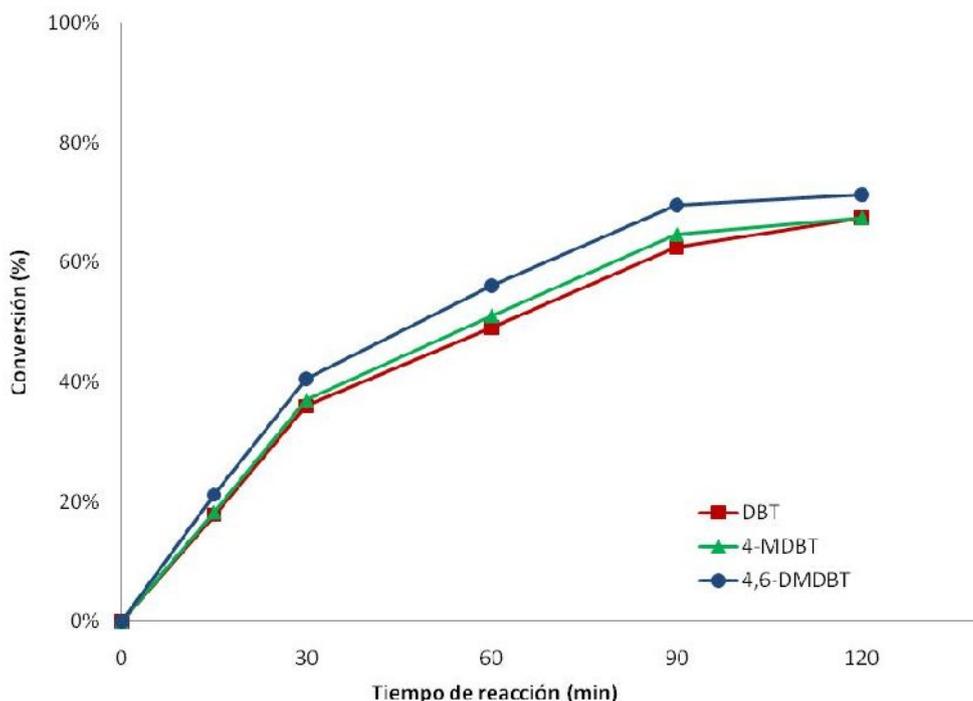


Figura 6.1. Conversión de compuestos organoazufrados en reacción ODS sin la presencia de catalizador.

Los resultados ponen en evidencia la ocurrencia en el sistema de un fenómeno (ya sea físico o químico) por el cual la concentración de compuestos organoazufrados disminuye a medida que avanza el tiempo de reacción. Si tomamos en cuenta que las temperaturas de ebullición de los compuestos organoazufrados presentes en el sistema son altas (con respecto a la temperatura de operación), que el sistema presenta sólo una fase (agua y MeCN son solubles en las proporciones presentes en el sistema), y que en el mismo opera un condensador de vapores, entonces la posibilidad de un fenómeno físico parece descartable. Los resultados obtenidos para la variable A_i/A_t (conteos de sulfonas / conteos totales) en las muestras extraídas del reactor a diferentes tiempos de reacción y analizadas por cromatografía (Tabla 6.1), demuestran el aumento en la concentración de las sulfonas correspondientes (MDBTS, 4-MDBTS y 4,6-DMDBTS), llevando este hecho a concluir que en el sistema se lleva a cabo una oxidación de los compuestos organoazufrados.



RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 6.1. Relación A_i/A_t en cromatografía para sulfonas en reacción ODS sin la presencia de catalizador.

TIEMPO (min)	RELACION A_i/A_t CROMATOGRAFIA		
	DBTS	4-MDBTS	4,6-DMDBTS
0	0	0	0
15	3.0×10^{-4}	1.8×10^{-4}	9.3×10^{-5}
30	7.0×10^{-4}	4.3×10^{-4}	2.3×10^{-4}
60	8.9×10^{-4}	5.8×10^{-4}	3.3×10^{-4}
90	9.5×10^{-4}	6.5×10^{-4}	3.7×10^{-4}
120	1.3×10^{-3}	8.9×10^{-4}	5.5×10^{-4}

Las diferencias en las curvas de conversión permiten deducir el siguiente orden de reactividad para la reacción ODS sin la presencia de catalizador: 4,6-DMDBT > 4-MDBT > MDBT. Este orden de reactividad es similar al reportado por diferentes autores, entre ellos *Aida et al (1995)*. El autor atribuye a la diferencia en la densidad electrónica del átomo de azufre las diferencias de reactividad; es así como el 4,6-DMDBT sería más reactivo, debido a la presencia de los grupos metil en las cercanías al átomo de azufre, lo cual aumenta la densidad electrónica alrededor del mismo y facilita su oxidación. Aun así, las diferencias de reactividad encontradas no son significativas, por lo menos para hablar de una marcada orientación de la reacción al respecto.

Los resultados de contenido de agente oxidante (presentados en la Figura 6.2) confirman la disminución de la concentración de H_2O_2 en el sistema conforme avanza la reacción. Los balances molares realizados con los resultados de cromatografía y titulación, ponen en evidencia la existencia de una descomposición del oxidante, la cual para esta reacción se cuantifica en 4.08×10^{-3} mol (16.8% del total de agente oxidante adicionado al sistema). Si tenemos en cuenta que para la oxidación total de los compuestos organoazufrados presentes en el sistema, tan solo se requieren 1.47×10^{-3} mol de oxidante (cantidad que solo es el 36% del total de moles perdidas por descomposición), entonces resulta no sólo evidente sino justificable las adiciones sucesivas de oxidante que se llevaron a cabo durante el transcurso de la reacción.

Los resultados indican claramente que la reacción de oxidación de compuestos organoazufrados bajo las condiciones empleadas y sin la presencia de catalizador, se lleva a cabo; por lo tanto, esta reactividad debe ser tenida en cuenta a la hora de analizar la actividad catalítica de los catalizadores preparados y analizados durante la investigación.



RESULTADOS Y DISCUSION

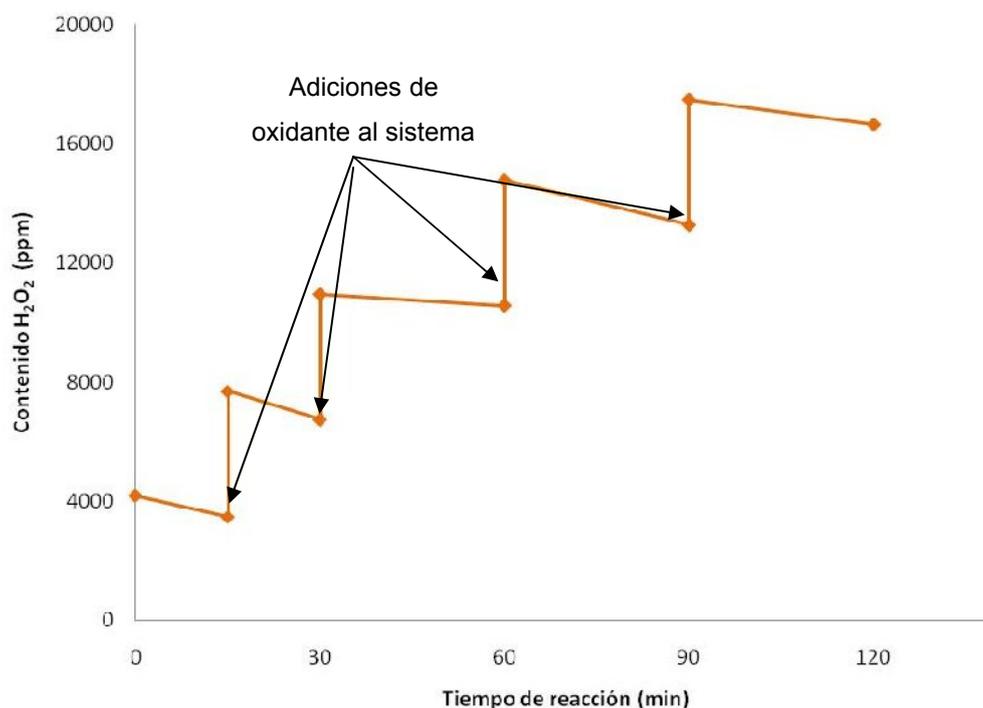


Figura 6.2. Contenido de H₂O₂ en reacción ODS sin la presencia de catalizador.

Si bien los datos termodinámicos disponibles para esta reacción dan cuenta de que el proceso es prácticamente irreversible, los resultados obtenidos muestran una estabilización de la conversión para las 3 moléculas organoazufradas en estudio en valores aproximados al 70%. No se tiene certeza sobre cual o cuales variables ocasionan este estancamiento; estudios realizados por *Gómez-Bernal y Cedeño Caero (2009)* mostraron como la presencia de agua en el medio de reacción en estudio (la cual en este caso es adicionada de forma paulatina al sistema con el agente oxidante) llevaba a la disminución en los valores de conversión en la oxidación de compuestos organoazufrados a sus correspondientes sulfonas, sin encontrar una razón específica para este comportamiento.

6.2. Reacción ODS empleando catalizador C-20.

6.2.1. Caracterización catalizador C-20.

6.2.1.1. Microscopía de barrido electrónico (SEM).

Los resultados de contenido elemental obtenidos por microscopía de barrido electrónico (SEM) para el catalizador C-20 se presentan en la Tabla 6.2.



RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados en mención muestran al catalizador comercial C-20 como un catalizador con un contenido de molibdeno y níquel similar al del promedio de catalizadores comerciales para HDS.

Tabla 6.2. Contenido elemental (microscopía SEM) catalizador C-20.

ELEMENTO	% MASA
Aluminio	36.9
Fósforo	1.5
Molibdeno	22.2
Níquel	9.7
Oxígeno	29.7

6.2.1.2. Difracción de rayos X.

Los resultados de difracción de rayos X son presentados en la Figura 6.3. Los resultados indican la presencia predominante de γ -Al₂O₃ en fase cristalina (JCPDS 29-063). La existencia de un pico de difracción en $2\theta=26.5^\circ$ es atribuida a la especie cristalina Mo₉O₂₆ (JCPDS 12-0753). La ausencia de otros picos de difracción para las especies cristalinas de óxidos de molibdeno hace suponer que la mayor parte de éste se encuentra distribuido en forma de pequeños cristales de tamaño inferior a 40 Å o en especies amorfas.

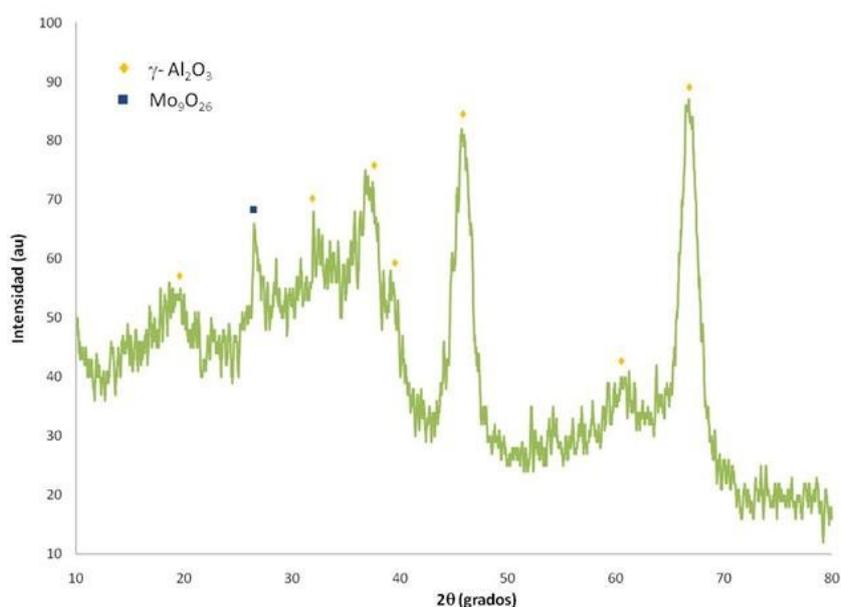


Figura 6.3. Difracción de rayos X catalizador C-20.



6.2.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR).

Los resultados de reducción a temperatura programada del catalizador C-20 son presentados en la Figura 6.4. Como es de esperarse, los resultados muestran la presencia de especies reducibles en el catalizador (presumiblemente especies reducibles de molibdeno y níquel).

Los resultados indican claramente la presencia de un pico de reducción en el intervalo de 477-690 K, con un máximo de reducción ubicado en 592 K. Según estudios realizados por *Grzechowiak et al (2003)*, este pico corresponde a la reducción de especies de polimolibdato dispersas en la superficie del catalizador (presumiblemente molibdato de aluminio); el mismo autor asegura que el consumo de hidrógeno observado en este pico se debe a la reducción de la especie Mo^{+6} a Mo^{+5} . Los cálculos de consumo de hidrógeno realizados en este intervalo de temperatura arrojan un valor de 8.63×10^{-4} mol de H_2/g catalizador, lo cual, en conjunto con los resultados de microscopía SEM indican una relación de H/Mo de 0.75, dando cierta veracidad a la reducción propuesta por el autor.

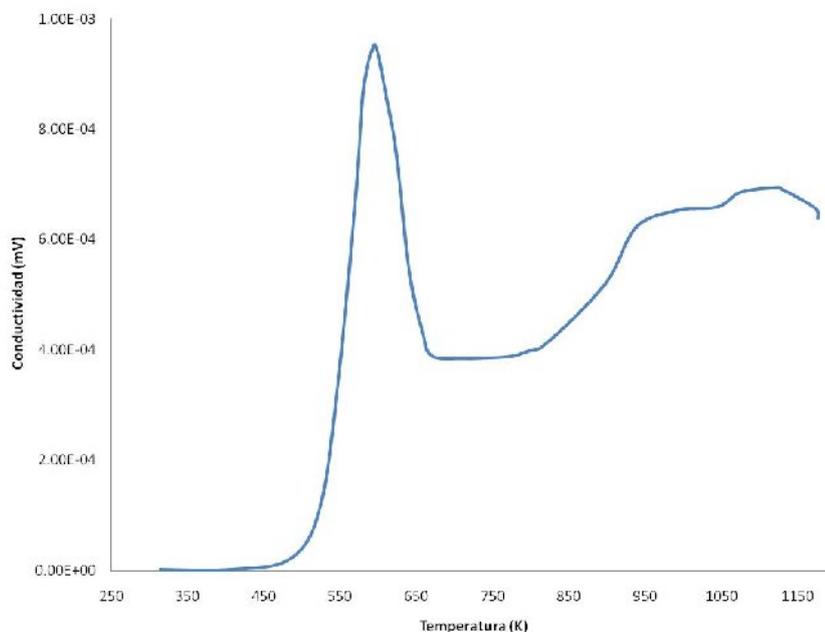


Figura 6.4. Reducción a temperatura programada catalizador C-20 (0.27 g de catalizador).

El TPR también muestra la presencia de una segunda y tercera región de reducción, ubicadas en los intervalos 691-835 K y 835 >>>1180 K. Estas regiones, las cuales no están tan claramente definidas como la primera, corresponden según *Grzechowiak et al (2003)* inicialmente a la reducción de Mo^{+5} a



RESULTADOS Y DISCUSION

Mo⁴⁺, para luego darse la reducción hasta incluso molibdeno metálico; los estudios realizados por *Domínguez-Crespo et al (2008)* indican la posibilidad de que la segunda región de reducción corresponda a la reducción en paralelo de Mo⁵⁺ a Mo⁴⁺ y de Ni³⁺ a Ni²⁺ (el pico de reducción característico del níquel presenta una amplitud considerable, como el observado en la segunda zona); el mismo autor atribuye a la formación de molibdeno y níquel metálico la presencia de la última zona de reducción.

6.2.2. Desempeño del catalizador C-20 en reacción ODS.

La variación de la conversión de compuestos organoazufrados con el tiempo de reacción, que se obtuvo durante la reacción ODS empleando catalizador C-20, es presentada en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Conversión de compuestos organoazufrados en reacción ODS empleando catalizador C-20.

TIEMPO (min)	CONVERSION (%)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
0	0	0	0
15	37	25	18
30	56	43	35
60	73	62	54
90	83	74	68
120	90	82	78

Al comparar los resultados con los obtenidos en la reacción ODS sin catalizador (Figuras 6.5 y 6.6), se observa una mayor tasa de desaparición de compuestos organoazufrados con el tiempo de reacción; la no disponibilidad de curvas de calibración en cromatografía para las sulfonas obtenidas en las reacciones ODS (los reactivos comerciales no se encuentran disponibles) impide la elaboración de balances molares que permitan constatar la correspondencia entre las moles convertidas de dibenzotiofenos y las moles generadas de sulfonas. Sin embargo, los resultados de conteos parciales de sulfonas obtenidos en las muestras extraídas del reactor y analizadas por cromatografía, permiten constatar una mayor generación de sulfonas con el tiempo de reacción, en comparación con los resultados obtenidos durante la reacción ODS sin catalizador, esto último permitiendo concluir que la presencia del catalizador C-20 en el sistema aumenta la tasa de oxidación de compuestos organoazufrados con respecto a reacciones ODS sin la presencia de catalizador.

Los resultados indican que γ -Al₂O₃, así como óxidos de molibdeno y níquel pueden actuar como catalizadores en reacciones de oxidación de compuestos organoazufrados. Trabajos realizados por



RESULTADOS Y DISCUSION

Otsuki *et al* (2001) demostraron la capacidad catalítica de γ -Al₂O₃ y óxidos de molibdeno en la oxidación de dibenzotiofeno, empleando como medio de reacción decahidronaftaleno y como agente oxidante *terbutil hipoclorito*; así mismo este fenómeno también fue documentado por González-García y Cedeño-Caero (2009) empleando como medio de reacción MeCN y H₂O₂ como agente oxidante.

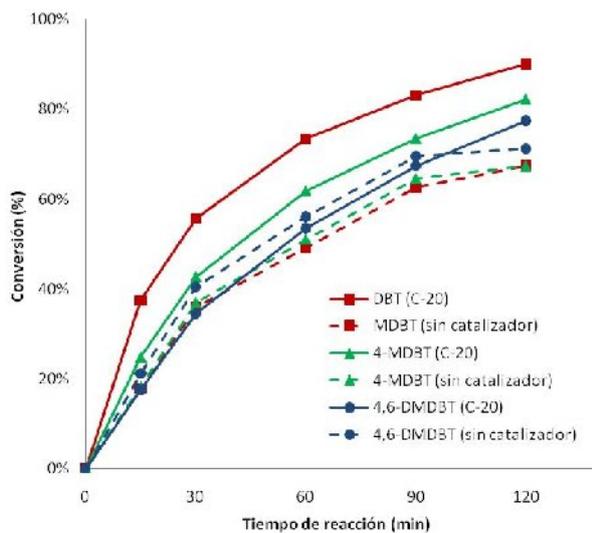


Figura 6.5. Comparación conversión compuestos organoazufrados en reacción ODS empleando catalizador C-20 y sin catalizador.

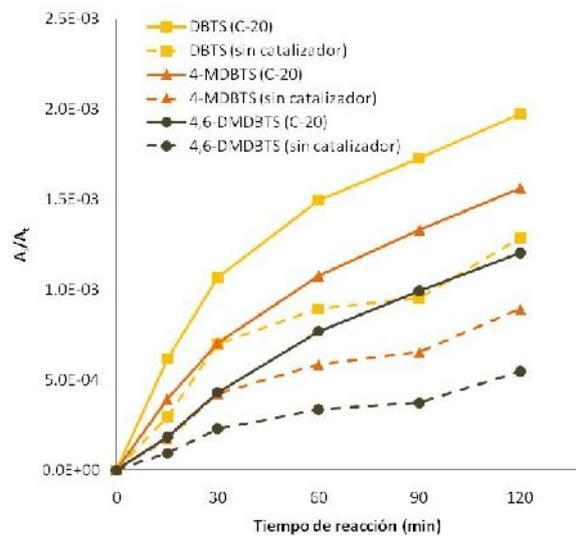


Figura 6.6. Comparación relación A_i/A_e en cromatografía para sulfonas en reacción ODS empleando catalizador C-20 y sin catalizador.

A diferencia de los resultados obtenidos en la reacción ODS sin catalizador, en esta ocasión se observa de manera evidente un marcado orden de reactividad; en este caso, el orden es contrario al registrado en la reacción ODS sin catalizador: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. Esto puede ser un indicio de que el fenómeno catalítico puede estar asociado a algún proceso a nivel de la superficie del catalizador, en cuyo caso el tamaño y la geometría molecular de los compuestos organoazufrados adquieren importancia.

Los resultados parecen adaptarse al mecanismo propuesto por Sheldon *et al* (2001). De acuerdo a éste, la formación de un peroxometal sobre la superficie del catalizador implicaría no solo la adsorción del oxidante sobre la superficie del catalizador, sino también el desplazamiento de los compuestos organoazufrados hacia la superficie del mismo, para posteriormente desorberse de la superficie en la forma de sulfonas; estos dos últimos procesos hacen que el tamaño y la geometría molecular de los compuestos implicados adquiera importancia, debido a la transferencia de masa, hecho que es observado en los resultados de conversión de la reacción ODS empleando catalizador C-20.



La Figura 6.7 muestra la variación del contenido de agente oxidante con el tiempo en la reacción ODS empleando catalizador C-20. Los resultados indican una mayor disminución del contenido de agente oxidante con el tiempo, comparado con la registrada en la reacción ODS sin catalizador. Los resultados indican no sólo un mayor consumo de oxidante (debido a la mayor conversión de moléculas organoazufradas), sino también una mayor descomposición del mismo, la cual se calcula en 7.08×10^{-3} mol (73.5% superior a la registrada en la reacción ODS sin catalizador); esto puede estar relacionado con el mecanismo de catálisis mencionado anteriormente, ya que la formación de un peroxometal en la superficie puede promover también la descomposición de H_2O_2 en O_2 y H_2O .

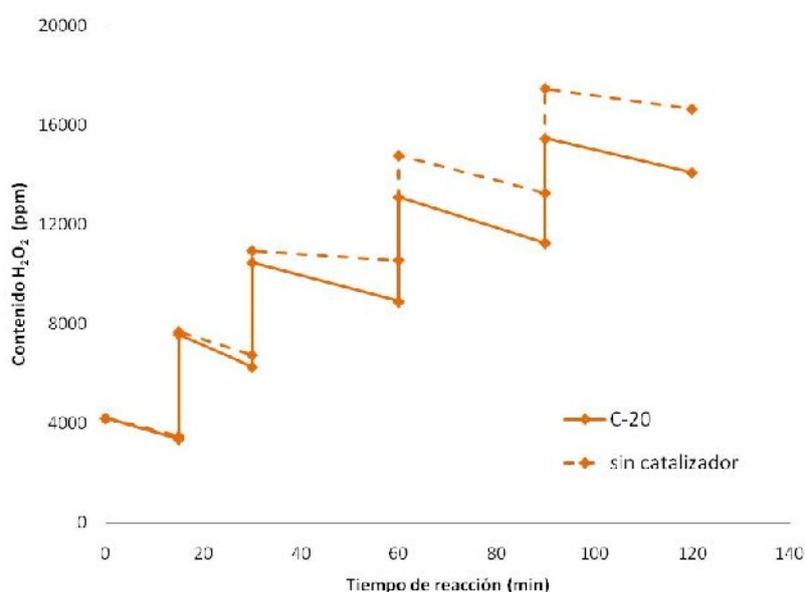


Figura 6.7. Comparación contenido de H_2O_2 en reacción ODS empleando catalizador C-20 y sin catalizador.

6.3. Reacción ODS empleando catalizadores C-20 impregnados con vanadio.

Una vez definido el marco de referencia que permite establecer realmente la magnitud del aporte del vanadio en la catálisis de la oxidación de los compuestos organoazufrados de interés, procedemos a analizar los resultados correspondientes a los catalizadores C-20 impregnados con vanadio. Previo a la discusión de los resultados de caracterización y actividad, se considera pertinente discutir un fenómeno evidenciado durante la preparación de estos catalizadores, como fue la lixiviación del molibdeno. Posterior a esto, se analizará la estructura y actividad de los catalizadores impregnados con vanadio, tanto especies monoméricas como cristalinas.



6.3.1. Efecto de la etapa de impregnación en el contenido de molibdeno en catalizadores C-20 impregnados con vanadio (catalizador C-20-OX).

El catalizador C-20-OX fue preparado con el objetivo de analizar las interacciones entre el catalizador C-20 y la solución de impregnación de vanadio. Inicialmente, se observó una pérdida de masa de los pellets de catalizador C-20 durante el proceso de impregnación de 27.3%; esta pérdida es un indicio de la posible dilución de algunos elementos del catalizador en la solución de impregnación.

6.3.1.1. Microscopía de barrido electrónico (SEM).

Los resultados de contenido elemental obtenidos por microscopía de barrido electrónico (SEM) para el catalizador C-20-OX y su comparación con los resultados obtenidos para el catalizador C-20 se presentan en la Tabla 6.4 y la Figura 6.8 respectivamente.

Los resultados del análisis ponen en evidencia la existencia de fuertes interacciones entre los componentes del catalizador C-20 y la solución de impregnación. Por efecto del contacto se registra una drástica disminución del contenido de molibdeno, cuyo contenido varía de 22.18% a 3.39% (% masa); el contenido de aluminio también se ve afectado, variando de 36.89% a 33.93% (% masa). Como consecuencia de la dilución de estos dos componentes y la correspondiente disminución de masa de pellets de catalizador, se presenta un aumento en los porcentajes de oxígeno y níquel.

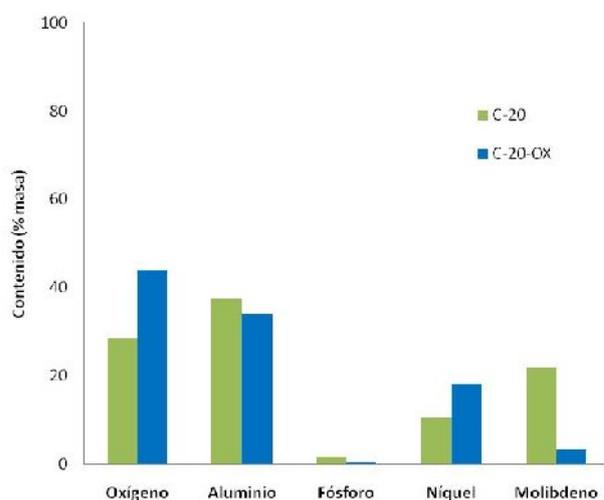


Figura 6.8. Comparación de la composición de catalizadores C-20 y C-20-OX.

Tabla 6.4. Contenido elemental (microscopía SEM) catalizador C-20-OX.

ELEMENTO	% MASA
Aluminio	33.9
Fósforo	0.4
Molibdeno	3.4
Níquel	18.2
Oxígeno	44.0

La disolución de molibdeno en medio ácido ha sido documentada en diferentes trabajos, entre ellos los realizados por Huang *et al* (2004). El trióxido de molibdeno (MoO_3) se solubiliza en medios acuosos ácidos, formando el anión molibdato ácido (HMoO_4^-). Este anión es estable a valores de pH en el



intervalo de 2-6; a valores de pH inferiores, el anión se combina con los iones hidronio para formar ácido molíbdico sólido. Así mismo, trabajos realizados por *Ng et al (1985)* demuestran la formación de complejos entre los iones oxalato y los óxidos de molibdeno hidratados, cuya estabilidad y estructura dependen del pH; en el caso del catalizador C-20-OX, la solución de impregnación tenía un pH entre 1.0-2.0. Esto lleva a pensar que una parte del molibdeno se solubilizó en la forma de molibdato ácido y de complejos de oxalato con óxidos de molibdeno, y una pequeña proporción permaneció en el catalizador, ya fuera como trióxidos de molibdeno, molibdatos de aluminio o ácido molíbdico.

La disolución de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, particularmente en procesos de impregnación llevados a cabo a valores de pH muy inferiores al punto IEP (el cual a su vez es el valor de pH de menor solubilidad del sólido) ha sido documentada. Se sabe que la alúmina se disuelve en procesos de impregnación de alta acidez, y que una fracción del aluminio disuelto puede ser re-absorbido durante otras etapas de la preparación. En este caso particular, la alúmina entró en contacto con una solución de impregnación cuyo valor de pH es muy lejano del punto IEP de la alúmina, el cual se encuentra a un valor de pH entre 7-9, pudiendo ser esta la causa de su dilución.

La no dilución del níquel en la solución de impregnación, se debe a la presencia de aniones oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) en la misma; según *Pulvirenti et al (2009)*, el trióxido de níquel en soluciones acuosas forma NiOOH , la cual es una especie de hidróxido hidratado. Esta especie es soluble en soluciones acuosas con valores de pH inferiores a 3.5-4.0 (IEP del óxido de níquel); sin embargo, su solubilidad está limitada por la presencia de aniones que puedan formar sales insolubles con níquel. En este caso particular, la presencia de iones oxalato llevó a la formación de oxalato de níquel, sal cuyo valor de K_{ps} es de 7.15×10^{-5} a 298.15 K. Esto hizo que, a pesar de encontrarse en un medio ácido por debajo del punto IEP del óxido de níquel, este no se diluyera en la solución de impregnación y permaneciera en el catalizador.

6.3.1.2. Reducción a temperatura programada (TPR).

Los resultados de reducción a temperatura programada del catalizador C-20-OX y su comparación con los resultados obtenidos para el catalizador C-20 son presentados en la Figura 6.9 y la Tabla 6.5.

Los resultados confirman la disminución de la carga de metales en el catalizador C-20-OX. Al comparar el consumo de H_2 con el obtenido en el caso del catalizador C-20, observamos una disminución de 5.89×10^{-4} mol H_2 , lo cual, suponiendo que el pico de reducción analizado corresponde a la reducción de Mo^{+6} a Mo^{+5} , equivale a una disminución de 0.11 g molibdeno /g catalizador, cantidad inferior a la que se podría calcular de acuerdo a los resultados de microscopía SEM. Las menores temperaturas registradas para características como el inicio y el final del pico de reducción, así como la menor



temperatura de máxima reducción, se deben a que en el caso del catalizador C-20-OX, las especies de molibdeno remanentes permanecen en un estado muy disperso y sin aglomeraciones, razón por la cual las interacciones a nivel molecular son menores, facilitando esto la reducción a menores temperaturas.

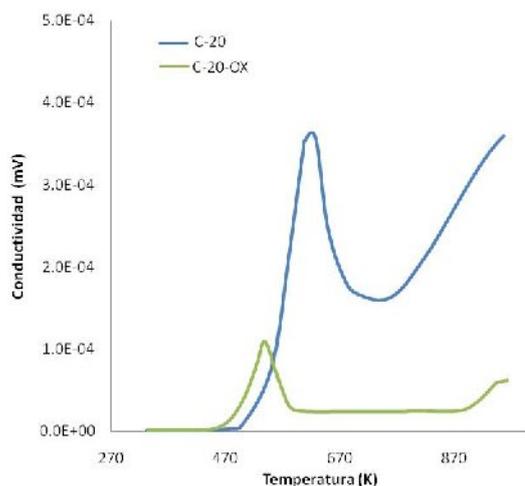


Figura 6.9. Reducción a temperatura programada (TPR) catalizadores C-20 y C-20-OX.

Tabla 6.5. Características pico de reducción 1 TPR catalizadores C-20 y C-20-OX.

CARACTERISTICA PICO DE REDUCCION 1	C-20 (0.1 g)	C-20-OX (0.1 g)
T_i (K)	494	460
T_f (K)	670	580
T_{max} (K)	613	539
Consumo H_2 (mol/g _{cat})	7.4×10^{-4}	1.6×10^{-4}

6.3.2. Reacción ODS empleando catalizadores C-20 con presencia de especies no cristalinas de vanadio (catalizadores C-20-21%V*).

La discusión del desempeño de catalizadores C-20 impregnados con vanadio se inicia con los catalizadores con especies no cristalinas de vanadio. Teóricamente, la cantidad de vanadio impregnada en estos catalizadores es la máxima que es posible incorporar al catalizador sin tener que forzar a la evaporación de la solución de impregnación. Este grupo consta de 3 catalizadores (calcinado, oxidado, reducido), los cuales tienen igual contenido de metales, pero diferentes estados de oxidación. Debido al método empleado para modificar el estado de oxidación, cada catalizador tiene un tratamiento térmico diferente. Debe tenerse en cuenta que de acuerdo a lo anterior, no todas las técnicas de caracterización fueron empleadas en todos los catalizadores del grupo.

6.3.2.1. Caracterización de catalizadores C-20-21%V*.

6.3.2.1.1. Microscopía de barrido electrónico (SEM).

Los resultados de contenido elemental obtenidos por microscopía de barrido electrónico (SEM) para los catalizadores C-20-21%V* y su comparación con los resultados obtenidos para el catalizador original C-20 son presentados en la Figura 6.10.



RESULTADOS Y DISCUSION

A pesar de las pequeñas diferencias registradas, en promedio los resultados obtenidos muestran una composición similar para los catalizadores C-20-21%V* calcinado y oxidado. Como era de esperarse, los resultados indican una drástica reducción en el contenido de molibdeno con respecto al contenido del catalizador C-20; sin embargo, contrario a lo analizado en la sección 6.3.1, durante la etapa de preparación se presentaron interacciones entre el níquel y la solución de impregnación, provocando esto la disminución de este metal en el catalizador. Esta interacción se debe a la ausencia de iones oxalato en la solución de impregnación; según el mecanismo de anclaje del vanadio propuesto por *Weckhuysen y Keller (2003)* (ver Anexo 2), los iones vanadato interactúan con los iones oxalato, produciendo un complejo de vanadio, oxígeno y iones oxalato en la solución de impregnación. Esto implica que los iones oxalato no están libres en la solución, sino que forman parte de complejos metálicos; esto disminuye la concentración efectiva de estos iones en el seno de la solución, desplazando el equilibrio de disolución del oxalato de níquel, provocando esto la dilución de este metal.

Los aumentos en los contenidos de Al y O se deben a la migración de molibdeno y níquel del catalizador.

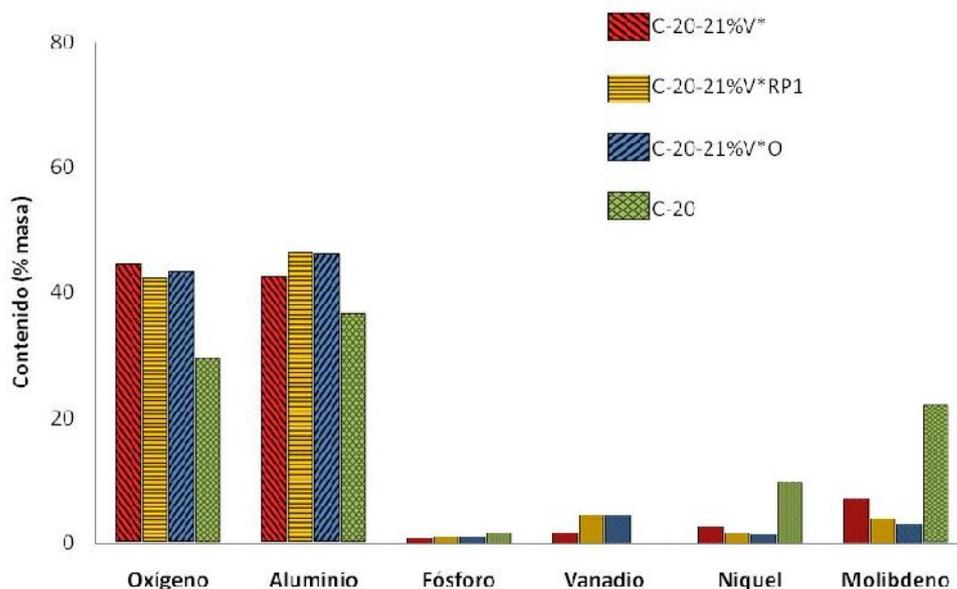


Figura 6.10. Comparación de la composición de catalizadores C-20 y C-20-21%V*.

6.3.2.1.2. Difracción de rayos X.

Los resultados de difracción de rayos X de este grupo de catalizadores son presentados en la Figura 6.11.



RESULTADOS Y DISCUSION

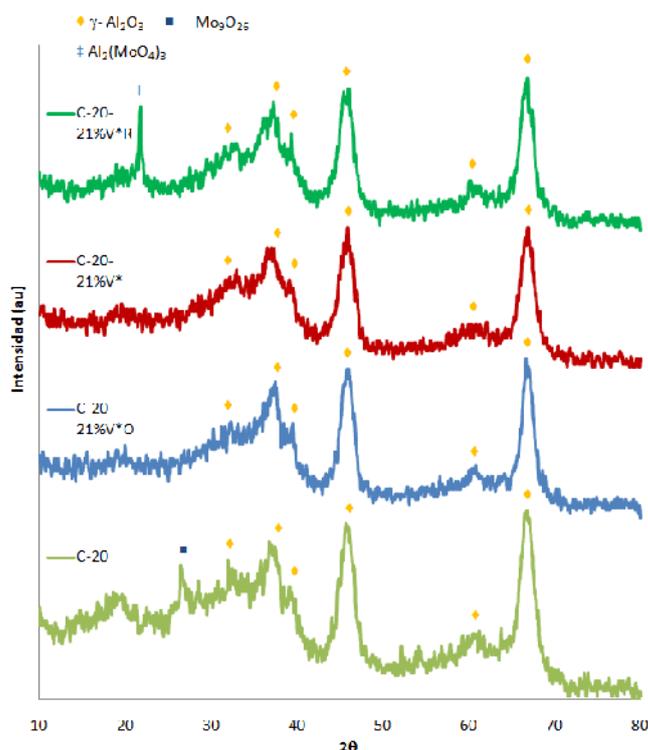


Figura 6.11. Difracción de rayos X catalizadores C-20 y C-20-21%V*.

Los resultados muestran de manera clara la presencia de una especie cristalina predominante en los catalizadores analizados: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los bajos porcentajes de Mo y V remanentes en los catalizadores analizados hacen que los óxidos de estos metales estén presentes sobre la superficie presumiblemente en estructuras monoméricas no cristalinas, no siendo estas identificables por medio de DRX. La ausencia del pico de difracción en $2\theta=26.5^\circ$, que había sido identificado en el catalizador C-20 como Mo_9O_{26} confirma nuevamente la dilución de molibdeno hacia el seno de la solución de impregnación.

6.3.2.1.3. Reducción a temperatura programada.

Los resultados de las pruebas de reducción a temperatura programada de los catalizadores C-20-21%V* y C-20-21%V*O son presentados en la Figura 6.12 y la Tabla 6.6.

Como es de esperarse, los resultados indican la presencia de especies reducibles en los 2 catalizadores analizados. Los resultados obtenidos para el catalizador C-20 y los resultados de las calibraciones realizadas al equipo con V_2O_5 indican que el primer pico de reducción observado debe corresponder a la reducción principalmente de óxidos de molibdeno presentes en el catalizador original y óxidos de



RESULTADOS Y DISCUSION

vanadio formados a partir del proceso de impregnación y calcinación. Para facilitar el análisis, se decide definir la variable η ($\frac{\text{C-20-21\%V}^*}{\text{C-20-21\%V}^* + \text{C-20-21\%V}^* \text{O}}$). En el caso del catalizador C-20-21%V*, los resultados de la variable η indican que el vanadio presente no se encontraba totalmente oxidado, sino en un estado de oxidación intermedio, a pesar de haber sido calcinado durante 12 horas.

Tabla 6.6. Reducción a temperatura programada (TPR) catalizadores C-20-21%V*.

PICO DE REDUCCION 1	C-20-21%V* (0.11 g)	C-20-21%V*O (0.18 g)
T _i (K)	411	409
T _f (K)	605	690
T _{max} (K)	553	589
Consumo H ₂ (mol/g _{cat})	4.5x10 ⁻⁴	1.1x10 ⁻³
η	0.42	1

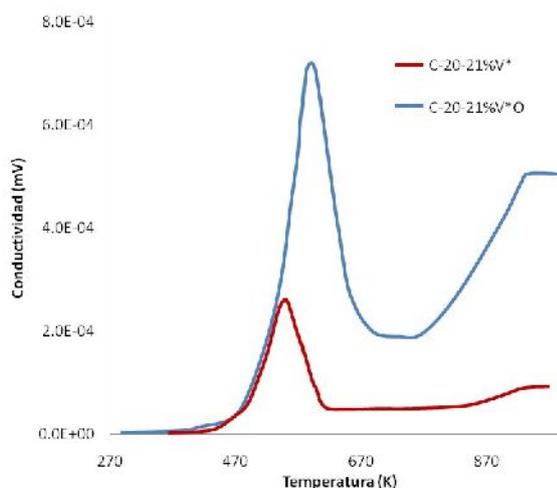


Figura 6.12. Reducción a temperatura programada catalizadores C-20-21%V*.

Si analizamos en conjunto los resultados obtenidos en TPR para el catalizador C-20-21%V*O con los resultados de contenido de Mo obtenidos por microscopía SEM, y suponemos que el pico de reducción analizado corresponde a la reducción de Mo⁺⁶ a Mo⁺⁵, y de V⁺⁵ a V⁺³, entonces se obtiene un contenido de vanadio en el catalizador (% masa) de 4.04%, resultado que es coherente con la carga del mismo metal obtenida por microscopía SEM.

Los resultados de la Tabla 6.6 también muestran temperaturas de inicio de reducción más bajas que las registradas para el catalizador C-20. Esto puede estar relacionado con el hecho de que la presencia de vanadio promueva interacciones de este metal con el molibdeno, haciendo más fácilmente reducibles los metales en conjunto (sinergia) que por separado.

6.3.2.2. Desempeño de los catalizadores C-20-21%V* en reacción ODS.

La Figura 6.13 muestra la variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de agente oxidante con el tiempo de reacción que se obtuvo durante las reacciones ODS empleando catalizadores C-20-21%V* y su comparación con los resultados obtenidos durante las reacciones ODS sin catalizador y empleando catalizador C-20 (Tabla de resultados disponible en el Anexo 1).



RESULTADOS Y DISCUSION

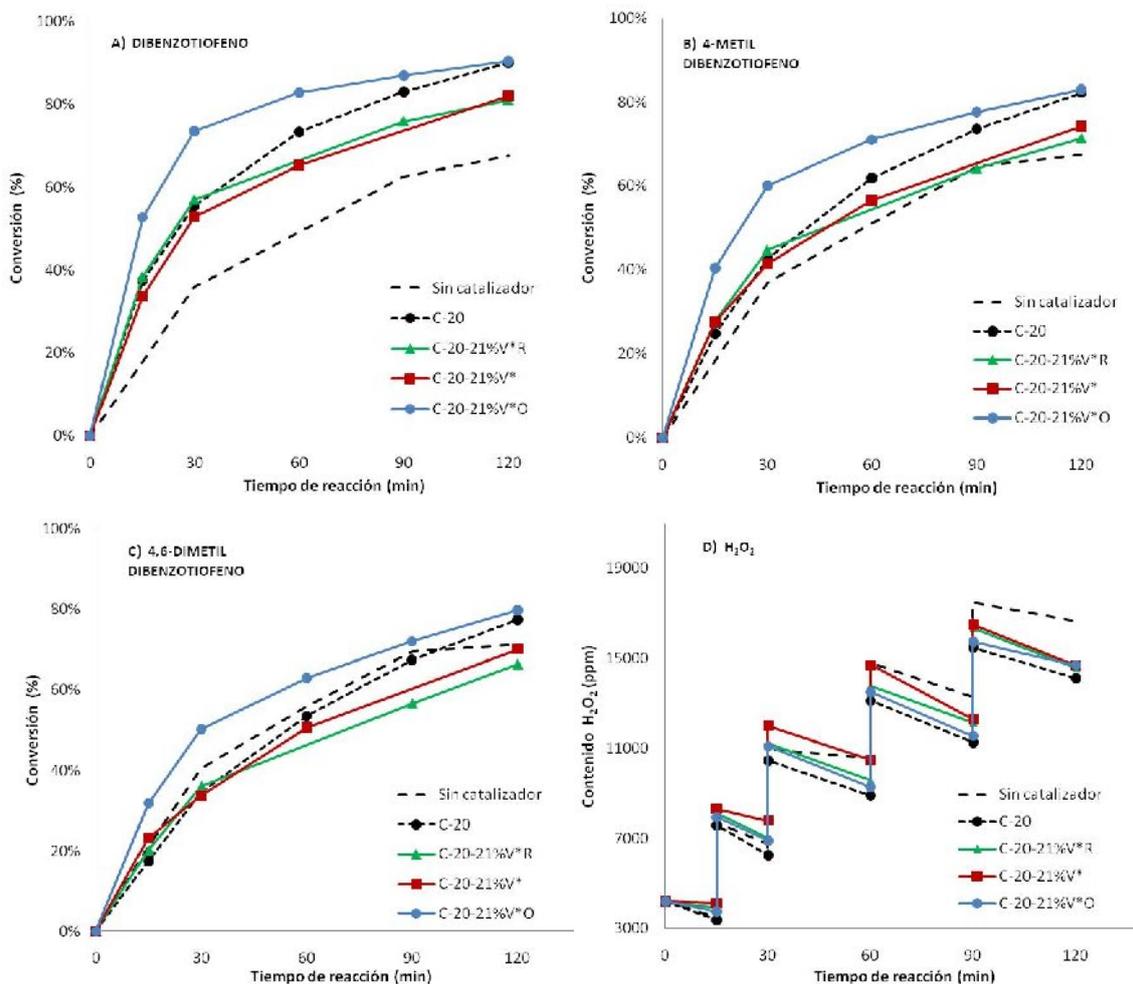


Figura 6.13. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-21%V*.

Al igual que en el caso del catalizador C-20, los resultados indican un marcado orden de reactividad: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT; las causas de este orden de reactividad pueden ser las mismas expresadas en la sección 6.2.2. Además de este hecho, los resultados muestran en este caso un mejor desempeño del catalizador oxidado con respecto al catalizador calcinado (el cual se encuentra parcialmente reducido) y el catalizador reducido. Esto no sólo está relacionado con las interacciones del vanadio y molibdeno con la alúmina (que difieren con el estado de oxidación del catalizador) sino que puede indicar que, en el caso de los catalizadores reducidos, podría estarse llevando a cabo un proceso de oxidación de los metales (principalmente vanadio y molibdeno) sobre la superficie del catalizador; esta situación implicaría no sólo que los sitios activos en la superficie inicialmente no



RESULTADOS Y DISCUSION

fueran útiles como intermediarios en la oxidación de los compuestos organoazufrados, sino que implicaría además la disminución de la cantidad de oxidante disponible para oxidar las moléculas de compuestos organoazufrados (aunque los excesos suministrados al sistema parecen en este caso minimizar este efecto). Como podrá observarse en la sección 6.3.6, los resultados del análisis por reducción a temperatura programada de algunos catalizadores, posterior a su utilización en reacciones ODS, indican la ocurrencia de un fenómeno de oxidación de los metales presentes en el catalizador durante las reacciones.

Cuantitativamente resulta evidente, en el caso del catalizador C-20-21%V*O, la existencia de una catálisis de la reacción ODS para los compuestos DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT; en el caso de los catalizadores C-20-21%V* calcinado y C-20-21%V*R, los resultados indican la existencia de una catálisis de la reacción ODS solo para el compuesto DBT, obteniéndose resultados incluso peores que los obtenidos en la reacción sin catalizador para el caso del compuesto 4,6-DMDBT.

Los resultados indican que en este grupo de catalizadores, la actividad catalítica no está relacionada de manera importante con la presencia de γ -Al₂O₃ en el sistema; esto debido a que los catalizadores mostraron diferente comportamiento según el estado de oxidación de los metales que eran reducibles hasta temperaturas de 1000 K (que no es el caso de la alúmina); si la actividad catalítica hubiera estado relacionada con la presencia de óxido de aluminio, esta habría sido constante e independiente del estado de oxidación del catalizador.

Al comparar los resultados obtenidos para los catalizadores C-20-21%V* con aquellos obtenidos con el catalizador C-20, también se obtienen algunas conclusiones; los resultados parecen confirmar, que en el caso del catalizador C-20, la actividad catalítica está más asociada a la presencia de molibdeno y níquel que a la presencia de γ -Al₂O₃; esto debido a que los resultados de los catalizadores C-20-21%V* calcinado y C-20-21%V*R son inferiores a los resultados obtenidos para el catalizador C-20; si los resultados de este último catalizador estuvieran determinados principalmente por la presencia de γ -Al₂O₃, entonces los resultados de los dos primeros catalizadores (en los cuales hay una mayor carga de alúmina y una menor carga de molibdeno) habrían sido por lo menos iguales o superiores a los resultados obtenidos con el catalizador C-20. Si la actividad catalítica (en el caso del catalizador C-20) está asociada principalmente con la presencia de óxidos de molibdeno y níquel, entonces los resultados obtenidos con el catalizador C-20-21%V*O dan cuenta de la mejor capacidad catalítica del vanadio oxidado en estado no cristalino con respecto al molibdeno. Esto debido a que, en el caso de este catalizador, las moles de vanadio adicionadas son inferiores en cantidad a las moles de molibdeno y níquel lixiviadas en el mismo, y aun así la actividad catalítica es superior.



Al igual que en el caso de la reacción ODS empleando catalizador C-20, los resultados de variación del contenido de agente oxidante con el tiempo de reacción muestran concentraciones inferiores a las obtenidas en la reacción ODS sin catalizador, esto debido no sólo a la mayor oxidación de compuestos organoazufrados sino también a la mayor descomposición de oxidante; sin embargo, los resultados son ligeramente superiores a los registrados con el catalizador C-20; no se encuentran una relación entre la tasa de descomposición y el contenido de aluminio, lo que lleva a pensar que esta está más relacionada con la presencia de óxidos de molibdeno y vanadio; de ser así, las menores tasas registradas con respecto a las obtenidas con el catalizador C-20 podrían estar asociadas a la carga total de metales, que en el caso de los catalizadores C-20-21%V*, son inferiores a las registradas en el catalizador C-20.

6.3.3. Reacción ODS empleando catalizadores C-20 con presencia de especies cristalinas de vanadio (catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V, C-20-39%V).

Los resultados obtenidos en la sección 6.3.2 permitieron evidenciar de manera cualitativa y cuantitativa la actividad catalítica del vanadio en estado no cristalino en reacciones ODS, así como la variación de esta actividad de acuerdo al estado de oxidación. Esto llevó a pensar que posiblemente un mayor contenido de vanadio en el catalizador incrementaría el desempeño del mismo. Esta hipótesis y los resultados serán los que precisamente se discutan en esta sección. Recordemos que los catalizadores C-20-21%V* contenían la máxima cantidad de vanadio que fue posible incorporar al catalizador C-20 sin forzar a sobresaturaciones de la solución de impregnación ni forzar al depósito de complejos de oxalato y vanadio sobre la alúmina sin mayores interacciones entre estos. Es por ello que la preparación de estos catalizadores con mayor contenido de vanadio pasa por la incorporación ya no de especies monoméricas de vanadio, sino especies poliméricas cristalinas. El análisis se realizó sobre tres diferentes grupos de catalizadores: el primer grupo, con un contenido nominal de vanadio de 19%, el segundo con un contenido nominal de 29% y finalmente un tercer grupo con un contenido nominal de 39%; Adicionalmente en cada grupo se analizó el efecto del estado de oxidación en el desempeño, con el fin de verificar si la tendencia identificada en el anterior grupo de catalizadores se mantenía.

6.3.3.1. Caracterización catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V, C-20-39%V.

6.3.3.1.1. Microscopía de barrido electrónico (SEM).

Los resultados de contenido elemental obtenidos por microscopía de barrido electrónico (SEM) para los catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V y C-20-39%V y su comparación con el catalizador C-20 se presentan en la Tabla 6.7.



RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 6.7. Contenido elemental (microscopía SEM) catalizadores C-20, C-20-19%V, C-20-29%V, C-20-39%V.

CATALIZADOR	Al (% masa)	P (% masa)	Mo (% masa)	Ni (% masa)	O (% masa)	V (% masa)
C-20	36.9	1.5	22.2	9.7	29.8	0
C-20-19%V	1.9	0.1	5.2	3.4	41.6	47.8
C-20-19%VO	29.4	1.7	5.9	3.2	44.4	15.4
C-20-29%V	9.8	0.2	7.8	5.6	40.0	36.5
C-20-29%VO	35.8	1.2	4.2	2.8	42.2	14.0
C-20-39%V	9.5	0.6	13.1	17.7	35.7	23.4
C-20-39%VO	36.2	1.0	3.7	2.8	42.2	14.1

Debido a que todos los catalizadores de un mismo grupo tienen el mismo contenido de metales, no se consideró necesario el análisis por medio de esta técnica de todos los catalizadores. Sólo se analizaron los catalizadores calcinados y oxidados.

A diferencia del anterior grupo de catalizadores, en este caso los resultados muestran diferencias significativas en la composición de los catalizadores de un mismo grupo. Al analizar de manera individual los resultados de cada grupo, se encuentra que el contenido de Ni y Mo es prácticamente el mismo; la diferencia principal se registra en los contenidos de V y Al. Los resultados muestran un muy alto contenido de V y un muy bajo contenido de Al en el caso de los catalizadores calcinados, mientras que en el caso de los catalizadores oxidados, se observan mayores contenidos de Al y menores contenidos de V.

Teniendo en cuenta las características de la técnica de caracterización empleada, los resultados, ponen en evidencia la ocurrencia de un fenómeno que resultaba previsible: durante la preparación de estos 3 grupos de catalizadores, más que un proceso de anclaje del vanadio a la superficie de la alúmina, lo que ocurrió fue el depósito de una capa de óxidos de vanadio sobre los pellets de catalizador; esta posible aglomeración explica no sólo el alto contenido de V y el bajo contenido de Al registrado en microscopía SEM para los catalizadores simplemente calcinados, sino que significa que en el caso de los catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V y C-20-39%V calcinados, no estaríamos hablando de catalizadores soportados, sino de dos diferentes fases sólidas depositadas la una sobre la otra, sin grandes interacciones entre ellas. En el caso de los catalizadores C-20-19%VO, C-20-29%VO y C-20-39%VO, es posible que el tratamiento térmico al cual fueron sometidos por efecto del proceso de oxidación, en los cuales se rebasó la temperatura Tamman del pentóxido de vanadio, haya provocado que este adquiriera capacidad de desplazamiento y disgregación sobre la superficie de la alúmina,



explicando esto la disminución del contenido de V y el aumento en el contenido de Al a nivel de la superficie.

Si tomamos como más aproximados a la realidad (debido a las razones expuestas en el párrafo anterior) los contenidos obtenidos para los catalizadores oxidados, entonces encontramos, como era de esperarse por el método de preparación empleado, diferencias significativas en cuanto a los contenidos nominales (calculados) y los contenidos registrados en microscopía SEM. Los contenidos de molibdeno y níquel registrados en todos los catalizadores de los 3 grupos indican que sin duda alguna, el fenómeno de dilución de estos metales, analizado anteriormente y evidenciado durante la preparación de los catalizadores C-20-21%V*, también se presentó durante la preparación de estos grupos de catalizadores. Sin embargo la evaporación de la solución de impregnación previa a la extracción de los pellets, lleva a pensar que durante el proceso de evaporación, la solución de impregnación pasó por la sobresaturación de los iones molibdato ácido y las especies de níquel disueltas, llevando a su precipitación nuevamente sobre la superficie de la alúmina. Esto significa, que el efecto de disminución del contenido másico de molibdeno y níquel no sólo está asociado a la dilución de estos metales en la solución de impregnación, sino también con el hecho de que el peso molecular del vanadio es casi dos veces el peso molecular del aluminio, pudiendo esto haber provocado la disminución en porcentaje en masa observado; igual situación se registra para el aluminio.

Los resultados de contenido de oxígeno muestran valores con alguna similitud en los 3 catalizadores. El hecho de que el contenido de oxígeno sea mayor al registrado en el catalizador C-20, se fundamenta en el hecho de que a cada molécula de V_2O_5 (la cual se supone es la especie de vanadio con mayor presencia en el catalizador) se incorporan 5 átomos de oxígeno, mientras que en cada molécula de Al_2O_3 se incorporan 3 átomos de oxígeno; esto puede explicar las diferencias observadas, basándose en el hecho de que la técnica de caracterización es una técnica superficial y no una técnica que analice el bulk de catalizador.

6.3.3.1.2. Difracción de rayos X.

Los resultados obtenidos en las pruebas de difracción de rayos X para los catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V y C-20-39%V son presentados en las Figuras 6.14, 6.15 y 6.16 respectivamente.

De manera general, los resultados confirman la presencia de especies cristalinas de diferentes óxidos de vanadio en todos los catalizadores de los 3 grupos.

Al analizar los resultados de los catalizadores simplemente calcinados, se encuentra que las estructuras de vanadio cristalinas presentes, corresponden principalmente a V_2O_5 (JCPDS 41-1426). Es de resaltar que, la intensidad relativa de los picos de difracción correspondientes a la $\gamma-Al_2O_3$ es bastante baja, al



RESULTADOS Y DISCUSION

compararla con la obtenida para los picos de difracción correspondientes al V_2O_5 ; estos hechos son coherentes con los resultados obtenidos en microscopía SEM para los mismos catalizadores, pareciendo confirmar el fenómeno ocurrido durante la preparación descrito en la sección 6.3.3.1.1.

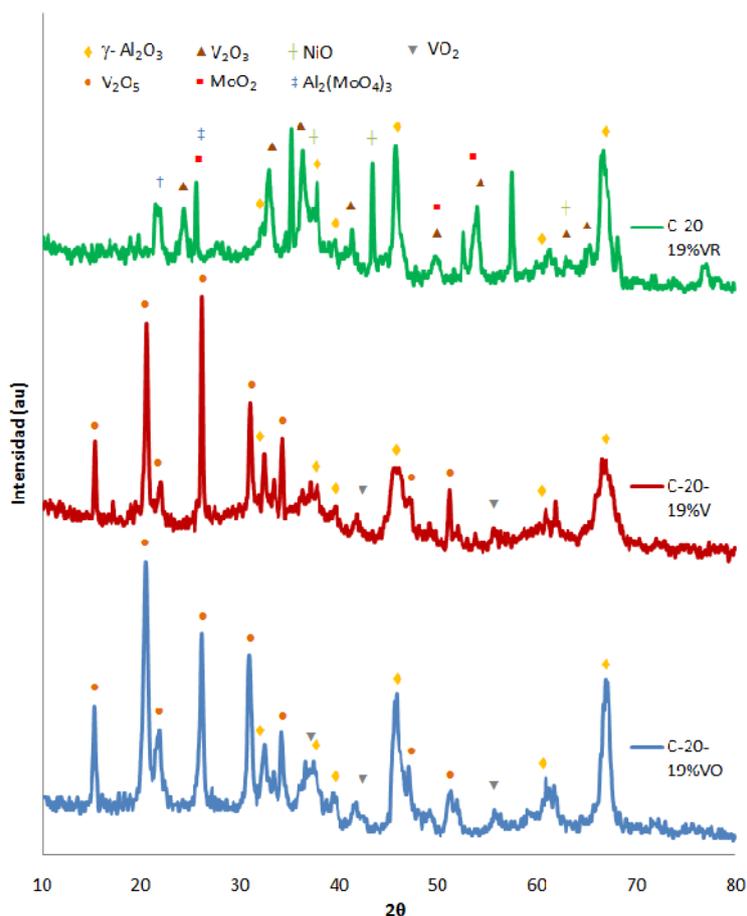


Figura 6.14. Difracción de rayos X catalizadores C-20-19%V.

Los resultados obtenidos para los catalizadores calcinados también muestran la presencia de pequeñas trazas de VO_2 cristalino (JCPDS 44-0252), indicando esto que una pequeña parte de vanadio no se encontraba totalmente oxidado, debido a que posiblemente estaba ocluido por la capa de V_2O_5 , de manera tal que resultaba difícil el ingreso de oxígeno para su oxidación. En el caso particular del catalizador C-20-39%V, se verifica la existencia de picos de difracción en $2\theta = 23.5^\circ$, 26.0° y 33.1° , atribuidos a cristales de MoO_3 (JCPDS 35-0609).



RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados correspondientes a los catalizadores oxidados, no varían desde el punto de vista cualitativo de manera significativa con respecto a los obtenidos para los catalizadores calcinados. Los resultados indican la presencia nuevamente de pequeñas cantidades de VO_2 , lo cual resulta extraño y puede ser explicable por el hecho de que aun ciertos lugares en los catalizadores sean inaccesibles a la corriente gaseosa de oxígeno durante el proceso de oxidación. La única diferencia con respecto a los catalizadores calcinados se registra en el catalizador C-20-39%VO, en el cual se encuentran picos de difracción en $2\theta = 37.7^\circ$ y 43.3° , atribuidos a Ni_2O_3 cristalino (JCPDS 14-0481). Desde el punto de vista cuantitativo, la intensidad relativa de los picos de difracción correspondientes a V_2O_5 comparados con los picos de difracción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es menor, lo que indica una distribución diferente del pentóxido de vanadio sobre la superficie de la alúmina, hecho que es atribuido al tratamiento térmico al cual fueron sometidos los catalizadores oxidados (ver sección 6.3.3.1.1).

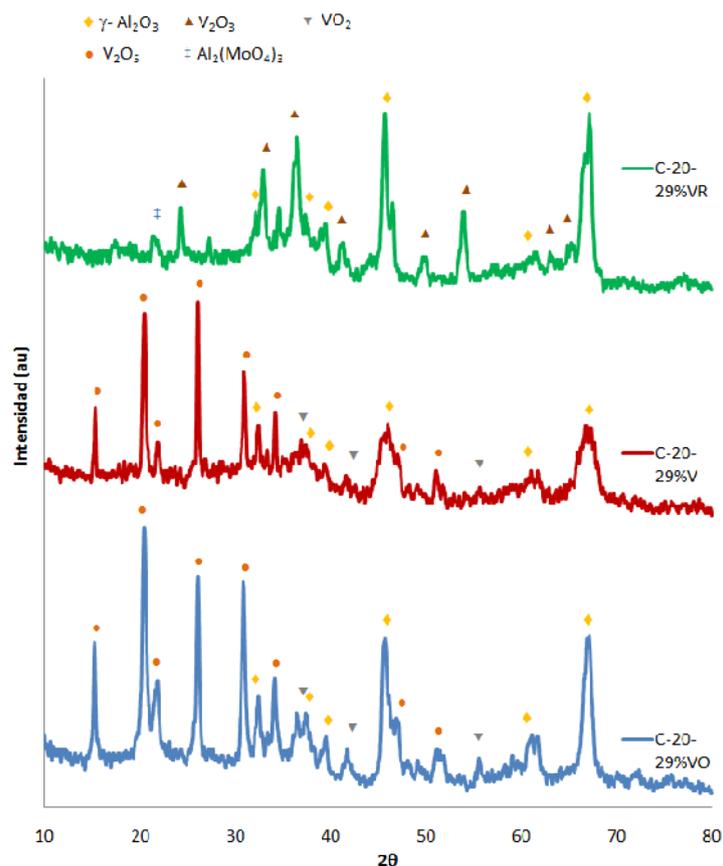


Figura 6.15. Difracción de rayos X catalizadores C-20-29%V.



RESULTADOS Y DISCUSION

Si tenemos en cuenta que según la ecuación de Scherrer podemos comparar el tamaño de dos cristales del mismo compuesto por simple comparación en el ancho de los picos obtenidos por medio de DRX, entonces podemos concluir que para el caso de los catalizadores oxidados, los cristales de V_2O_5 presentan un mayor tamaño (en casi todos los planos) comparado con los cristales del mismo óxido en los catalizadores calcinados, hecho que sin duda está asociado al tratamiento térmico, y que confirma la diferente distribución del vanadio en estos dos diferentes grupos de catalizadores.

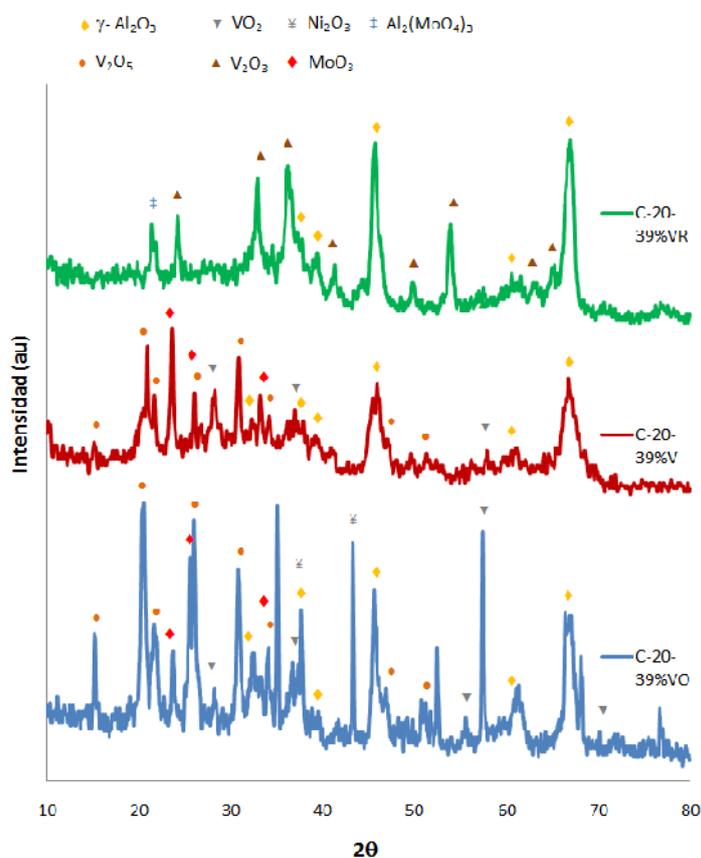


Figura 6.16. Difracción de rayos X catalizadores C-20-39%V.

Con respecto a los catalizadores reducidos, los resultados muestran la presencia predominante, como es de esperarse, de V_2O_3 (JCPDS 34-0187). Cualitativamente, la principal diferencia en este grupo se registra en el catalizador C-20-19%VR, en el cual se encuentran picos de difracción que son atribuibles a NiO (JCPDS 47-1049) y al MoO_2 (JCPDS 32-0671). Al igual que en el caso de los catalizadores oxidados, en este grupo de catalizadores la intensidad relativa de los picos de difracción correspondientes a V_2O_3



RESULTADOS Y DISCUSION

comparados con los picos de difracción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es menor, indicando esto nuevamente una mejor distribución de los óxidos de vanadio sobre la superficie de la alúmina.

6.3.3.1.3. Reducción a temperatura programada.

Los resultados de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V y C-20-39%V calcinados y oxidados son presentados en las Figuras 6.17, 6.18 y 6.19, así como en las Tablas 6.8, 6.9 y 6.10 respectivamente.

Los resultados permiten nuevamente confirmar las diferencias registradas entre los catalizadores del mismo grupo y que fueron identificadas por medio de las dos anteriores técnicas de caracterización.

Tabla 6.8. Reducción a temperatura programada (TPR) catalizadores C-20-19%V.

PICO DE REDUCCION 1	C-20-19%V (0.09 g)	C-20-19%VO (0.19 g)
T _i (K)	508	554
T _f (K)	724	787
T _{max} (K)	595	732
Consumo H ₂ (mol/g _{cat})	2.5x10 ⁻³	2.3x10 ⁻³
η	1.12	1

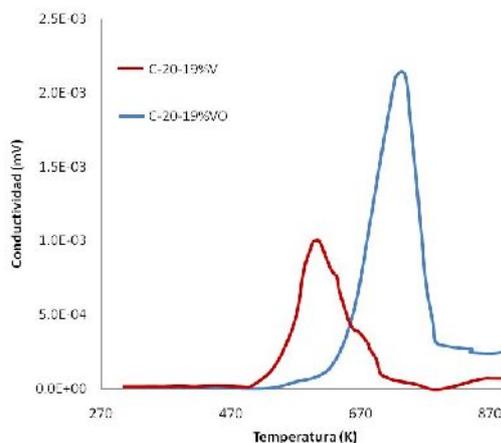


Figura 6.17. Reducción a temperatura programada catalizadores C-20-19%V.

Tabla 6.9. Reducción a temperatura programada (TPR) catalizadores C-20-29%V.

PICO DE REDUCCION 1	C-20-29%V (0.11 g)	C-20-29%VO (0.10 g)
T _i (K)	469	495
T _f (K)	788	771
T _{max} (K)	617(1) 692 (2)	684
Consumo H ₂ (mol/g _{cat})	2.4x10 ⁻³	3.0x10 ⁻³
η	0.78	1

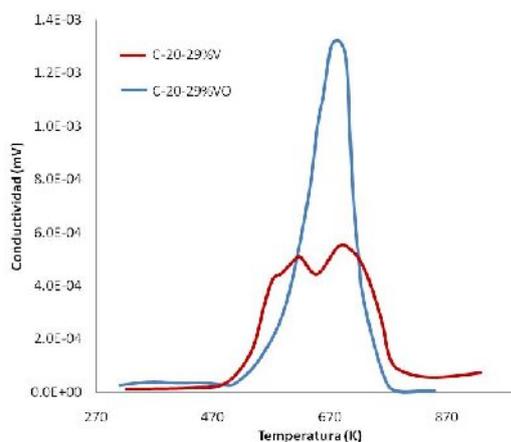


Figura 6.18. Reducción a temperatura programada catalizadores C-20-29%V.



RESULTADOS Y DISCUSION

De manera general, se observa que los catalizadores oxidados presentan mayores temperaturas de inicio, de final y máxima de reducción, estando esto asociado indudablemente a la forma en que se encuentran distribuidos los óxidos sobre la superficie de la alúmina.

Tabla 6.10. Reducción a temperatura programada (TPR) catalizadores C-20-39%V.

PICO DE REDUCCION 1	C-20-39%V (0.10 g)	C-20-39%VO (0.19 g)
T _i (K)	480	567
T _f (K)	756	785
T _{max} (K)	618	700
Consumo H ₂ (mol/g _{cat})	1.8x10 ⁻³	3.4x10 ⁻³
η	0.54	1

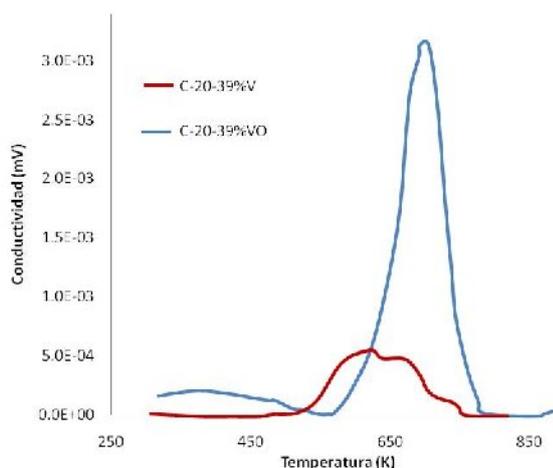


Figura 6.19. Reducción a temperatura programada catalizadores C-20-39%V.

Una explicación a las diferencias encontradas entre los catalizadores de un mismo grupo se basa en la diferencia en los tamaños de los cristales; sin bien esta variable no fue medida en el presente trabajo, los resultados de la sección anterior permitieron concluir que en el caso de los catalizadores oxidados, el tamaño de los cristales de V₂O₅ era mayor que en el caso de los catalizadores calcinados; los átomos de vanadio inmersos al interior de la estructura cristalina son más difíciles de oxidar que los átomos del exterior; a medida que aumenta el tamaño del cristal, la relación superficie / volumen del mismo es menor, dificultando por lo tanto esto el proceso de oxidación.

En el caso de los catalizadores C-20-19%V, el resultado obtenido para la variable η en el caso del catalizador calcinado indica que todo el vanadio en el catalizador se encontraba oxidado; así mismo, los resultados obtenidos para este mismo catalizador muestran un solo pico de reducción, lo cual es indicativo de cierta uniformidad en cuanto a la estructuras de los óxidos metálicos presentes en el mismo. Esta misma uniformidad se encuentra en el caso del catalizador oxidado.

En el caso de los catalizadores C-20-29%V, el resultado obtenido para la variable η en el caso del catalizador calcinado indica una oxidación parcial del vanadio en el catalizador. Los resultados obtenidos para este mismo catalizador muestran dos picos de reducción: el primero con máximo en



RESULTADOS Y DISCUSION

617 K y el segundo con máximo en 692 K. Si bien podrían darse varias explicaciones al respecto, como por ejemplo que se trata de la reducción separada de óxidos de vanadio y de molibdeno, o que lo que estamos viendo es la reducción de vanadio en diferentes estados de oxidación (recordemos que en este catalizador se concluye que el vanadio no se encontraba totalmente oxidado), en criterio del autor y a manera de especulación, lo que estamos viendo corresponde a la reducción de dos diferentes estructuras de V_2O_5 , correspondiendo el primer pico a la reducción de pentóxido de vanadio altamente disgregado y cristales pequeños, y el segundo pico de reducción correspondiendo a los cristales de pentóxido de vanadio de mayor tamaño. Basado en esto, los resultados del catalizador oxidado cuyos cristales se suponen con mayor tamaño muestran uniformidad en cuanto a las estructuras de los óxidos metálicos presentes en el mismo.

En el caso de los catalizadores C-20-39%V, el resultado obtenido para la variable η indican nuevamente una oxidación parcial del vanadio en el catalizador calcinado; si bien en este caso se identifica un pico de reducción principal a 618 K, los resultados parecen mostrar de manera leve la presencia de un segundo pico de reducción con máximo en 649 K; la explicación a este comportamiento sería la misma presentada para los catalizadores C-20-29%V. Al igual que en el caso de los otros dos catalizadores oxidados, en el catalizador oxidado de este grupo se observa nuevamente uniformidad en el pico de reducción.

Si analizamos en conjunto los resultados obtenidos en TPR para los catalizadores C-20-19%VO, C-20-29%VO y C-20-39%VO con los resultados obtenidos por microscopía SEM para los mismos catalizadores, y suponemos que el pico de reducción analizado corresponde a la reducción de Mo^{+6} a Mo^{+5} , y de V^{+5} a V^{+3} , entonces se obtiene los contenidos de vanadio presentados en la Tabla 6.11.

Tabla 6.11. Contenido de vanadio en catalizadores oxidados según resultados de TPR.

Catalizador	Contenido de vanadio (% masa)
C-20-19%VO	10.1
C-20-29%VO	14.2
C-20-39%VO	16.1

Los resultados muestran grandes discrepancias con respecto a las cargas nominales calculadas durante el proceso de preparación, y ponen en evidencia nuevamente las limitaciones en el control del contenido de vanadio y molibdeno en este método de preparación; sin embargo cabe destacar que los



contenidos calculados de esta forma guardan la misma tendencia que los contenidos nominales calculados durante la preparación.

6.3.3.2. Desempeño de los catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V y C-20-39%V en reacción ODS.

6.3.3.2.1. Desempeño de acuerdo a su estado de oxidación.

Los resultados de variación de la conversión de compuestos organoazufrados y de contenido de agente oxidante durante el transcurso de reacción ODS empleando catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V y C-20-39%V, y su comparación con los resultados obtenidos en las reacciones ODS sin catalizador y con catalizador C-20 son presentados en las Figuras 6.20, 6.21 y 6.22 (La Tabla de resultados completa está disponible en el Anexo 1)

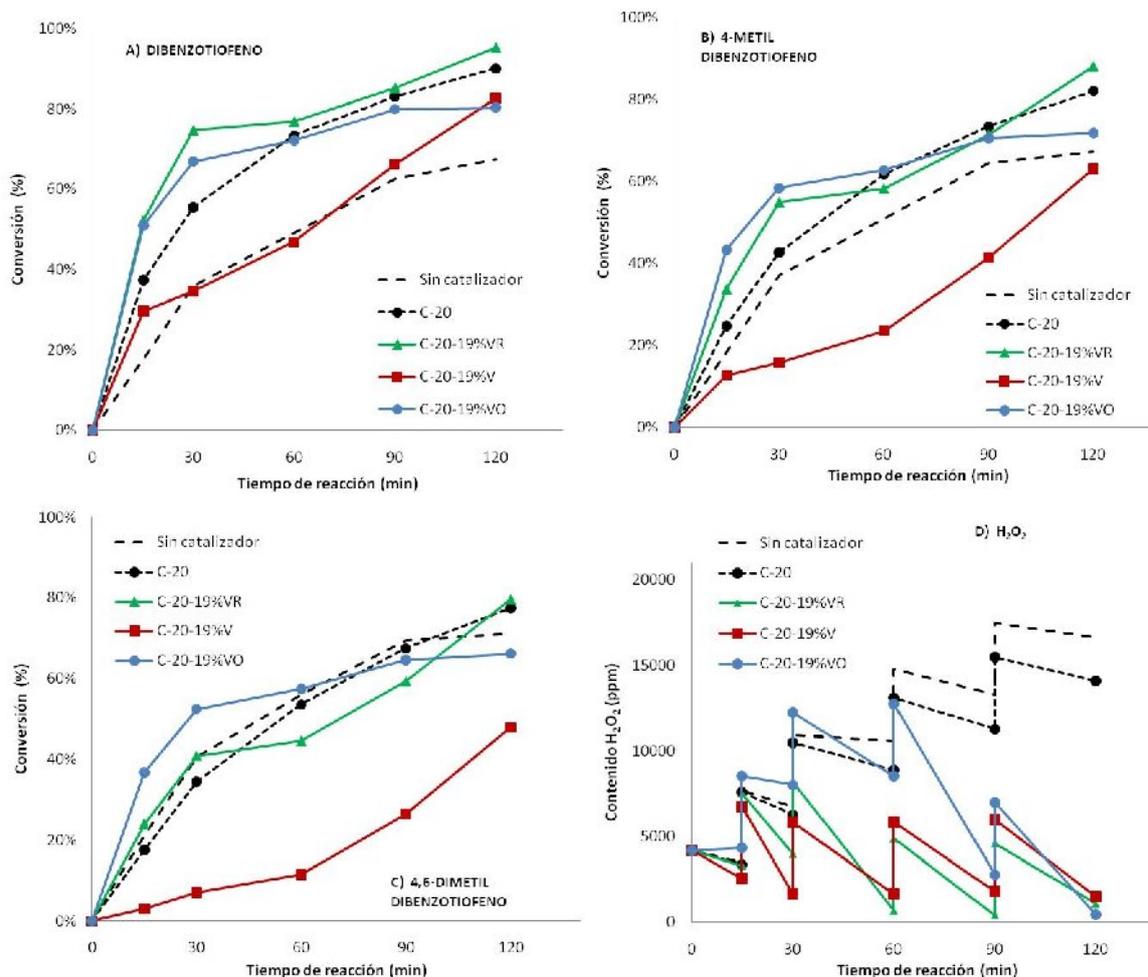


Figura 6.20. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-19%V.



RESULTADOS Y DISCUSION

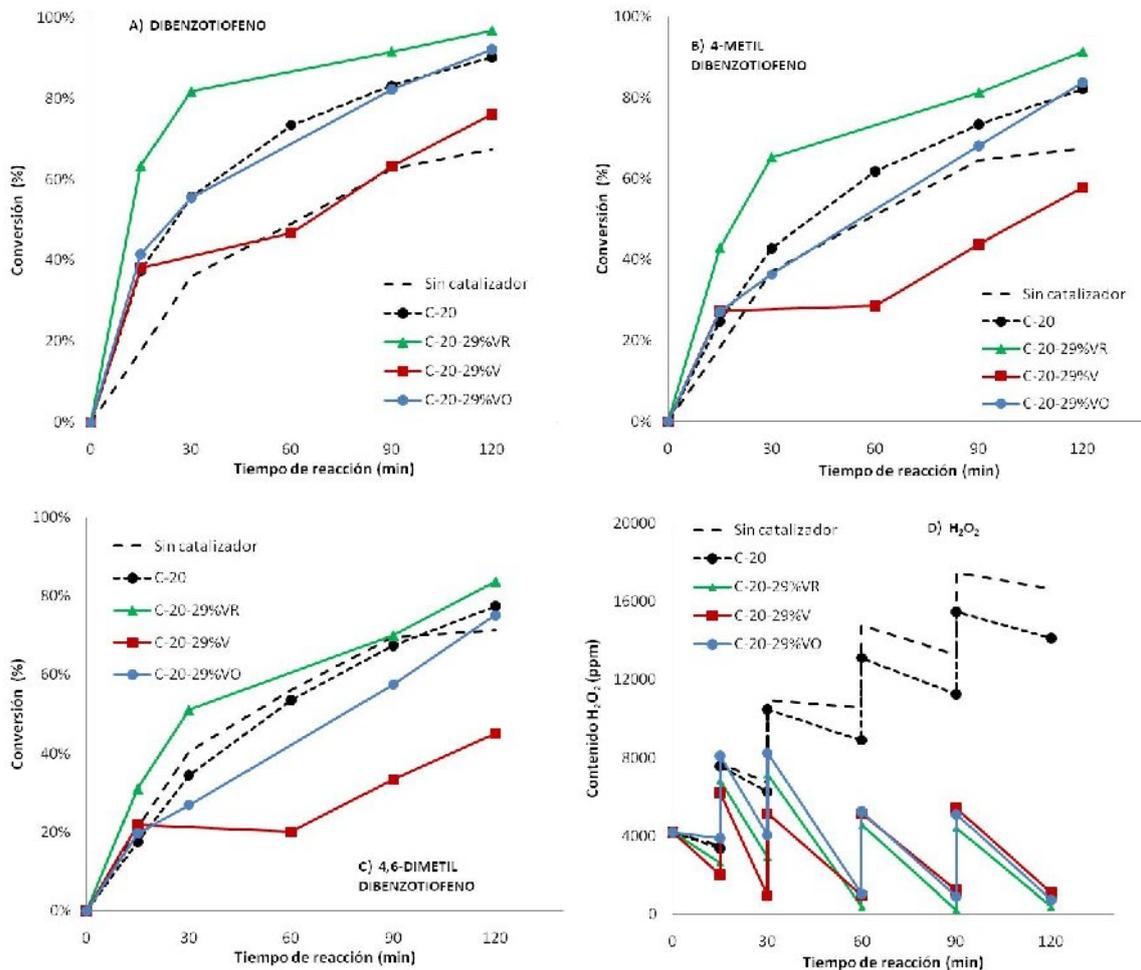


Figura 6.21. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-29%V.

Los resultados muestran que, independiente de los diferentes fenómenos que ocurren con estos catalizadores durante las reacciones ODS, los catalizadores reducidos presentan en promedio mejor desempeño en el aspecto de la tasa de conversión inicial.

Previo al análisis de los resultados, es conveniente enumerar algunos de los fenómenos observados durante las reacciones ODS. Durante todas las reacciones realizadas (independiente del estado de oxidación de los metales y del tratamiento térmico), se evidenció coloración del medio de reacción, el cual variaba de acuerdo al estado de oxidación inicial de los metales; el hecho en este caso se asocia con una posible lixiviación de metales, principalmente vanadio. Esto llevó a la caracterización de algunos



RESULTADOS Y DISCUSION

catalizadores, posterior a su utilización, para establecer diferencias en el contenido de metales con los catalizadores originales, hecho que será discutido en la sección 6.3.5. Además de esto, también se observó que la coloración del medio de reacción no fue constante, sino variable con el tiempo de reacción, hecho que se asocia con posibles procesos de oxidación o reducción de los metales presentes en el medio de reacción; debido a esto, algunos catalizadores fueron sometidos a pruebas de reducción a temperatura programada posterior a su utilización, para tratar de establecer cambios en el estado de oxidación de los metales; estos resultados serán presentados en la sección 6.3.6. También vale la pena mencionar que algunos pellets de catalizador, debido al tratamiento térmico, sufrieron fractura mecánica durante las reacciones. Finalmente, cabe destacar que en diferentes etapas de la reacción, y dependiendo del catalizador empleado, se observó la generación intensa de burbujas en el catalizador, hecho que se asoció con la generación de O_2 gaseoso, por descomposición del agente oxidante.

Los resultados muestran el pobre desempeño que caracterizó a los catalizadores simplemente calcinados. Los resultados obtenidos para estos no sólo indican la ausencia de actividad catalítica, sino que en la mayoría de los casos sus resultados son más pobres que los obtenidos en las reacciones ODS sin catalizador. Este hecho parece estar relacionado con la variación en la concentración de agente oxidante registrada durante las reacciones con estos catalizadores; al respecto, los resultados evidencian una mayor tasa de descomposición de H_2O_2 durante los primeros minutos de reacción en los catalizadores calcinados, al compararlos con los catalizadores oxidados y reducidos (a excepción del caso de los catalizadores C-20-39%V, en donde el hecho de observar concentraciones prácticamente iguales de oxidante en los tiempos de medición no implica que las tasas de descomposición sean también iguales). Esta alta tasa de descomposición que se registra en la superficie del catalizador, limita el contenido de agente oxidante en todo el sistema, incluyendo el seno de la solución; esto afecta de manera sensible el aporte a la conversión de compuestos organoazufrados de la parte no catalizada del sistema, la cual no es en sentido alguno despreciable. El comportamiento evidenciado indica no sólo que al inicio de la reacción la mayor parte del agente oxidante se descompone sin ser aprovechado para generar oxígeno reactivo que permita la reducción de los compuestos organoazufrados, sino que también implica una mayor generación de O_2 gaseoso, lo cual puede ser un problema porque puede dificultar la transferencia de masa al interior del catalizador derivado de la presencia de dos fases. Esto no obligatoriamente significa que el V_2O_5 cristalino no posea capacidad catalítica para la reacción ODS, sólo que en este caso su actividad puede verse influenciada por la interacción que este tiene con el agente oxidante más que con las moléculas organoazufradas. En este caso particular, su aporte global a la conversión de compuestos organoazufrados no es superior al impacto que genera en la conversión de la parte no catalizada del sistema debido a la descomposición del agente oxidante. Al observar la Tabla



RESULTADOS Y DISCUSION

6.12, podemos verificar que las mayores tasas de descomposición de oxidante durante los primeros 30 minutos de reacción se presentan generalmente en el caso de los catalizadores calcinados.

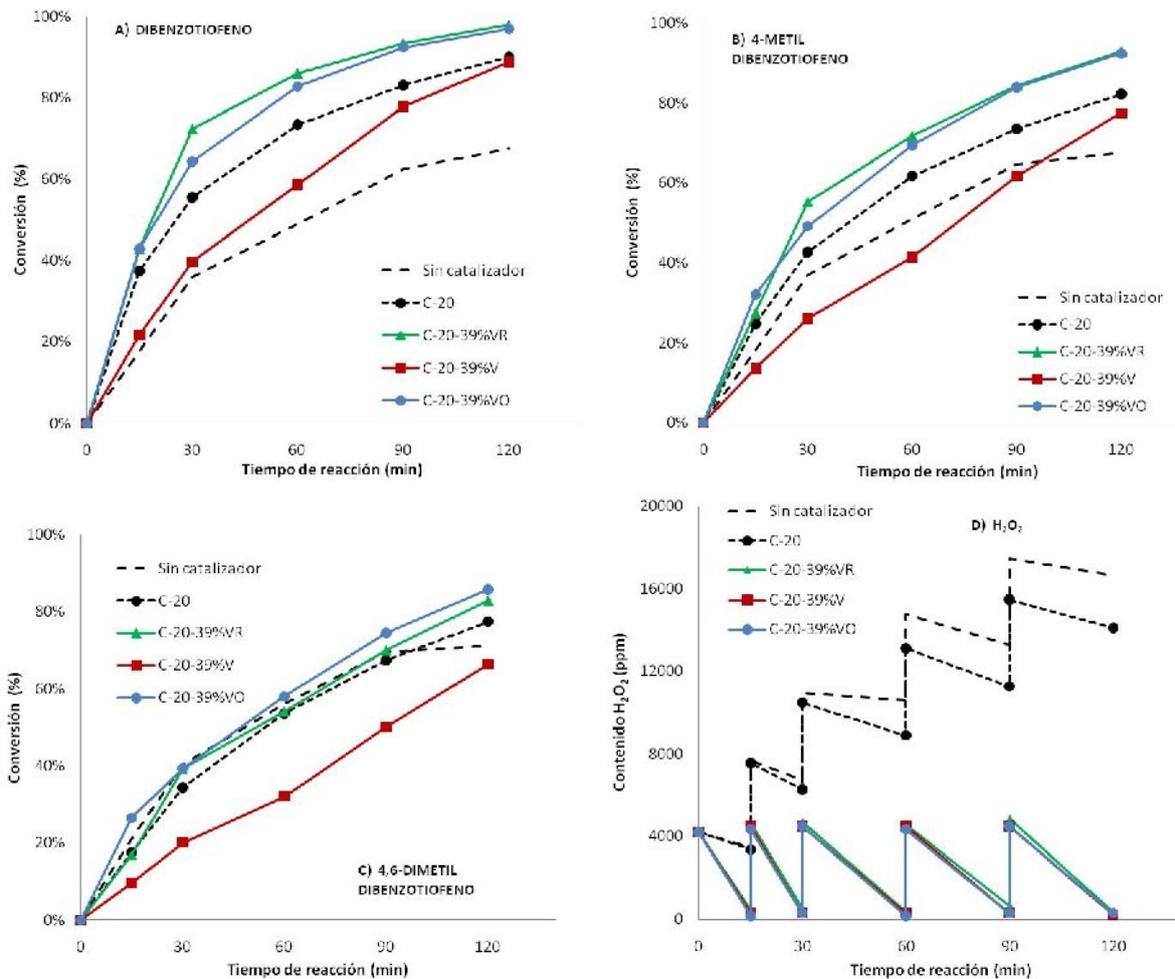


Figura 6.22. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-39%V.

En el caso de los catalizadores oxidados, los resultados muestran conversiones superiores a las alcanzadas con los catalizadores calcinados, pero en promedio inferiores a las obtenidas con los catalizadores reducidos. Incluso, en algunos casos como el del catalizador C-20-29%VO, las conversiones fueron inferiores a las obtenidas con el catalizador C-20, y en el caso particular del 4,6-DMDBT, inferiores a la reacción sin catalizador. Básicamente, las especies cristalinas presentes en los catalizadores oxidados eran, salvo contadas excepciones, las mismas presentes en los catalizadores



RESULTADOS Y DISCUSION

calcinados; sin embargo, no sólo los resultados de conversión fueron diferentes entre los catalizadores calcinados y oxidados, sino que también lo fueron los resultados de contenido de H_2O_2 . Esta diferencia en la tasa de descomposición de oxidante, que está relacionada con las diferencias en las tasas de conversión observadas, pueden estar asociadas principalmente a tres factores: al tamaño de los cristales de V_2O_5 (que como se observó en la sección 6.3.3.1.2 era mayor en los catalizadores oxidados que en los calcinados), en las diferentes interacciones y la forma de anclaje del vanadio a la alúmina, y en el hecho de que los metales no se encontraban totalmente oxidados para el caso de algunos catalizadores calcinados. Al comparar los resultados de concentración de agente oxidante, estos indican una menor tasa de descomposición del mismo durante los primeros minutos de reacción en los catalizadores oxidados; a partir de un momento específico (el cual no se sabe con certeza a que corresponde pero que se piensa puede estar ligado a la dinámica de lixiviación del vanadio), la tasa de descomposición aumenta de manera fuerte, para luego hacerse igual que en el caso de los catalizadores calcinados. Es en estos primeros minutos, en donde se obtienen mayores tasas de conversión, debido posiblemente a que el impacto sobre la parte no catalizada del sistema es menor, al mejor aprovechamiento del oxidante para la generación de oxígeno reactivo para la oxidación de compuestos organoazufrados y a que la menor descomposición de oxidante implica menor presencia de O_2 gaseoso en el sistema. A partir del momento en el cual la tasa de descomposición de oxidante aumenta, se observa un estancamiento de la tasa de conversión de los compuestos organoazufrados, debido esto seguramente a que a partir de este momento se favorece la descomposición de oxidante más que la generación de oxígeno reactivo, a la alta generación de O_2 y al fuerte impacto que la descomposición de oxidante tiene sobre la parte no catalizada del sistema. Al igual que en el caso de los catalizadores calcinados, esto no obligatoriamente significa que el V_2O_5 no actúe como catalizador para la oxidación de compuestos organoazufrados, sino que su aporte no es muy superior al impacto que produce la alta tasa de descomposición de oxidante en la parte no catalizada del sistema.

Tabla 6.12. Descomposición de oxidante (en moles de H_2O_2) en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-19%V, C-20-29%V y C-20-39%V.

Intervalo tiempo	C-20 19%V	C-20 19%VO	C-20 19%VR	C-20 29%V	C-20 29%VO	C-20 29%VR	C-20 39%V	C-20 39%VO	C-20 39%VR
0-15 min	0.0017	0.0000	0.0006	0.0021	0.0000	0.0012	0.0043	0.0042	0.0040
15-30 min	0.0059	0.0004	0.0038	0.0062	0.0046	0.0043	0.0047	0.0045	0.0045
30-60 min	0.0048	0.0042	0.0087	0.0047	0.0083	0.0078	0.0047	0.0048	0.0049
60-90 min	0.0045	0.0114	0.0050	0.0044	0.0047	0.0048	0.0046	0.0045	0.0044
90-120 min	0.0050	0.0075	0.0039	0.0049	0.0049	0.0046	0.0048	0.0048	0.0051



RESULTADOS Y DISCUSION

En el caso de los catalizadores reducidos, los resultados indican que el desempeño al inicio de la reacción es superior al obtenido con los catalizadores calcinados y oxidados. Los resultados no permiten hacer conclusiones específicas del porqué su desempeño es superior. Es de suponerse (como se hizo en la sección 6.3.2.2) que parte del agente oxidante en este caso sea empleado para oxidar los metales reducidos presentes en el catalizador (ver sección 6.3.6); esto sin duda tiene un impacto sobre la tasa de descomposición de oxidante, que en el caso específico de los primeros minutos de reacción, es igual o superior al caso de los catalizadores oxidados, pero inferior al caso de los catalizadores calcinados; sin embargo, lo que puede observarse es que en este caso, el impacto que tiene la tasa de descomposición de oxidante sobre la parte no catalizada del sistema es compensada por la buena capacidad catalítica de los metales reducidos, de manera tal que el resultado global es una mejor conversión que la obtenida en la reacción con catalizadores oxidados y calcinados. Si suponemos (como se ha realizado en varias partes del presente trabajo) que el mecanismo de catálisis está relacionado con la formación de un peroxometal sobre la superficie del catalizador, entonces sin duda alguna la interacción del oxígeno aportado por el oxidante para la formación del peroxometal es dependiente del estado de oxidación del metal. Esto podría ser la explicación del porque en este caso, los catalizadores reducidos presentan mejor desempeño. Otro aspecto que debe tenerse en cuenta de manera importante, es que en el caso de descomposición del agente oxidante por oxidación de los metales presentes en el catalizador, no hay generación de O_2 gaseoso, solo generación de H_2O . El hecho de que no existan dos fases en el catalizador podría significar que la transferencia de masa en el mismo sea totalmente diferente a la registrada en los catalizadores calcinados y oxidados, aspecto que puede ser de relativa importancia en el mejor funcionamiento de los mismos.

Debe tenerse en cuenta que el orden de desempeño observado (catalizadores reducidos > catalizadores oxidados > catalizadores calcinados) también tiene correspondencia con el número de veces a las cuales los catalizadores fueron sometidos a tratamientos térmicos: los catalizadores reducidos fueron sometidos 3 veces a temperaturas superiores a la temperatura Tamman del pentóxido de vanadio, los catalizadores oxidados dos veces, y el catalizador calcinado una sola vez. No se tiene claro si esta relación pudiera tener un efecto real sobre los resultados observados.

Las posibles interferencias en los resultados debido a la fractura mecánica del catalizador fueron desestimadas. Resultados de pruebas realizadas con el objeto de comparar el desempeño del catalizador C-20 en pellet y en polvo, para identificar posibles problemas de transferencia de masa indicaron un efecto muy pequeño. Además, las diferencias en el estado final de los pellets después de reacción para el caso de los catalizadores calcinados, oxidados y reducidos fueron mínimas, incluso obteniéndose en algunos casos mejores condiciones para los pellets de catalizadores reducidos.



RESULTADOS Y DISCUSION

Lo que si resulta evidente de los resultados obtenidos, es el fuerte aumento en la tasa de descomposición de oxidante por la presencia de especies cristalinas de vanadio.

6.3.3.2.2. Desempeño de acuerdo a la carga nominal de vanadio.

En la sección anterior pudimos constatar como efectivamente el estado de oxidación de los metales influye en el desempeño del catalizador. La relación encontrada entre el estado de oxidación de los metales y la conversión de compuestos organoazufrados en el caso de especies cristalinas de vanadio fue inversa a la establecida en el caso de especies monoméricas. Ahora, analizaremos si existe alguna tendencia entre la carga de vanadio en el catalizador y su desempeño. Nos limitaremos en este caso a especies cristalinas de vanadio.

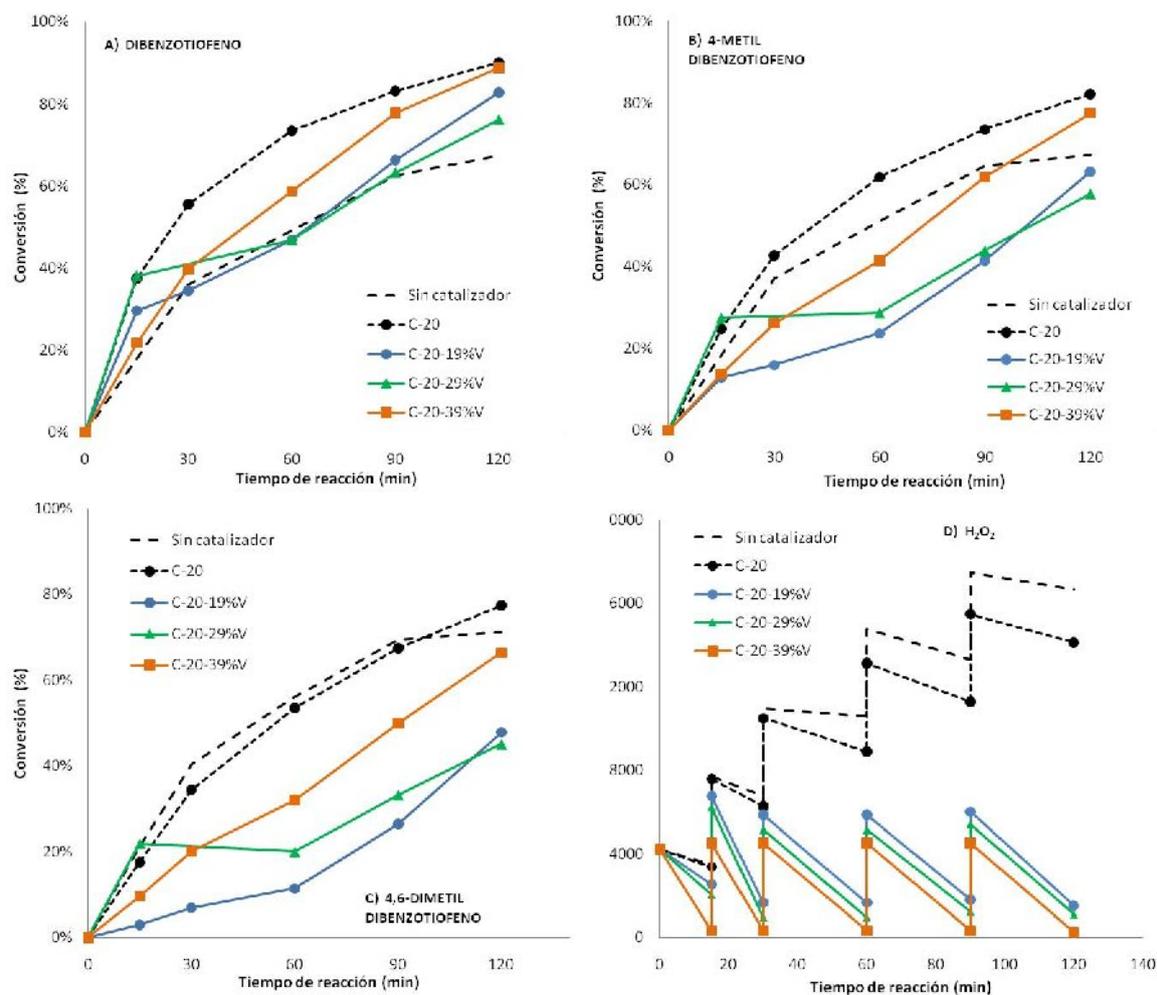


Figura 6.23. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores calcinados.



RESULTADOS Y DISCUSION

Al organizar los datos obtenidos en las reacciones ODS de acuerdo a la carga nominal de vanadio, se obtienen los resultados presentados en las Figuras 6.23, 6.24 y 6.25.

El análisis de los resultados de acuerdo a esta variable es un poco complejo, debido a que la actividad catalítica está relacionada no sólo con la presencia de vanadio en el sistema, sino también en menor medida con la presencia de molibdeno. Una mayor carga nominal de vanadio, si bien puede significar una mayor carga real de este metal, no significa que la carga total de metales que aportan actividad catalítica en el catalizador sea mayor.

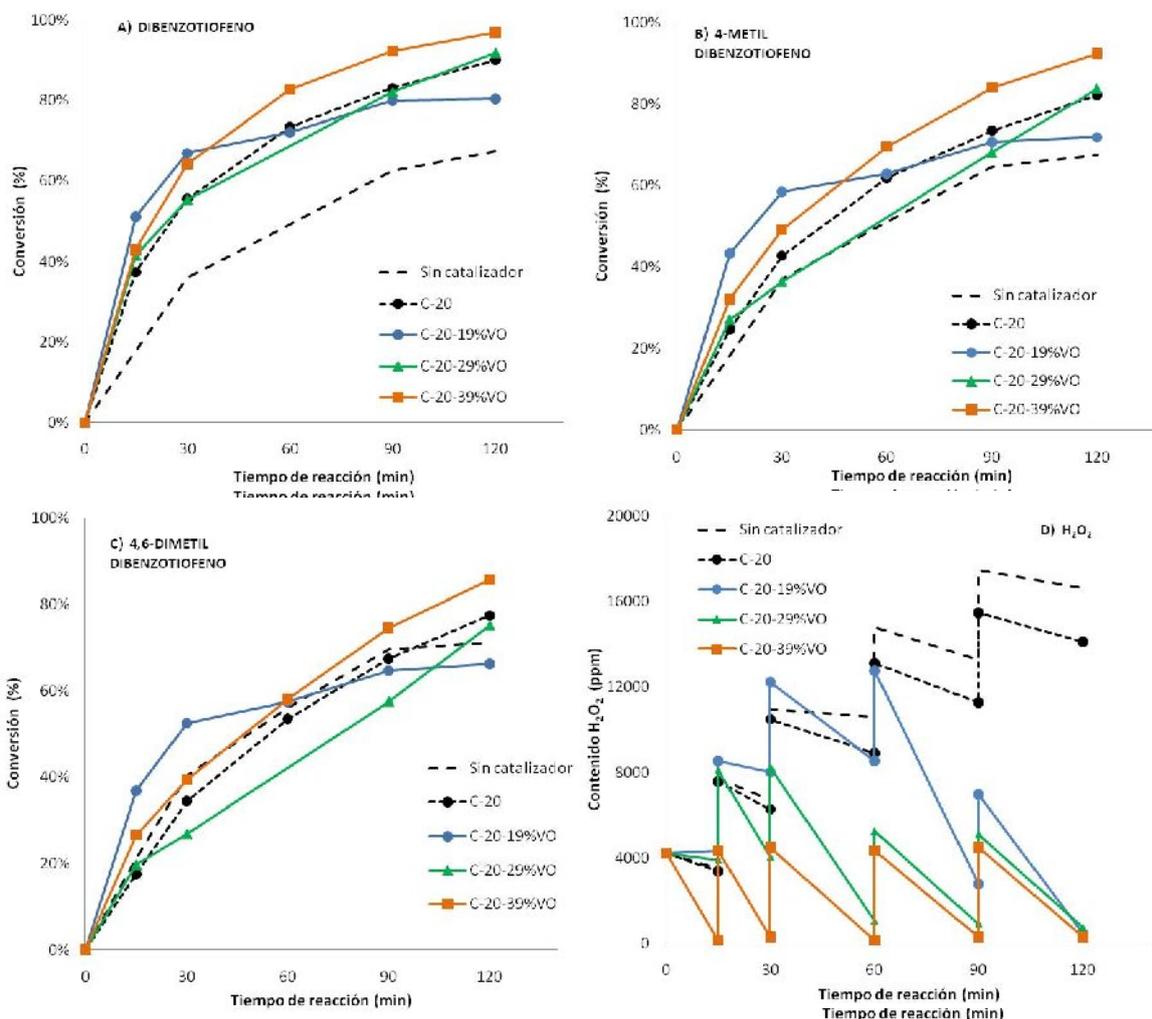


Figura 6.24. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores oxidados.



RESULTADOS Y DISCUSION

Al analizar el comportamiento de la conversión de compuestos organoazufrados a través de los diferentes estados de oxidación y tratamientos térmicos, y su relación con la carga nominal de vanadio, no se encuentra una tendencia de comportamiento definida; esto debido a que, como vimos en la sección anterior, varios factores inciden sobre la actividad del catalizador.

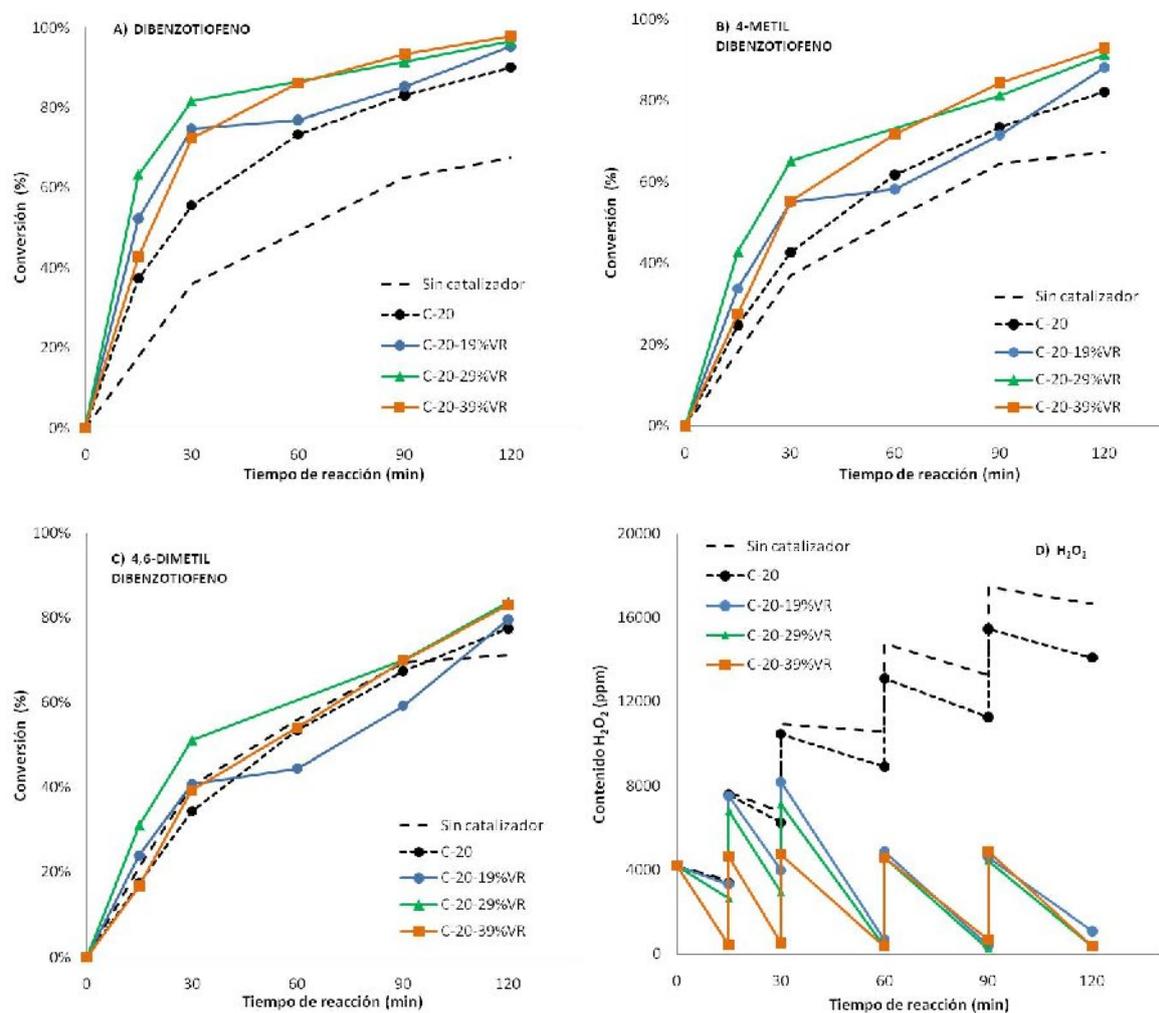


Figura 6.25. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores reducidos.

Para el análisis de los resultados, existe un factor importante que debe ser tenido en cuenta, y es la diferente utilización del H₂O₂ en los catalizadores, dependiendo del estado de oxidación de los mismos. Como ya se referencio en la sección anterior, en el caso de los catalizadores reducidos es muy probable



RESULTADOS Y DISCUSION

que inicialmente el agente oxidante se utilice no sólo para oxidar las moléculas organoazufradas, sino también para oxidar los metales presentes en el catalizador; esta utilización implica que durante estos primeros instantes, los productos de esta reacción de oxidación sean sulfonas y agua, además de metales más oxidados. Posiblemente, una vez que los metales hayan culminado su proceso de oxidación y lleguen a un estado de oxidación de equilibrio, el H_2O_2 continúe participando en un proceso de oxidación de compuestos organoazufrados y en un proceso de descomposición, obteniéndose como resultado sulfonas, O_2 gaseoso y H_2O . En el caso de los catalizadores oxidados y calcinados, es muy probable que debido al estado "oxidado" de los metales presentes en el catalizador, desde el inicio el agente oxidante participe en procesos de oxidación de compuestos organoazufrados y en un proceso de descomposición, obteniéndose como resultados sulfonas, O_2 gaseoso y H_2O .

Una tendencia de comportamiento que sí puede identificarse claramente, es la relación entre la carga nominal de vanadio y la tasa de descomposición inicial de agente oxidante. Los resultados muestran que, independiente del estado de oxidación del catalizador (y por ende de los productos generados por la descomposición del agente oxidante), la tasa de descomposición inicial es mayor a medida que la carga nominal de vanadio aumenta.

El análisis de la relación de la carga nominal de vanadio con la conversión de compuestos organoazufrados en los catalizadores calcinados también se dificulta por el hecho de que cada catalizador tiene un estado de oxidación diferente. Durante los primeros minutos de reacción, el catalizador con menor carga nominal de vanadio es el que menos descomposición de H_2O_2 provoca, pero su estado totalmente oxidado (ver resultados Tabla 6.8) implica que el oxidante descompuesto no es aprovechado como oxígeno reactivo para la oxidación de compuestos organoazufrados, además de generar bastante O_2 , pudiendo ser estas dos las razones por la cual a pesar de afectar menos la parte no catalizada del sistema, su rendimiento no sea el mejor. El catalizador con 29%V de carga nominal, tiene una tasa de descomposición ligeramente superior a la del anterior catalizador, razón por la cual se esperaría un desempeño inferior, pero posiblemente su estado de oxidación intermedio (Ver resultados Tabla 6.9) haga que inicialmente el oxígeno sea aprovechable para la oxidación de compuestos organoazufrados, además que la generación de O_2 sea menor, permitiéndole esto un mejor desempeño. El catalizador con mayor carga nominal de vanadio presenta la mayor tasa de descomposición, aunque su estado de oxidación es el más bajo de todos; en este caso puede ser que su actividad no compense el impacto que tiene sobre la parte no catalizada la fuerte disminución en el contenido de oxidante. Cabe remarcar los siguientes hechos: primero, que los intervalos de tiempo en los cuales los catalizadores C-20-19%V y C-20-29%V disminuyen su desempeño, corresponden con los intervalos de tiempo en donde más descomposición de oxidante se presenta; segundo, que partir del



RESULTADOS Y DISCUSION

minuto 60 de reacción, tiempo a partir del cual la descomposición de oxidante es prácticamente la misma en los 3 catalizadores, las tasas de conversión para MDBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT son muy similares; y tercero, que en caso del catalizador C-20-39%V, la tasa de conversión de compuestos organoazufrados es prácticamente constante, similar al comportamiento de la tasa de descomposición de oxidante.

En el caso de los catalizadores oxidados, resulta evidente como la menor carga nominal de vanadio implica inicialmente una menor tasa de descomposición de peróxido, permitiendo esto al catalizador C-20-19%VO el mejor desempeño durante los primeros minutos de reacción; sin embargo, el catalizador sufre un estancamiento total a partir del minuto 30 de reacción, momento a partir del cual su tasa de descomposición de oxidante empieza a aumentar en forma vertiginosa; la inhibición del catalizador puede entonces estar ligada principalmente a la alta descomposición de oxidante y con la generación de O_2 y H_2O a partir del momento en mención. La razón por la cual inicialmente la tasa de descomposición es baja puede estar asociada con el tamaño de cristal; sin embargo no se identifica una razón para el posterior aumento; una posibilidad es que esté relacionada con la dinámica de lixiviación del vanadio. En cuanto al catalizador oxidado con mayor carga nominal, su comportamiento es intermedio, mostrando tasas de conversión sin sobresaltos, debido seguramente a que su tasa de descomposición de oxidante es prácticamente constante. El catalizador C-20-29%VO presenta un comportamiento atípico que parece no corresponder con ninguna de las hipótesis expresadas en el trabajo

En el caso de los catalizadores reducidos, los resultados indican que durante los primeros minutos de reacción, el mejor desempeño lo presentan los catalizadores C-20-19%VR y C-20-29%VR, correspondiendo esto con menores tasas de descomposición de oxidante. Sin embargo, ambos catalizadores presentan una fuerte descomposición de agente oxidante entre el minuto 30 y el minuto 60 de reacción, hecho que impacta de manera notoria su dinámica de conversión de compuestos organoazufrados (aunque en este caso la disminución de la actividad del catalizador también puede ser atribuido a las bajas concentraciones de compuestos organoazufrados remanentes en el sistema). Esta inhibición puede estar asociada con la dinámica de lixiviación del vanadio, o con el hecho de que pudieran haber alcanzado un estado de oxidación de equilibrio, razón por la cual a partir de este momento la descomposición de oxidante no permita la obtención de oxígeno reactivo, además de generar O_2 gaseoso, que pudiera de cierta forma inhibir el sistema.

Los resultados obtenidos por *Weckhuysen (2001)* y *Oyama (2001)* (Ver sección 1.5) mostraban cómo en el caso de algunas reacciones de oxidación catalizadas con V_2O_5 soportado, había una carga de vanadio específica a partir de la cual la actividad del catalizador se hacía independiente de la carga de vanadio. Esto podría estar ocurriendo en el caso analizado. Independiente de lo anterior, puede que



efectivamente exista una relación entre la carga de vanadio y la tasa de conversión, pero los resultados obtenidos no permiten hallar dicha relación.

6.3.4. Reacción ODS empleando catalizadores C-20 con presencia de especies de vanadio (cristalinas y no cristalinas) parcialmente reducidas.

Los resultados obtenidos en las secciones 6.3.2.2 y 6.3.3.2.1 mostraron como el catalizador C-20 impregnado con vanadio presenta comportamientos diferentes, dependiendo del estado de oxidación de los metales presentes en el mismo. Así mismo, los resultados de la sección 6.3.6 muestran como el estado de oxidación inicial del catalizador varía en el transcurso de las reacciones ODS.

Estas observaciones, en conjunto con los resultados obtenidos en trabajos como el realizado por *González-García y Cedeño-Caero (2009)*, llevaron a la realización de pruebas con los catalizadores analizados en las secciones 6.3.2 y 6.3.3 sometidos a procesos de reducción parcial.

La idea se fundamenta en el hecho de que los catalizadores sufren un proceso de oxidación o posiblemente de reducción durante su ciclo de operación en reacciones ODS. Esta dinámica podría estar asociada con el hecho de que bajo unas condiciones de reacción definidas, el catalizador tenga un estado de oxidación de equilibrio, esto debido a la presencia de agente oxidante en el medio de reacción. De ser esto cierto, entonces el rendimiento de los catalizadores en los minutos iniciales de reacción se encuentra afectado por la diferencia entre su estado de oxidación inicial y ese valor específico de estado de oxidación de equilibrio.

Si bien en las secciones 6.3.2.1.3 y 6.3.3.1.3 se observó cómo algunos catalizadores calcinados se encontraban parcialmente reducidos, sus características superficiales eran muy diferentes a las de los catalizadores oxidados y reducidos, lo que afectó su desempeño. En esta ocasión, los catalizadores parcialmente reducidos fueron sometidos inicialmente a un proceso de oxidación, lo que permitió disminuir los efectos superficiales identificados en los catalizadores calcinados de la sección 6.3.3.

6.3.4.1. Reacción ODS empleando catalizador C-20 con presencia de especies no cristalinas de vanadio parcialmente reducidas.

El proceso de reducción parcial del catalizador C-20-21%V*O para obtener el catalizador C-20-21%V*RP1 se presenta en la Figura 6.26 y la Tabla 6.13. Los resultados de desempeño del catalizador en reacción ODS, y su comparación con los resultados obtenidos en la sección 6.3.2.2 se presentan en la Figura 6.27.



RESULTADOS Y DISCUSION

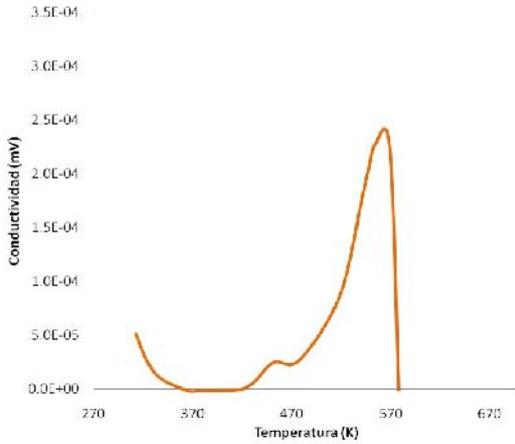


Figura 6.26. Reducción parcial catalizador C-20-21%V*O para obtención del catalizador C-20-21%V*RP1.

Tabla 6.13. Reducción parcial catalizador C-20-21%V*O para obtención del catalizador C-20-21%V*RP1.

REDUCCION PARCIAL	C-20-21%V*RP1 (0.14 g)
T _i (K)	424
T _f (K)	574
Consumo H ₂ (mol/g _{cat})	2.2x10 ⁻⁴
η	0.79

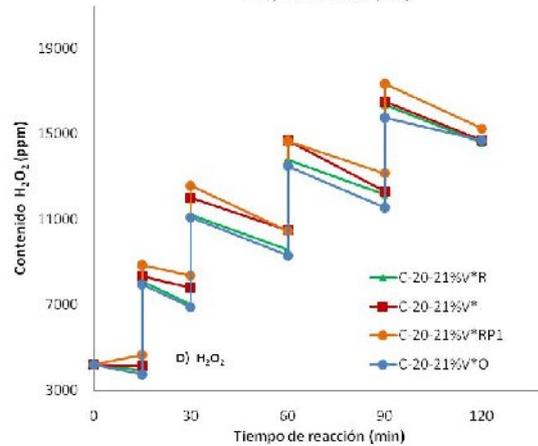
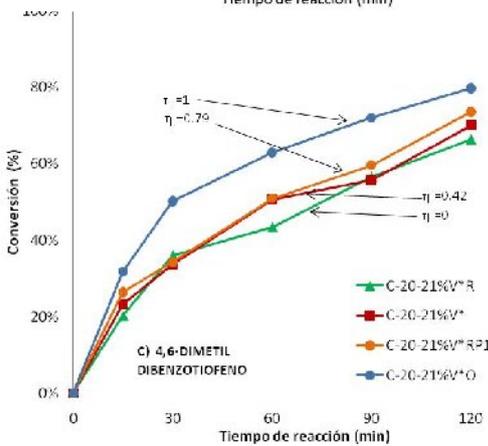
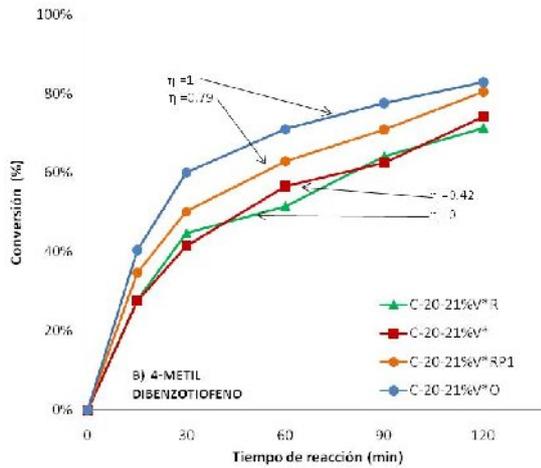
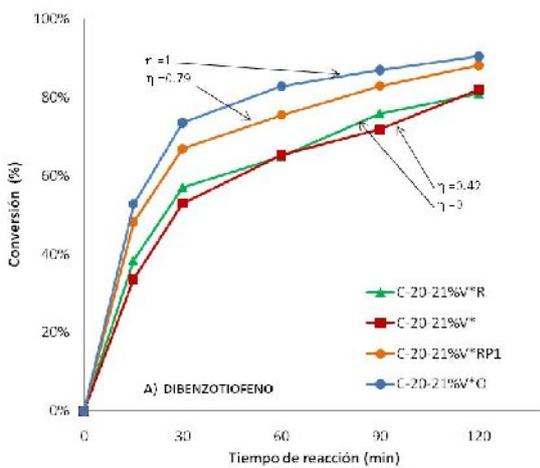


Figura 6.27. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-21%V*.



Los resultados obtenidos con el catalizador C-20-21%V*RP1 confirman la tendencia identificada en la sección 6.3.2.2: en el caso de especies no cristalinas de vanadio, a medida que aumenta el porcentaje de reducción del catalizador, el desempeño del mismo se hace inferior. Una de las posibles causas para este comportamiento la cual se enumeró en la sección 6.3.2.2 fue una posible oxidación de los metales parcialmente reducidos, lo que limitaría la actividad catalítica; sin embargo, no se observan diferencias en las tasas de desaparición de oxidante que permitan confirmar esta suposición; es por esto que se cree que la diferencia en el comportamiento está más relacionada con la diferente intensidad con la cual interactúa el metal con el agente oxidante. De ser así, esto indicaría que estos catalizadores no sufren un proceso de oxidación durante las reacciones ODS, de manera tal que su estado de oxidación no se modifica en el transcurso de la reacción, lo que significaría que la tendencia de desempeño observada, sería estable con el tiempo de reacción.

6.3.4.2. Reacción ODS empleando catalizador C-20 con presencia de especies cristalinas de vanadio parcialmente reducidas.

El proceso de reducción parcial de los catalizadores C-20-19%VO, C-20-29%VO y C-20-39%VO para obtener los catalizadores C-20-19%VRP1, C-20-29%VRP1 y C-20-39%VRP1 es presentado en la Figura 6.28; los puntos más representativos de los procesos de reducción son presentados en la Tabla 6.14.

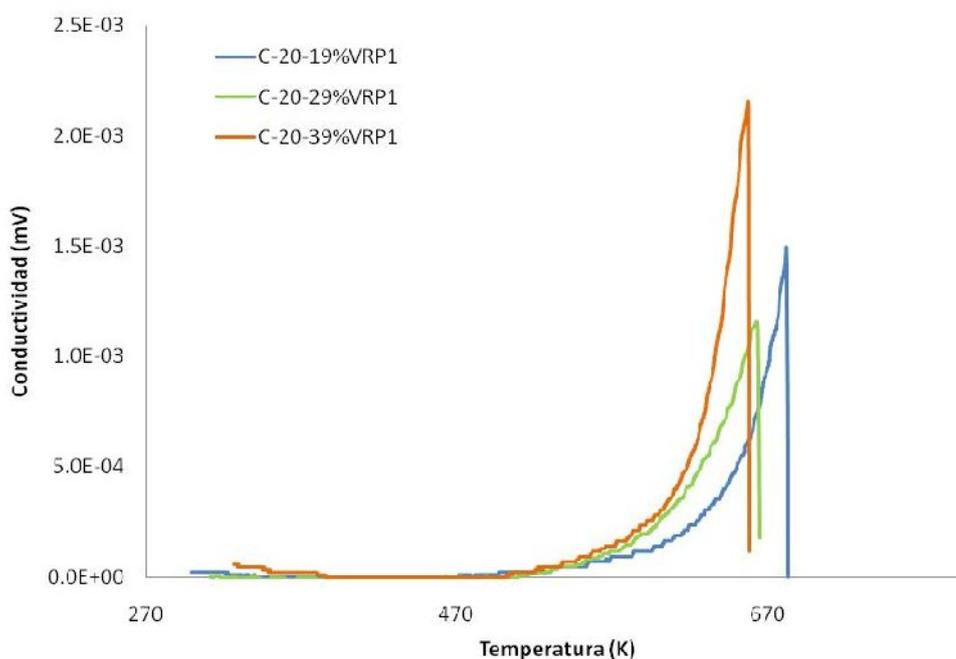


Figura 6.28. Reducción parcial de los catalizadores C-20-19%VO, C-20-29%VO y C-20-39%VO para obtención de los catalizadores C-20-19%VRP1, C-20-29%VRP1 y C-20-39%VRP1.



RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 6.14. Reducción parcial catalizadores C-20-19%VO, C-20-29%VO y C-20-39%VO para obtención de los catalizadores C-20-19%VRP1, C-20-29%VRP1 y C-20-39%VRP1.

REDUCCION PARCIAL	C-20-19%VRP1 (0.14 g)	C-20-29%VRP1 (0.14 g)	C-20-39%VRP1 (0.12 g)
T _i (K)	484	510	502
T _f (K)	682	663	657
Consumo H ₂ (mol/g _{cat})	8.3x10 ⁻⁴	7.9x10 ⁻⁴	1.3x10 ⁻³
η	0.63	0.74	0.63

Los resultados de desempeño del catalizador C-20-19%VRP1 en reacción ODS, y su comparación con los resultados obtenidos en la sección 6.3.3.2.1 se presenta en la Figura 6.29.

Contrario a lo esperado, el catalizador parcialmente reducido presenta un mal desempeño durante los primeros 60 minutos de reacción, presentando un comportamiento similar al exhibido por el catalizador simplemente calcinado. La única correspondencia que se encuentra es nuevamente la alta tasa de descomposición inicial de oxidante del catalizador y su bajo desempeño; igualmente el punto crítico del catalizador se encuentra entre los minutos 30-60, intervalo de tiempo en el cual se presenta la mayor descomposición de oxidante.

Los resultados de desempeño del catalizador C-20-29%VRP1 en reacción ODS, y su comparación con los resultados obtenidos en la sección 6.3.3.2.1 se presentan en la Figura 6.30.

En el caso de este catalizador, los resultados son relativos; sin embargo, es claro que su desempeño en los momentos iniciales de la reacción es superior al de los catalizadores C-20-29%VO y C-20-29%V calcinado, pero inferior al desempeño del catalizador reducido. El resultado puede interpretarse de diferentes maneras: puede interpretarse como que efectivamente en el caso de catalizadores con especies cristalinas de vanadio, las especies reducidas por la naturaleza de las interacciones con el oxidante, son más efectivas que las especies oxidadas en la catálisis de la oxidación de los compuestos organoazufrados, pero también puede interpretarse en el marco de la tesis de que el catalizador alcanza un estado de oxidación de equilibrio, en cuyo caso el resultado indicaría que entre más cerca de ese estado de equilibrio se encuentre inicialmente el catalizador, menor es su desempeño comparado con el del catalizador más alejado del estado de equilibrio, el cual se supone es el catalizador reducido. Este menor desempeño a medida que el catalizador se acerca a su estado de oxidación de equilibrio estaría relacionado con los la descomposición del oxidante y con los productos de descomposición del mismo.



RESULTADOS Y DISCUSION

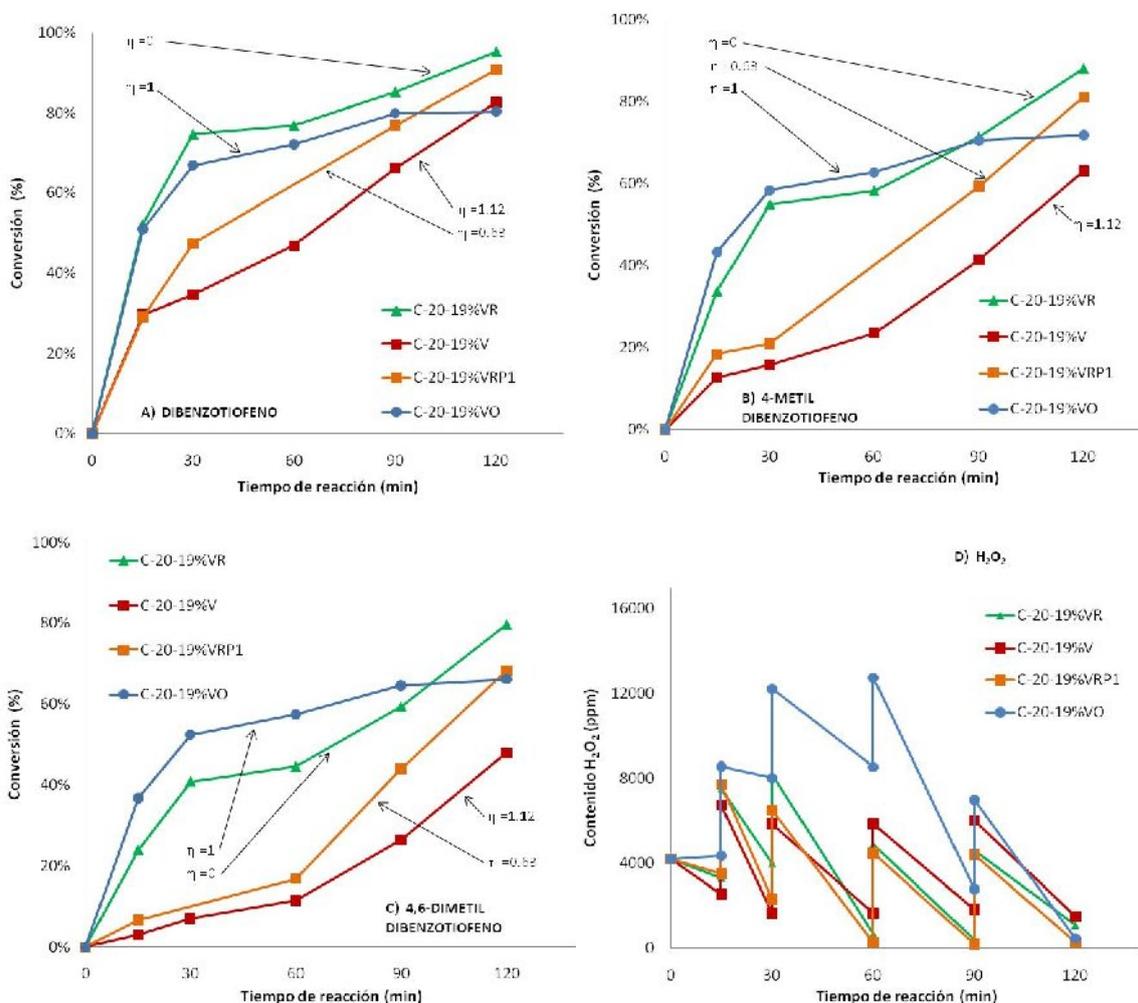


Figura 6.29. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-19%V.

Los resultados de desempeño del catalizador C-20-39%VRP1 en reacción ODS, y su comparación con los resultados obtenidos en la sección 6.3.3.2.1 se presentan en la Figura 6.31.

Las diferencias entre los resultados de conversión obtenidos con el catalizador C-20-39%VRP1 y los catalizadores C-20-39%VO y C-20-39%VR son mínimas. Sin embargo, en el sentido estricto, los resultados tienen un comportamiento similar al obtenido en el grupo de catalizadores con 29%V de carga nominal, esto es, la mayor actividad durante los primeros 30 minutos la registra el catalizador



RESULTADOS Y DISCUSION

reducido, luego el parcialmente reducido, posteriormente el oxidado y finalmente el calcinado. Las causas de este comportamiento serían las mismas expuestas en el caso del catalizador C-20-29%VRP1.

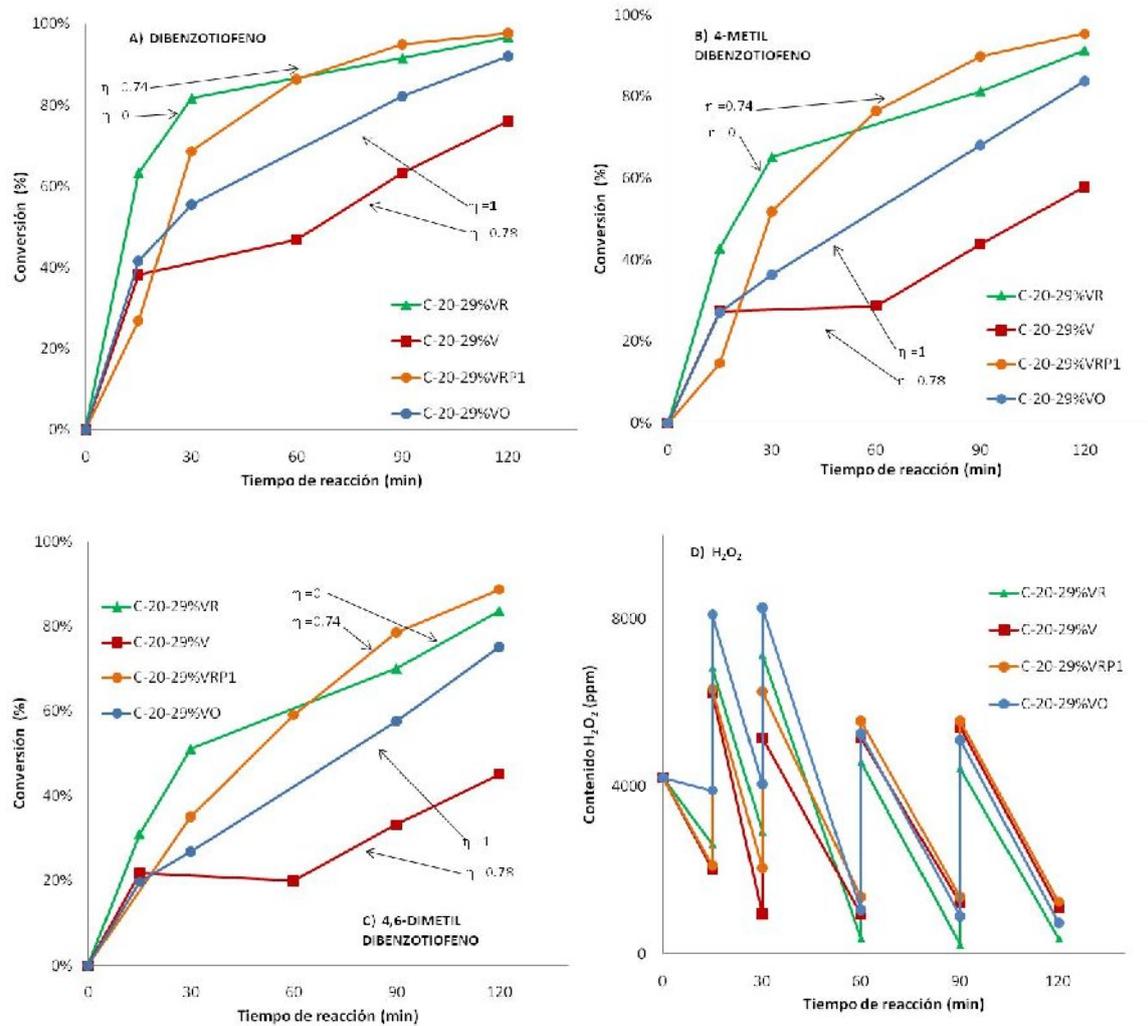


Figura 6.30. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-29%V.

En conjunto los resultados no mostraron una tendencia de comportamiento clara. Posiblemente los variados procesos que se llevan a cabo de manera simultánea en cada uno de los catalizadores hace que sólo sea posible observar tendencias en el caso de los catalizadores con especies monoméricas de



RESULTADOS Y DISCUSION

vanadio (en donde procesos como la lixiviación y cambios en el estado de oxidación tienen poco efecto en los resultados finales) o en especies cristalinas en condiciones de oxidación extremas.

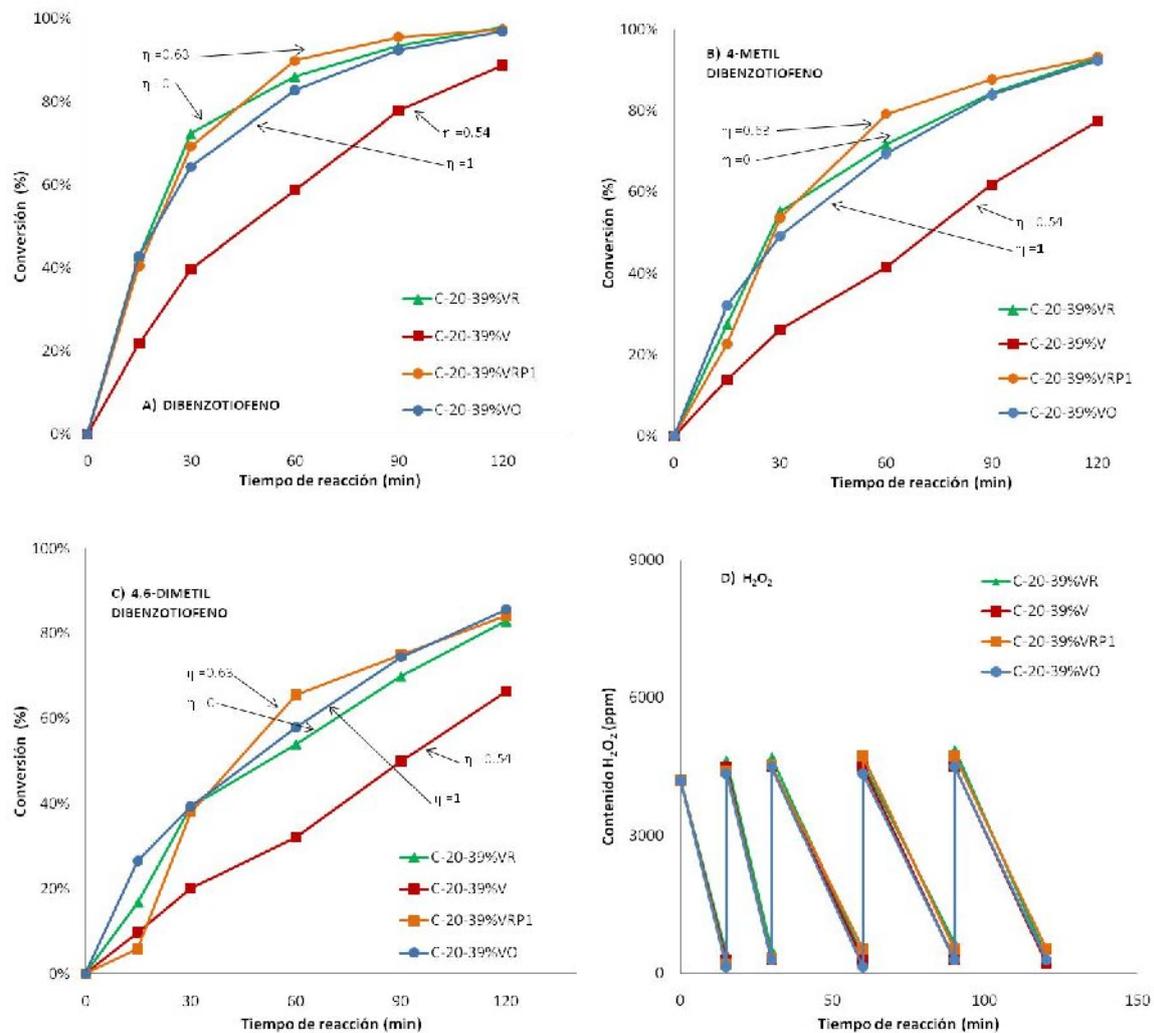


Figura 6.31. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y del contenido de oxidante con el tiempo de reacción en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-39%V.

6.3.5. Lixiviación de metales en catalizadores C-20 impregnados con vanadio.

Uno de los fenómenos evidenciados durante la realización de las reacciones ODS con presencia de catalizadores C-20 impregnados con vanadio, fue la coloración del medio de reacción. Tomando como base que, durante las reacciones ODS realizadas sin catalizador y con catalizador C-20 no se observó



RESULTADOS Y DISCUSION

este fenómeno, resulta inevitable relacionar el mismo con la presencia de vanadio en el sistema, y en este caso particular, con la lixiviación de vanadio de los catalizadores C-20 impregnados.

La técnica empleada para evidenciar este fenómeno fue microscopía de barrido electrónico (SEM). Debido a las características de reacción y al requerimiento de muestras para otras pruebas de caracterización, no fue posible realizar esta caracterización para todos los catalizadores gastados; sin embargo, al tratarse de una determinación cualitativa más que cuantitativa, no se consideró esto como un impedimento.

Los catalizadores que fueron caracterizados posterior a su utilización fueron el C-20-19%V (C-20-19%V-G), el C-20-19%VO (C-20-19%VO-G) y el C-20-19%VRP1 (C-20-19%VRP1-G). Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 6.15.

Tabla 6.15. Caracterización por microscopía de barrido electrónico de catalizadores empleados en reacciones ODS y comparación con la caracterización de los catalizadores sin utilización.

CATALIZADOR	Al (% masa)	P (% masa)	Mo (% masa)	Ni (% masa)	O (% masa)	V (% masa)
C-20-19%V	1.9	0.1	5.2	3.4	41.6	47.8
C-20-19%V-G	19.9	1.2	17.2	16.4	35.9	9.5
C-20-19%VO	29.4	1.7	5.9	3.2	44.4	15.4
C-20-19%VO-G	42.1	1.4	2.1	1.2	47.4	5.8
C-20-19%VRP1-G	44.0	1.2	2.7	3.0	44.1	4.9

Los resultados muestran de manera clara la ocurrencia del fenómeno de lixiviación de vanadio en los catalizadores. Así mismo, en el caso del catalizador oxidado y reducido parcialmente, los resultados parecen evidenciar de forma paralela la lixiviación de vanadio, molibdeno y níquel. Si bien no se encuentran disponibles los resultados del catalizador C-20-19%VRP1 para compararlos con el correspondiente catalizador gastado, su composición debe ser igual (en contenido de metales) a todos los catalizadores C-20-19%V, y debido a su tratamiento térmico, sus resultados en microscopía SEM deben ser bastante aproximados a los obtenidos para el catalizador C-20-19%VO.

Teniendo en cuenta que la distribución del vanadio es muy diferente en el catalizador calcinado con respecto a los otros catalizadores con 29%V de carga nominal que han sido sometidos a tratamientos térmicos durante su preparación, los resultados parecen concluir que son precisamente estos catalizadores los que más se ven afectados por este fenómeno; esto podría ser la razón por la cual son



RESULTADOS Y DISCUSION

los que mayor tasa de descomposición de H_2O_2 presentan, y por lo cual exhiben el menor desempeño en cuanto a conversión de compuestos organoazufrados se refiere. Es de mencionar que en este catalizador en particular, los contenidos de molibdeno y níquel son relativamente altos y de cierta manera similares a los contenidos originales en el catalizador C-20. Esto indica que en los catalizadores calcinados, ocurre primero la lixiviación del vanadio antes que los otros metales, siendo coherente este resultado con lo expuesto en la sección 6.3.3.1.1, en el sentido de que los catalizadores calcinados pareciesen no ser catalizadores soportados, sino en este caso estructuralmente estar compuestos de una capa de óxidos de vanadio depositada sobre el bulk de alúmina, sin mayores interacciones entre ambas especies.

En cuanto a los catalizadores que fueron sometidos a tratamientos térmicos por efecto de su preparación (C-20-19%VO y C-20-19%VRP1), la lixiviación simultanea de vanadio, molibdeno y níquel puede presentarse, debido a que en virtud de su tratamiento térmico, ya no existe la capa de óxidos de vanadio que impedía su salida del catalizador. Posterior a la lixiviación, el contenido de vanadio en estos catalizadores se encuentra aproximadamente entre el 5% y el 6%, contenido similar al alcanzado durante la preparación del catalizador C-20-21%V*, lo que parece confirmar que en el caso del catalizador C-20, la máxima cantidad de vanadio que puede ser integrada al catalizador sin la necesidad de evaporar la solución de impregnación (esto es, sin forzar al depósito de vanadio sobre la superficie del catalizador sin la existencia inicial de interacciones entre el mismo y los complejos de vanadio presentes en la solución de impregnación) oscila en torno a este valor.

Los resultados son claros en el sentido de evidenciar el fenómeno, y esto tiene varias implicaciones. Una de ellas es que sin duda alguna, los resultados de variación en el contenido de agente oxidante y de conversión de compuestos organoazufrados debieron estar impactados de manera considerable por la dinámica de lixiviación de los metales. Como no se conoce cual es esta dinámica, resulta imposible deducir cual fue su impacto; sin embargo, es razonable suponer que la lixiviación (y su dinámica) es mayor a medida que el contenido de vanadio aumenta; otra implicación es el hecho de que la actividad registrada durante las reacciones ODS corresponde entonces al aporte de tres diferentes elementos: a los metales soportados en la $\gamma-Al_2O_3$, a los metales disueltos en el medio de reacción y a la conversión correspondiente a la parte no catalizada del sistema. Esto hace al sistema demasiado complejo, una de las razones por las cuales no se encontraron en algunas ocasiones tendencias claras en los resultados. Finalmente, con miras a analizar una posible utilización del catalizador en un proceso de operación en continuo, resulta evidente que los datos no son totalmente extrapolables, ya que en este caso la actividad a tener en cuenta es la del catalizador con contenido estable de metales, esto es, el catalizador lixiviado.



6.3.6. Variación del estado de oxidación de metales en catalizadores C-20 impregnados con vanadio durante reacciones ODS.

Otro de los fenómenos evidenciados durante el transcurso de las reacciones ODS fue que la coloración del medio de reacción no fue constante. El fenómeno no se trató sólo de la intensificación del color (el cual pudo estar asociado a mayores cantidades de metal lixiviado conforme transcurría el tiempo de reacción) sino también del hecho de que en ocasiones (principalmente cuando se trabajó con catalizadores reducidos), la coloración del medio de reacción pasados 15 min de reacción, era verde oscura, para posteriormente pasar a una coloración amarillo y en algunas ocasiones finalizar con una coloración naranja. Este fenómeno fue asociado con posibles cambios de oxidación de los metales presentes en los catalizadores durante las reacciones ODS.

La forma de tratar de identificar si el fenómeno observado se trataba en efecto de modificaciones en los estados de oxidación fue realizando reducciones a temperatura programada de algunos catalizadores posterior a su utilización en reacciones ODS, esto con el objeto de identificar diferencias en el consumo de H₂ con respecto a los catalizadores originales. El procedimiento fue realizado con los catalizadores C-20-19%VRP1, C-20-29%VO y C-20-29%VR. Los resultados son presentados en la Figura 6.32 y en la Tabla 6.16.

Tabla 6.16. Resultados de reducción a temperatura programada (TPR) catalizadores gastados empleados en reacciones ODS.

PICO DE REDUCCIÓN 1	C-20-19%VRP1-G (0.08 g)	C-20-29%VO-G (0.05 g)	C-20-29%VR-G (0.04 g)
T _i (K)	501	517	462
T _f (K)	766	760	670
Consumo H ₂ (mol/g _{cat})	1.7x10 ⁻³	2.5x10 ⁻³	1.4x10 ⁻³
η	0.72	0.84	0.48

Los resultados obtenidos para el catalizador C-20-19%VRP1-G, indican el proceso de oxidación que sufrió el catalizador durante su utilización en la reacción ODS; esto se deduce del valor obtenido para η, el cual fue en este caso 0.72, superior al valor de la misma variable para el catalizador C-20-19%VRP1, que fue de 0.63; esto significa que para reducir los metales del catalizador gastado se requiere más hidrógeno que en el caso del catalizador que no ha sido empleado en reacción ODS, indicando esto una oxidación de los metales durante la reacción; más aun, si tenemos en cuenta que la base de composición



RESULTADOS Y DISCUSION

de los catalizadores debe ser diferente debido a la lixiviación de metales en el catalizador gastado, pues es de esperarse que si se utilizara la misma base de composición, el valor de η fuera aun mayor que el calculado, lo que significaría que el proceso de oxidación fue superior al evidenciado en los resultados.

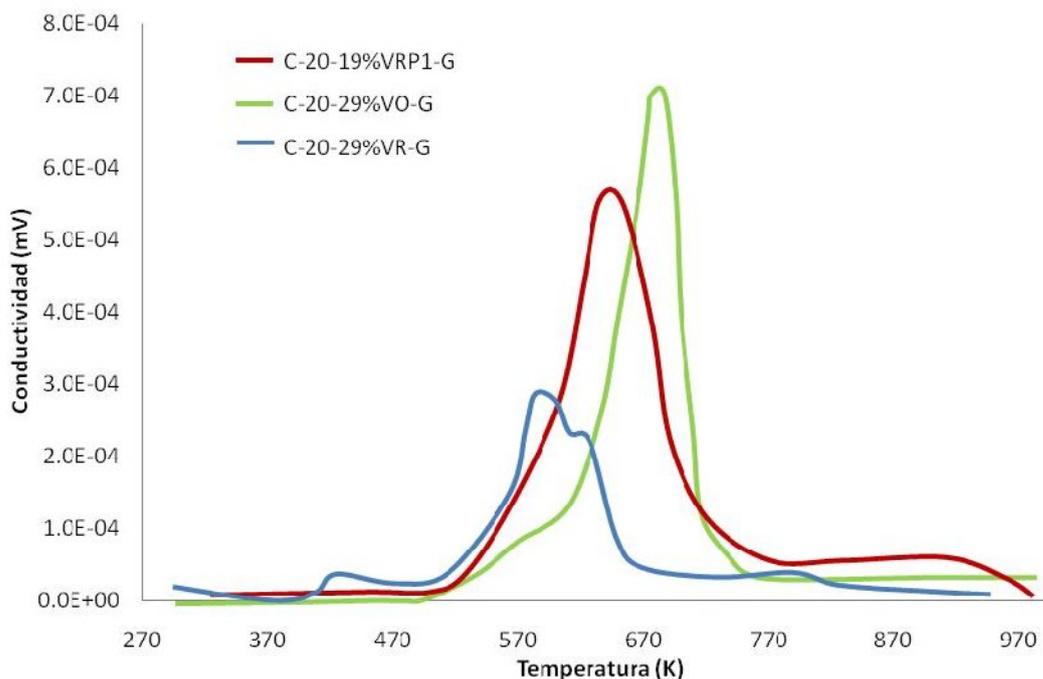


Figura 6.32. Reducción a temperatura programada (TPR) catalizadores C-20 impregnados con vanadio posterior a su utilización en reacciones ODS.

La situación se hace aun más evidente en el caso del catalizador C-20-29%VR-G, en donde el valor obtenido para η fue de 0.48, siendo este muy superior al valor de la variable en el catalizador sin utilizar, el cual es cero. Si tuviéramos en cuenta la lixiviación de los metales (la cual no es posible calcular de manera razonable), sería evidente que el catalizador sufrió una fuerte oxidación durante la reacción ODS.

El proceso de lixiviación de metales presentes en los catalizadores hace imposible la interpretación de los resultados obtenidos para el catalizador C-20-29%VO. A simple vista, el valor obtenido para la variable η indicaría que los metales en el mismo sufrieron un proceso de reducción durante la reacción ODS; sin embargo en este caso, el cambio en la variable puede estar relacionado con la lixiviación de los metales, y no con un proceso de reducción de los mismos.



Si es evidente que los catalizadores reducidos (total o parcialmente) sufren un proceso de oxidación, cabe preguntarse ¿hasta qué punto avanza este proceso en los catalizadores? Los resultados no permiten aclarar si después de dos horas de reacción el proceso de oxidación había culminado, o sólo se encontraba en una etapa intermedia. Es de suponer que el proceso se llevará a cabo hasta un estado de oxidación de equilibrio de los metales presentes en el catalizador, el cual dependerá en gran medida de las cantidades de agente oxidante presentes en el sistema.

La presencia de este fenómeno pone en claro que en los casos analizados en el presente trabajo, la función de algunos de los sólidos presentes en el sistema no fue exactamente la de ser un catalizador; esto debido a que estos participan activamente durante el transcurso de la reacción, y su estado final no es igual a su estado inicial; este hecho también implica que el medio en el cual se llevó a cabo la catálisis heterogénea en el sistema no fue el mismo durante todas las reacciones; esto, debido a que los productos de descomposición del oxidante son diferentes dependiendo del proceso en el este participa; todos los resultados evidenciaron un consumo de oxidante muy superior al requerido para la oxidación de los compuestos organoazufrados que el sistema convirtió en sulfonas; esto evidenció que el oxidante participó en otros procesos en el sistema; si su participación fue en la oxidación de los metales presentes, entonces los productos de esta oxidación debieron ser metales oxidados y agua, implicando esto que en el entorno de los sólidos primaba una sola fase (líquida); pero si el oxidante no participó en procesos de oxidación de los metales (como en el caso de los catalizadores oxidados), entonces la fuerte descomposición del oxidante debió generar cantidades considerables de oxígeno gaseoso (lo cual efectivamente fue evidenciado en el transcurso de algunas reacciones) lo que implicaría la presencia de dos fases en el sólido, pudiendo esto dificultar en gran medida la transferencia de masa al interior del catalizador.

6.3.7. Comparación de catalizadores C-20 impregnados con vanadio (con y sin especies cristalinas) con mejor desempeño en reacciones ODS.

Los resultados obtenidos indicaron que en el caso de catalizadores C-20 impregnados con vanadio sin presencia de especies cristalinas del mismo, el mejor desempeño lo presentó el catalizador C-20-21%V*O. Así mismo, en el caso de catalizadores C-20 impregnados con vanadio con presencia de especies cristalinas del mismo, el mejores resultado lo exhibió el catalizador C-20-29%VR. La Figura 6.33 muestra una comparación de los resultados obtenidos con los dos catalizadores, al igual que una comparación con los resultados obtenidos en reacciones ODS sin catalizador y empleando catalizador C-20.

Los resultados muestran en efecto no sólo la actividad catalítica de los catalizadores en mención, sino también su mejor desempeño con respecto al catalizador C-20.



RESULTADOS Y DISCUSION

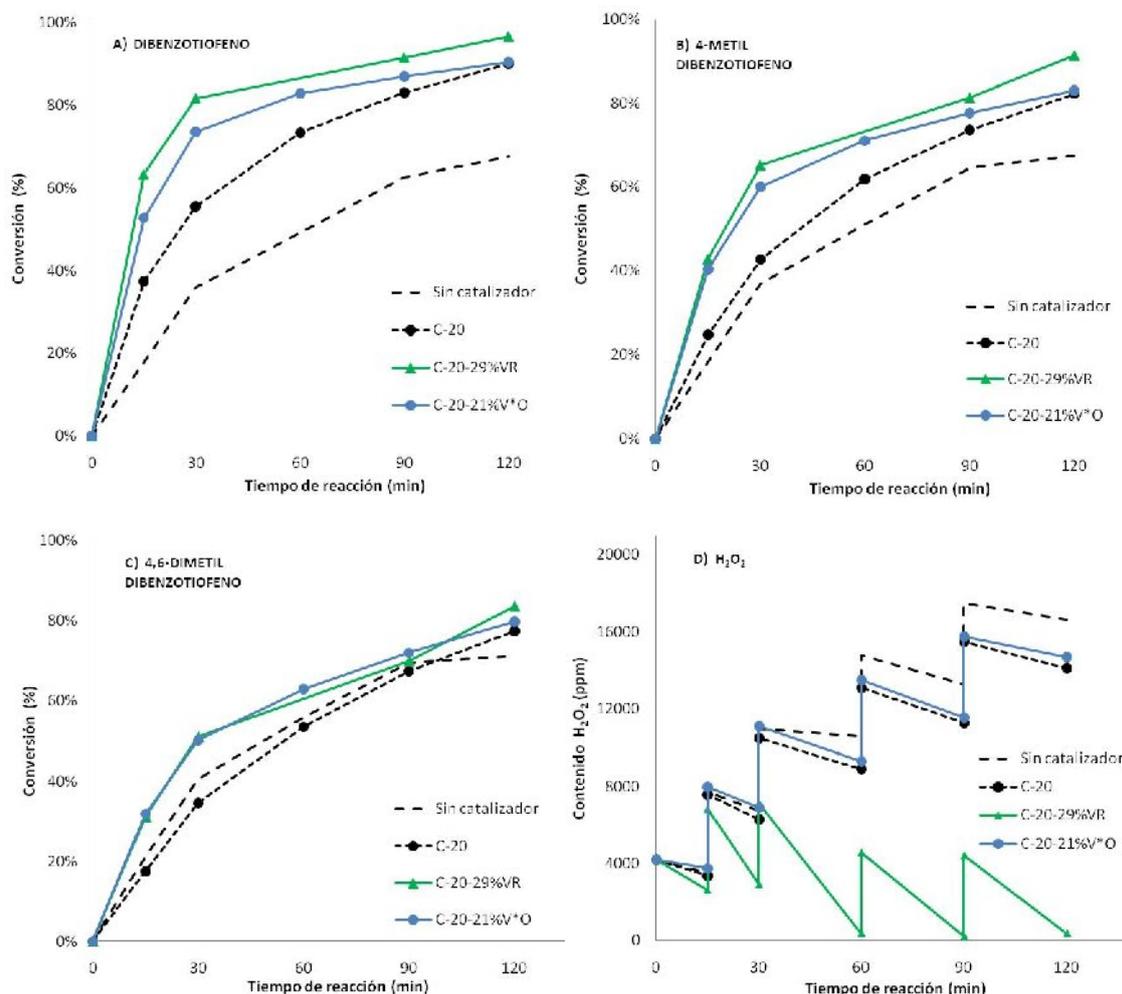


Figura 6.33. Variación de la conversión de compuestos organoazufrados y de contenido de agente oxidante con el tiempo de reacción empleando catalizadores C-20-21%V*O y C-20-29%VR.

Desde el punto de vista de actividad catalítica, es claro que el catalizador C-20-29%VR presenta mejor desempeño que el catalizador C-20-21%V*O, aunque la diferencia no es de gran magnitud en el caso de los compuestos 4-MDBT y 4,6-DMDBT. Los estados de oxidación de los dos catalizadores son diferentes, así como sus estados cristalinos; sin embargo, los catalizadores parecen tener un aspecto en común, y es la baja generación de O₂: la descomposición de agente oxidante en el catalizador C-20-21%V*O, la cual se supone, por el estado de oxidación de los metales produce O₂ y agua, es relativamente baja, al parecer debido a la baja carga de vanadio y a la ausencia de especies cristalinas del mismo; en el caso del catalizador C-20-29%VR, el proceso de oxidación de los metales durante la reacción ODS (expuesto



RESULTADOS Y DISCUSION

en la sección 6.3.6) debió provocar la descomposición del peróxido formando como producto de reacción agua.

El proceso de oxidación al cual se ve sometido el catalizador C-20-29%VR indica que posiblemente su desempeño no sea el mismo durante todo el transcurso de una reacción ODS; su proceso de oxidación debe llevarlo a un punto en el cual su desempeño sea similar al de un catalizador oxidado, el cual como ya se observó en las anteriores secciones, es inferior que en el caso de especies de vanadio reducidas. Esto indicaría que con miras a la utilización de la tecnología en un sistema en continuo, los catalizadores con vanadio oxidado en estado no cristalino serían la mejor opción.



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten concluir que en el sistema particular analizado, es factible la oxidación de dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno empleando como agente oxidante H_2O_2 . En el sistema se alcanzan conversiones que no son despreciables aun sin la presencia de catalizador, lo que conlleva a analizar de manera cuidadosa las ventajas de una catálisis heterogénea en este tipo de reacciones de desulfurización por oxidación.

El orden de reactividad obtenido en el caso de reacciones sin catalizador muestra coherencia con los planteamientos teóricos y con resultados de otros trabajos. Esto sin duda confirma una de las principales ventajas del proceso, y es su buena capacidad de acción sobre las moléculas consideradas refractarias en el proceso HDS.

La reactividad registrada en las pruebas realizadas con los catalizadores con presencia de óxidos de molibdeno y vanadio permiten concluir que ambos metales muestran actividad catalítica en reacciones ODS. Los resultados permiten concluir que la actividad de los óxidos de vanadio es superior a la actividad de los óxidos de molibdeno.

Todas las pruebas realizadas con los catalizadores sólidos presentaron un orden de reactividad contrario al obtenido en la reacción ODS sin catalizador. Esto permite concluir que en el caso de catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con procesos en la superficie del catalizador, haciendo entonces que características como el peso y la geometría molecular adquieran importancia.

Así mismo los resultados muestran que el desempeño del catalizador depende del estado de oxidación de los metales, significando esto que la actividad catalítica está relacionada con las interacciones entre el metal y el soporte y con las interacciones entre el metal y el agente oxidante. En el caso particular de especies no cristalinas de óxidos de vanadio, se concluye que las especies oxidadas presentan mejor actividad que las especies reducidas.

Los resultados obtenidos en los catalizadores con presencia de especies cristalinas de vanadio permiten concluir que la presencia de vanadio con esta estructura específica promueve una descomposición excesiva del H_2O_2 . Esta descomposición aumenta a medida que la carga de vanadio se hace mayor, limitando el contenido de agente oxidante en el sistema e impactando el aporte del catalizador y de la parte no catalizada del sistema a la conversión de compuestos organoazufrados. Esto indica que



CONCLUSIONES

mayores contenidos de óxidos de vanadio no son una buena alternativa para la catálisis de reacciones ODS.

Los resultados obtenidos indican la posibilidad de que la actividad catalítica esté relacionada con los productos de la descomposición del agente oxidante. Los resultados permiten concluir que la descomposición excesiva de oxidante en el caso de catalizadores oxidados impacta de manera sensible la actividad del catalizador. Debido a que este efecto no se presenta en el caso de catalizadores reducidos, en donde también hay una fuerte descomposición del agente oxidante, se concluye que este impacto negativo en la actividad podría estar relacionado con la presencia de O₂ gaseoso en el sistema, y particularmente en el catalizador.

Los resultados no permiten verificar la existencia de una relación entre la carga de vanadio en el catalizador y el desempeño del mismo. Esto no resulta extraño, ya que según diversos autores en este tipo de catálisis los enlaces que aportan a la reactividad son aquellos que se presentan entre el metal y el soporte, lo que significa que a partir de la saturación de la monocapa, el contenido de metal no aporta a la actividad catalítica y sí puede afectar de manera negativa el desempeño del sistema debido a la excesiva descomposición de agente oxidante

Los resultados permiten verificar no sólo la lixiviación del catalizador, sino la modificación en su estado de oxidación en el caso de catalizadores parcial o totalmente reducidos. El primer fenómeno implica que altas cargas de vanadio en el catalizador no son estables en procesos continuos; el segundo fenómeno implica que los resultados obtenidos para los catalizadores reducidos no son estables con el tiempo, y por lo tanto después de que el proceso de oxidación de los metales alcance el equilibrio, el desempeño del catalizador será similar al de los catalizadores oxidados.

Se concluye que la preparación de catalizadores por este método no es aconsejable, ya que las interacciones entre el metal impregnado y el soporte son mínimas, impidiendo esto el real aprovechamiento del soporte, y pudiendo esto promover fenómenos como la lixiviación de los metales.



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] **Aida T.** Shokubai, 37, (3), 243 (1995).
- [2] **Babich I, Moulijn J.** Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. Fuel 82 (2003) 607-631.
- [3] **Centi G, Cavani F, Trifird F.** Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. ISBN 0-306-46265-6. Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York 2001.
- [4] **Chica A, Corma A, Dómine M.** Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor.
- [5] **Chih-Ming W, Tseng-Chang T, Ikai W.** Deep hydrodesulphurization over Co/Mo catalysts supported on oxides containing vanadium. Journal of Catalysis 262 (2009) 206-214.
- [6] **Domínguez-Crespo M, Torres-Huerta A, Díaz-García L, Arce-Estrada E, Ramírez-Meneses E.** HDS, HDN and HDA activities of nickel-molybdenum catalysts supported on alumina. Fuel Processing Technology 89 (2008) 788-796.
- [7] **EPA website.** Regulatory information for the automotive sector.
<http://www.epa.gov/lawsregs/bizsector/automotive.html>
- [8] **Gilman, H., Esmay, D.L.** The oxidation of dibenzothiophene and phenoxathiin with hydrogen peroxide. Journal of American Chemistry Society 74 (8), 2021-2024 (1952).
- [9] **Gómez-Bernal H, Cedeño-Caero L, Gutiérrez-Alejandro Aída.** Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalysts: An alternative to deep desulfurization of diesel. Catalysis today 142 (2009) 227-233.
- [10] **Gonzalez-Garcia O, Cedeño-Caero L.** V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. Catalysis Today 148 (2009) 42-48.
- [11] **Grzechowiak J, Wereszczako-Zielińska I, Rynkowski J, Ziótek.** Hydrodesulphurization catalysts supported on alumina-titania. Applied Catalysis A: General 250 (2003) 95-103.
- [12] **Harlin M, Backman L, Krause A, Jylhä O.** Activity of Molybdenum Oxide Catalyst in the Dehydrogenation of *n*-Butane. Journal of Catalysis 183, 300-313 (1999).



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [13] **Haddad N, Bordes-Richard E, Hilaire L, Barama A.** Oxidative dehydrogenation of ethane to ethene on alumina-supported molybdenum-based catalysts modified by vanadium and phosphorus. *Catalysis Today* 126 (2007) 256-263.
- [14] **Huang J, Kargl-Simard C, Oliazadeh M, Alfantazi A.** pH-Controlled precipitation of cobalt and molybdenum from industrial waste effluents of a cobalt electrodeposition process. *Hydrometallurgy* 75 (2004) 77-90.
- [15] **Ito E, Rob van Veen J.** On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis today* 116 (2006) 446-460.
- [16] **Jeyagowry S, Huang X, Jian D, Teo Y, Xu R, Wong P.** A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel. *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 85-93.
- [17] **Jones D, Pujadó P.** Handbook of petroleum processing. ISBN-10 1-4020-2819-9 (HB). Springer 2006.
- [18] **Maciuca A, Ciocan C, Dumitriu E, Fajula F, Hulea V. V.,** Mo- and W- containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H₂O₂. *Catalysis Today* 138 (2008) 33-37.
- [19] **Matsuda T, Hanai A, Uchijima F, Sakagami H, Takahashi N.** Formation of MoO_x with a large surface area by H₂ reduction of MoO₃ in the presence of Pt. *Microporous and Mesoporous Materials* 51 (2002) 155-164.
- [20] **Mehran S, Amarjeet B, Argyrios M.** Biodesulfurization of refractory organic sulfur compound in fossil fuels. *Biotechnology advances* 25 (2007) 570-596.
- [21] **Ng K, Zhou X, Gulari E.** Spectroscopic Characterization of Molybdenum Oxalate in Solution and on Alumina. *Journal of Physical Chemistry* 1985, 89, 2477-2481.
- [22] **Otsuki S, Takeshi N, Weihua Q, Atsushi I, Toshiaki K.** Oxidative Desulfurization of Middle Distillate – Oxidation of Dibenzothiophene Using *terbutyl-hypochlorite*. *Sekiyu Gakkaishi*, 44, (1), 18-24 (2001).
- [23] **Pulvirenti A, Bishop E, Adel-Hadadi M, Barkatt A.** Solubilisation of nickel from powders at near-neutral pH and the role of oxide layers. *Corrosion Science* 51 (2009) 2043-2054.



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [24] **Richardson J, Scates R, Twigg M.** X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 137-150.
- [25] **Sheldon, R.A.** Synthetic and mechanistic aspects of metal-catalysed epoxidations with hydroperoxides. *Journal of Molecular Catalysis* 7 (1) 107-126 (1980).
- [26] **Skov E, England D.** The ULSD Oxidative Desulfurisation Option. *Hydrocarbon Engineering*, mayo 2007.
- [27] **Song C.** An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263.
- [28] **Weckhuysen B, Keller D.** Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 78 (2003) 25-46.
- [29] **Weckhuysen B, Wachs L** in: H.S. Nalwa Editions. *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, vol.1, Academic Press, San Diego 2001, p. 613.
- [30] **Zhou Xinrui, GAI Hongtao, WANG Jing, ZHANG Shanshan, YANG Jinzong, ZHANG Shufen.** Oxidation of Benzothiophenes Using Tert-amyl hidroperoxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(2) 189-194 (2009).



ANEXO 1. TABLAS DE RESULTADOS

ANEXO 1. TABLAS DE RESULTADOS

Tabla A1-1. Conversión de compuestos organoazufrados en reacciones ODS sin catalizador y con catalizador C-20.

TIEMPO (min)	CONVERSION (%)					
	SIN CATALIZADOR			CATALIZADOR C-20		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
0	0	0	0	0	0	0
15	18	18	21	37	25	18
30	36	37	41	56	43	35
60	49	51	56	73	62	54
90	63	65	70	83	74	68
120	68	67	71	90	82	78

Tabla A1-2. Conversión de compuestos organoazufrados en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-21%V*.

TIEMPO (min)	CONVERSION (%)											
	CATALIZADOR C-20-21%V*			CATALIZADOR C-20-21%V*O			CATALIZADOR C-20-21%V*R			CATALIZADOR C-20-21%V*RP1		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	34	27	23	53	40	32	38	28	20	55	43	34
30	53	41	34	74	60	50	57	45	36	73	61	53
60	65	57	51	83	71	63	65	52	43	82	71	64
90	72	63	56	87	78	72	76	64	57	88	78	73
120	82	74	70	91	83	80	81	71	66	91	82	76



ANEXO 1. TABLAS DE RESULTADOS

Tabla A1-3. Conversión de compuestos organoazufrados en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-19%V.

TIEMPO (min)	CONVERSION (%)											
	CATALIZADOR C-20-19%V			CATALIZADOR C-20-19%VO			CATALIZADOR C-20-19%VR			CATALIZADOR C-20-19%VRP1		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	30	13	3	51	43	37	52	34	24	29	18	7
30	35	16	7	67	58	52	75	55	41	47	21	3
60	47	24	11	72	63	57	77	58	45	51	31	17
90	66	41	26	80	71	65	85	72	59	77	59	44
120	83	63	48	80	72	66	95	88	80	91	81	68

Tabla A1-4. Conversión de compuestos organoazufrados en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-29%V.

TIEMPO (min)	CONVERSION (%)											
	CATALIZADOR C-20-19%V			CATALIZADOR C-20-19%VO			CATALIZADOR C-20-19%VR			CATALIZADOR C-20-19%VRP1		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	38	27	22	42	27	20	63	43	31	27	15	1
30	34	20	13	55	36	27	82	65	51	69	52	35
60	47	29	20	60	43	34	80	64	51	86	77	59
90	63	44	33	82	68	58	92	81	70	95	90	79
120	76	58	45	92	84	75	97	91	84	98	95	89



ANEXO 1. TABLAS DE RESULTADOS

Tabla A1-5. Conversión de compuestos organoazufrados en reacciones ODS empleando catalizadores C-20-39%V.

TIEMPO (min)	CONVERSION (%)											
	CATALIZADOR C-20-19%V			CATALIZADOR C-20-19%VO			CATALIZADOR C-20-19%VR			CATALIZADOR C-20-19%VRP1		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	22	14	10	43	32	27	43	27	17	41	23	6
30	40	26	20	64	49	39	72	55	39	69	54	38
60	59	41	32	83	69	58	86	72	54	90	79	66
90	78	62	50	92	84	75	93	84	70	96	88	75
120	89	77	66	97	92	86	98	93	83	97	93	84

Tabla A1-6. Contenido de agente oxidante reacciones ODS sin catalizador, empleando catalizador C-20 y catalizadores C-20-21%V* y C-20-19%V.

Catalizador	14.99 min	15.00 min	29.99 min	30.00 min	59.99 min	60.00 min	89.99 min	90.00 min	120 min
Sin catalizador	3487.8	7693.9	6750.6	10956.7	10575.9	14782.1	13276.2	17482.3	16651.5
C-20	3375.3	7581.4	6278.1	10484.2	8910.8	13116.9	11273.5	15479.6	14108.8
C-20-21%V*	4125.4	8331.5	7800.7	12006.8	10500.9	14707.1	12301.1	16507.2	14701.3
C-20-21%V*O	3750.3	7956.4	6900.6	11106.7	9300.8	13506.9	11551.0	15757.1	14701.3
C-20-21%V*R	3915.4	8121.5	7020.6	11226.7	9585.9	13792.0	12151.1	16357.2	14581.3
C-20-21%V*RP1	3780.3	7986.4	7155.6	11361.8	10125.9	14332.0	13433.7	17639.8	16809.0
C-20-19%V	2550.2	6756.3	1650.1	5856.3	1650.1	5856.3	1800.2	6006.3	1500.1
C-20-19%VO	4350.4	8556.5	8025.7	12231.8	8550.8	12756.9	2775.2	6981.4	450.0
C-20-19%VR	3307.8	7513.9	3982.9	8188.9	675.1	4881.2	405.0	4611.1	1080.1
C-20-19%VRP1	3510.3	7716.4	2295.2	6501.3	270.0	4476.1	202.5	4408.6	270.0



ANEXO 1. TABLAS DE RESULTADOS

Tabla A1-7. Contenido de agente oxidante reacciones ODS empleando catalizadores C-20-29%V y C-20-39%V.

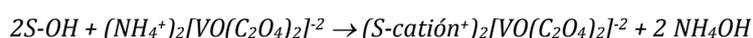
Catalizador	14.99 min	15.00 min	29.99 min	30.00 min	59.99 min	60.00 min	89.99 min	90.00 min	120 min
C-20-29%V	2025.2	6231.3	945.1	5151.2	945.1	5151.2	1215.1	5421.2	1080.1
C-20-29%VO	3900.4	8106.5	4050.4	8256.5	1050.1	5256.2	900.1	5106.2	750.1
C-20-29%VR	2625.2	6831.3	2925.3	7131.4	375.0	4581.1	225.0	4431.1	375.0
C-20-29%VRP1	2111.8	6317.9	2057.6	6263.7	1353.7	5559.8	1353.7	5559.8	1245.4
C-20-39%V	300.0	4506.1	300.0	4506.1	300.0	4506.1	300.0	4506.1	225.0
C-20-39%VO	150.0	4356.1	300.0	4506.1	150.0	4356.1	300.0	4506.1	300.0
C-20-39%VR	450.0	4656.1	525.0	4731.2	375.0	4581.1	675.1	4881.2	375.0
C-20-39%VRP1	202.5	4408.6	337.5	4543.6	540.0	4746.2	540.0	4746.2	540.0



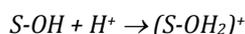
ANEXO 2. PREPARACION DE CATALIZADORES POR EL METODO DE IMPREGNACION POR EXCESO DE VOLUMEN CON EVAPORACIÓN DE LA SOLUCION DE IMPREGNACION

Básicamente, el método consiste en poner en contacto el soporte del catalizador con un exceso de volumen (esto es, un volumen superior al volumen vacío en el catalizador) de la solución que contiene al precursor; el tiempo de impregnación fue fijado en 24 horas. Pasado el tiempo de impregnación, se procede a evaporación de la solución de impregnación sin extracción de los pellets de catalizador, para finalmente someter al catalizador a una calcinación a 773.15 K (500°C) por 12 horas.

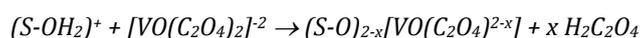
La solución de impregnación consistía de una solución acuosa de ácido oxálico y metavanadato de amonio. Según *Weckhuysen y Keller (2003)*, el V_2O_5 tiene una solubilidad muy baja en soluciones acuosas y no acuosas, y por lo tanto una impregnación de manera directa es difícil. Al realizar la impregnación con NH_4VO_3 disuelto en ácido oxálico, el vanadio forma con el ion oxalato el compuesto $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2]$ sufriendo una reducción a V^{+4} ya que en este caso el ácido oxálico actúa como un agente reductor. Esto permite aumentar la solubilidad del NH_4VO_3 (y por lo tanto del V). La interacción de este complejo iónico de oxalato con el soporte procede por medio de un intercambio iónico según la siguiente ecuación.



La adsorción de estos complejos sobre la superficie del catalizador se lleva a cabo a valores de $pH < 2$, ya que de esta forma los grupos hidroxilos superficiales se encuentran protonados y la superficie del soporte posee una carga positiva.



De esta manera una reacción de sustitución de ligando procede de manera simultánea con el mecanismo de intercambio iónico. Esta sustitución de ligando implica el intercambio de ligandos del complejo metálico por grupos funcionales del óxido del soporte.





ANEXO 2. PREPARACION DE CATALIZADORES

Después de la etapa de impregnación, el material es calcinado en aire a altas temperatura (500 °C), formándose óxidos de vanadio anclados a la superficie del soporte de acuerdo a la Figura A2-1.

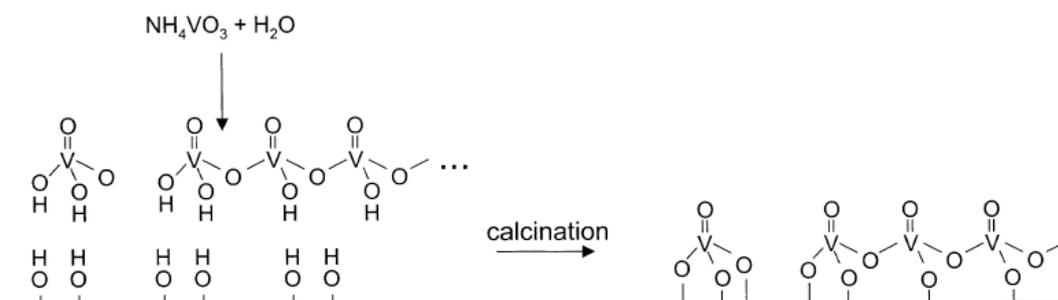


Figura A2-1. Procedimiento de formación y anclaje de óxidos de vanadio durante la calcinación en el método de impregnación por exceso de volumen de solución de NH_4VO_3 con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Las proporciones utilizadas de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ para obtener un pH de 1 (con el cual se trabajaron todas las soluciones de impregnación) y de NH_4VO_3 para obtener las diferentes cargas nominales de vanadio se presentan en la Tabla A2-1.

Tabla A2-1. Cantidades de catalizador C-20, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y NH_4VO_3 empleados en la preparación de catalizadores C-20-21%V*, C-20-19%V, C-20-29%V y C-20-39%V.

CATALIZADOR	MASA PELLETS CATALIZADOR C-20 (g)	MASA $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (g)	MASA NH_4VO_3 (g)
C-20-21%V*	2.0890	2.4002	1.0021
C-20-19%V	2.3994	2.3994	0.9419
C-20-29%V	2.0912	2.5497	1.415
C-20-39%V	2.0724	2.7524	1.8856

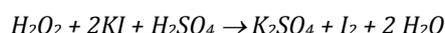
Todas las soluciones de impregnación tuvieron un volumen de 50 ml. En el caso del catalizador C-20-OX, las proporciones empleadas para la elaboración del catalizador fueron las mismas empleadas en la preparación del catalizador C-20-21%V* a excepción de NH_4VO_3 , el cual no fue adicionado a la matriz.



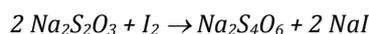
ANEXO 3. DETERMINACION DE CONTENIDO DE H₂O₂ POR YODOMETRIA

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

El método se considera indirecto debido a que primero se hace reaccionar el agua oxigenada con yoduro de potasio en ácido sulfúrico (pH = 0), de acuerdo a la siguiente reacción:



Posteriormente, el yodo formado se hace reaccionar con tiosulfato de sodio (titulante) de la siguiente manera:



Los reactivos empleados durante el procedimiento son los siguientes:

- KI
- Molibdato de amonio
- H₂SO₄
- Na₂S₂O₃
- Almidón

Previo al inicio del procedimiento, deben haberse preparado las siguientes soluciones:

- Solución acuosa de H₂SO₄ al 5 % (% volumen)
- Solución acuosa de KI 0.24 M
- Solución acuosa de molibdato de amonio al 20 % (% masa)
- Solución acuosa de almidón (0.2 g/L)
- Solución acuosa de Na₂S₂O₃ 0.0463 M. Se recomienda preparar esta solución con agua hervida para eliminar el gas carbónico, y que se agregue una pequeña cantidad de Na₂SO₃ anhidro (0.1 g/L). La solución debe ser almacenada en frasco oscuro para retardar su descomposición.

Las etapas del procedimiento se describen a continuación:

- Agregar a un Erlenmeyer o recipiente de titulación 15 ml de solución acuosa de H₂SO₄ al 5 % (% volumen).



ANEXO 3. DETERMINACION DE CONTENIDO DE H₂O₂ POR YODOMETRIA

- Agregar 2.5 ml de solución acuosa de KI 0.24 M.
- Agregar 2-3 gotas de solución acuosa de molibdato de amonio al 20 % (% p/p).
- Agregar 0.5 ml de fase acetonitrilo provenientes del reactor (solución a la cual se le desea calcular la concentración de H₂O₂).
- Agregar de manera dosificada (con una bureta) solución acuosa de Na₂S₂O₃ 0.0463 M (solución titulante) al recipiente de titulación. Una vez la mezcla del recipiente adquiera un color amarillo pálido, se agregan 2 ml de solución acuosa de almidón (2 g/L).
- Continuar la adición de solución titulante muy lentamente hasta que la solución del recipiente de titulación cambie de color azul a transparente. Una vez se obtenga el color transparente se ha alcanzado el punto de equivalencia.
- Calcular con el volumen de equivalencia la concentración de H₂O₂ en el reactor.