



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE BENZOTIOFENOS  
POR OXISULFUROS DE VANADIO**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS  
(CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES)

P R E S E N T A :

**MARIANA ALINE RAMOS LUNA**

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:	Dra. Aguilar Pliego Julia
Secretario:	Dr. Herrera Nájera Rafael
Vocal:	Dr. Hernández Luna Martín Guillermo
1 <sup>er</sup> Suplente:	Dr. Roquero Tejeda Pedro
2 <sup>do</sup> Suplente:	Dr. Cedeño Caero Luis

### **Sitio donde se desarrolló el tema:**

Unidad de Investigación en Catálisis, UNICAT.  
Laboratorio 225, Departamento de Ingeniería Química  
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM  
Ciudad Universitaria, México, D.F.

TUTOR DE TESIS:

---

DR. LUIS CEDEÑO CAERO



---

---

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermana por el apoyo incondicional, por guiarme sutilmente y siempre con amor, porque su ejemplo fue parte de la inspiración que me hizo llegar hasta este momento. Porque por su esfuerzo no tuve que ocuparme más que en desarrollar mi intelecto.

A mis tíos y abuelos por sus consejos, por sus enseñanzas y porque siempre celebraron hasta los más pequeños logros, por las pláticas alentadoras, por el apoyo que siempre me han brindado y por el cariño que nunca me ha faltado.

A quien disfrutó y compartió conmigo las cosas simples de la vida y quien con el ejemplo me enseñó que para lograr objetivos no se necesita más que la determinación...y una nube.

A aquellas personas que en los momentos más difíciles hallaron la manera de hacerme sonreír y en los momentos más felices hasta me hicieron llorar, que festejaron mis logros y cuidaron que aprendiera de mis tropiezos y que sin importar el tiempo o el momento, siempre están ahí.

Al Dr. Cedeño por enseñarme día tras día sobre el vanadio y sus peculiaridades en la ODS, experiencias que desarrollaron la habilidad mental, además por ser no sólo un gran profesor sino un gran guía. Por tantas pláticas y por la amistad brindada.

Al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de los estudios de maestría.

A la DGAPA por el apoyo otorgado para el proyecto IN102408 del cual es parte este trabajo.

*Porque las mejores cosas de la vida son las que se han conseguido con mucho esfuerzo.*





---

---

## INDICE

Página	
2	Capítulo I 1. Introducción.
6	Capítulo II 2. Antecedentes.
6	2.1 Sobre la desulfuración oxidativa.
9	2.2 Condiciones de operación en ODS.
10	2.3 Objetivos.
	Capítulo III
12	3. Desarrollo experimental.
12	3.1 Componentes de los catalizadores.
13	3.2 Estudio de especies azufradas.
13	3.3 Estudio de especies de vanadio reducidas.
15	3.4 Técnicas de caracterización.
16	3.5 Reacción de desulfuración oxidativa.
	Capítulo IV
19	4. Resultados y discusión.
19	4.1 Componentes del catalizador.
22	4.2 Especies azufradas.
32	4.3 Especies de vanadio reducidas.
32	4.3.1 Reducción total.
36	4.3.2 Reducción parcial.
39	4.4 Titanias.
41	4.5 Perfil de agua en la reacción de ODS
48	Conclusiones.
51	Referencias.
56	Apéndice I: Publicación en Industrial & Engineering Chemistry Research
65	Apéndice II: Propuesta para publicación en Catalysis Today
84	Apéndice III: Titulación potenciométrica
91	Apéndice IV: Reducción a Temperatura Programada.





## INDICE DE FIGURAS

### Página

12	Figura 3.1 Desarrollo experimental de los componentes de los catalizadores.
14	Figura 3.2 Desarrollo experimental del estudio de las especies azufradas.
14	Figura 3.3 Desarrollo experimental para el estudio de las especies de vanadio reducidas.
20	Figura 4.1 Difractogramas de rayos X de $V_2O_5$ y TiH (TiO <sub>2</sub> Hombiteck).
21	Figura 4.2 Espectros FT-Raman de los componentes del catalizador: $V_2O_5$ o $VOSO_4$ , TiH o nanotubos de titanía y de la fase rutilo de la titanía.
22	Figura 4.3 Actividad catalítica de las fases activas y los soportes.
24	Figura 4.4 Micrografía del análisis SEM-EDX del catalizador VTi-S.
24	Figura 4.5 Difractogramas de rayos X de los catalizadores frescos.
27	Figura 4.6 Espectros Raman de los catalizadores frescos.
27	Figura 4.7 Espectro Raman de VOSTi, $VOSO_4$ y nanotubos de TiO <sub>2</sub> .
29	Figura 4.8 Actividad catalítica de los catalizadores frescos.
33	Figura 4.9 Termogramas de reducción de los catalizadores.
34	Figura 4.10 Difractogramas de rayos X de los catalizadores reducidos.
35	Figura 4.11 Actividad catalítica de los catalizadores reducidos.
38	Figura 4.12 Actividad catalítica de los catalizadores parcialmente reducidos.
39	Figura 4.13 Actividad catalítica de las titanías.
42	Figura 4.14 Perfil de agua durante la reacción con los catalizadores frescos.
43	Figura 4.15. Perfil de agua durante la reacción con los catalizadores reducidos.
43	Figura 4.16 Perfil de agua durante la reacción con la serie de catalizadores de VTiS.
43	Figura 4.17 Perfil de agua durante la reacción con titanías.
45	Figura 4.18 Descomposición del oxidante con los catalizadores frescos (A), reducidos (B), parcialmente reducidos (C) y con las titanías (D) a los 60min de reacción.
45	Figura 4.19 Efecto del agua en la producción de sulfonas con catalizadores frescos.
46	Figura 4.20 Efecto del agua en la producción de sulfonas con catalizadores reducidos.
46	Figura 4.21 Efecto del agua en la producción de sulfonas con serie de catalizadores VTiS.
46	Figura 4.22 Efecto del agua en la producción de sulfonas con titanías.

## INDICE DE TABLAS

### Página

19	Tabla 4.1 Propiedades texturales de los soportes.
23	Tabla 4.2 Propiedades texturales y carga de vanadio de los catalizadores.
25	Tabla 4.3 Factor morfológico de $V_2O_5$ y TiO <sub>2</sub> en los catalizadores frescos.
28	Tabla 4.4 Distribución de los óxidos de vanadio en los catalizadores.
31	Tabla 4.5 Reactividad relativa de DBTs.
34	Tabla 4.6 Factor morfológico de $V_2O_3$ y TiO <sub>2</sub> en los catalizadores reducidos.
35	Tabla 4.7 Reactividad relativa de DBTs con catalizadores frescos.
37	Tabla 4.8 Distribución de óxidos de vanadio en los catalizadores parcialmente reducidos.
38	Tabla 4.9 Reactividad relativa de DBTs con catalizadores parcialmente reducidos.
40	Tabla 4.10 Reactividad relativa de DBTs con titanía como catalizador.



## CAPÍTULO 1

---

# **INTRODUCCIÓN**

---



## 1. INTRODUCCIÓN.

Las industrias y vehículos automotores que usan combustibles generan contaminantes que al ser emitidos a la atmósfera, deterioran la calidad del aire, haciendo existente la necesidad de mejorar la calidad de los combustibles y mejorar los procesos de combustión.

Los crudos contienen cantidades considerables de azufre desde su extracción, algunos compuestos orgánicos presentes están en forma de sulfuros, bisulfuros, tiofenos y derivados del benzotiofeno, de tal manera que al refinar los crudos se emite ácido sulfhídrico y al quemarse los combustibles fósiles se emiten óxidos de azufre. Éstos últimos contribuyen a la formación de lluvia ácida, la cual perjudica la flora y fauna del entorno y además de generar contaminación ambiental, también son corrosivos para los equipos de refinación.

Por lo anterior surge la necesidad de producir combustibles con bajas o casi nulas cantidades de azufre. Además, la disminución de la cantidad de azufre que contienen los combustibles es una medida que permite la implementación de nuevas tecnologías vehiculares avanzadas, mejorando los sistemas de control de emisiones y por lo tanto evitando el deterioro atmosférico.

Dado que la emisión de azufre representa un problema ambiental, se encuentra a nivel nacional regulada por la SEMARNAT (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales), la cual expide las normas oficiales mexicanas que establecen la calidad ambiental de las distintas zonas del territorio nacional con base en los valores de concentración máxima permisible de contaminantes en el ambiente determinados por la Secretaría de Salud.

Algunas normas expedidas por esta secretaría comprenden la NOM-085-SEMARNAT-1994, referente al nivel máximo permisible de emisiones a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno en fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles y la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 sobre especificaciones de combustibles fósiles para la protección ambiental.

Desde su invención en 1930, la Hidrodesulfuración (HDS) ha sido el proceso utilizado para eliminar azufre en los combustibles, tratándolos con altos contenidos de hidrógeno y elevadas condiciones de temperatura ( $> 300^{\circ}\text{C}$ ) y presión (1.38-20.70 Mpa). Sin embargo, este proceso





aunque logra una remoción eficiente de los compuestos azufrados, no logra la desulfuración profunda de los combustibles dejando presentes a los dibenzotiofenos y sus derivados, a menos que se realice bajo condiciones severas de temperatura y presión, por lo que se han desarrollado otras tecnologías capaces de cumplir con las regulaciones ambientales. Cabe mencionar que así como se ha pensado en otras tecnologías, para la HDS se han desarrollado también alternativas que incluyen nuevas formulaciones de catalizadores (como STARS, NEBULA o CENTINEL), modificaciones en las condiciones de reacción y del proceso y nuevos diseños de reactores, entre otras. [Song, C., 2003; Babich y col., 2003].

Entre las tecnologías alternativas a la HDS se encuentra la adsorción, la destilación catalítica, alquilación, extracción, precipitación, oxidación [Babich y col., 2003] y bioprocesamiento. De las tecnologías anteriores, la destilación catalítica se basa en que la corriente de gasolina de la FCC pueda ser fraccionada por destilación antes de ser desulfurada, por supuesto, cada fracción será hidrotratada a condiciones de operación severas diferentes [Babich y col., 2003].

La biodesulfuración utiliza bioreactores donde el fluido a desulfurar se pone en contacto con una solución acuosa básica con unas bacterias determinadas, que reducen a los compuestos sulfurados a azufre elemental [Rodas y col. 2003].

La desulfuración oxidativa (ODS) comprende la extracción de los compuestos azufrados presentes en el combustible a una fase disolvente, en donde son oxidados en presencia de catalizadores. Los compuestos resultantes de la oxidación son altamente polares y permanecen en la fase disolvente por lo que son fácilmente separados del combustible.

Tanto la biodesulfuración como la desulfuración oxidativa son técnicas que se aplican directamente al combustible desde su procesamiento, pero existen otras técnicas que son implementadas una vez que se ha realizado la combustión del mismo.

La reducción catalítica es una de ellas, donde los gases de combustión o de gasificación pasan a través de un lecho catalítico en el que el sulfuro de hidrógeno o el dióxido de azufre presentes en dichos gases se oxidan a sulfuros metálicos o sulfatos, respectivamente, que a su vez pueden reducirse a azufre elemental por el proceso Claus. Otra técnica es el “spray dryer”, con la cual los gases de combustión pasan a contra flujo en un cono donde se atomiza una solución acuosa alcalina que forma una sal del adsorbente correspondiente, usualmente basado en calcio. [Rodas y col. 2003]





De las técnicas mencionadas, la desulfuración oxidativa es un proceso que sigue desarrollándose y no pretende sustituir a la HDS sino más bien complementarla, ya que con la ODS se pueden remover los compuestos benzotiofénicos más refractarios a la HDS, como son el dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), ya que estos compuestos son muy reactivos en la ODS [Cedeño-Caero y col., 2008].

Desde las primeras publicaciones de ODS a la fecha se han logrado varios avances, pero aún hay mucha información por ser descubierta (y que seguramente después pueda ser optimizada), razón por la cual este y muchos otros trabajos previos se han llevado a cabo.

En un intento de aportar información y poder definir algunas de la tantas variables que afectan la ODS es que se realizó este proyecto, haciéndolo con parámetros simples: utilizando una mezcla de tres compuestos dibenzotiofénicos, característicos por ser de los más refractarios en el proceso de HDS, disueltos en acetonitrilo, con peróxido de hidrógeno como oxidante y catalizadores de vanadio-titania modificados por algún tratamiento previo o posterior a su preparación.



## CAPÍTULO 2

---

# **ANTECEDENTES**

---



## 2. ANTECEDENTES.

En esta sección se presentará el desarrollo de la desulfuración oxidativa a través de los años para después enfocar la información en las bases que dieron lugar al planteamiento del presente trabajo con sus condiciones de operación tan características.

### 2.1 Sobre la desulfuración oxidativa.

A tan sólo unas décadas de haber sido desarrollada, la desulfuración oxidativa (ODS) comprende un proceso cuyo único fin es la disminución de las cantidades de azufre de los combustibles. Dado que es una tecnología relativamente nueva, aún existen por descubrir muchos parámetros que la definen.

Precisamente porque se pretende definir parámetros, en muchas ocasiones se tiende a idealizar el sistema, a buscar modelos simples que esquematicen el comportamiento del combustible, para de esta manera obtener información que permita ir complicando cada vez más el sistema hasta llegar al combustible real.

Adicionalmente a la amplia variedad de modelos estudiados, se cuenta también con que la ODS se realiza en diferentes tipos de combustibles ligeros, como el diesel, turbosina, gas ligero y gas de vacío. De esta manera, al hablar sobre ODS se entiende que abarca un campo de estudio muy amplio y por tal motivo, lo que a continuación se presentará será sólo un pequeño resumen de lo que en realidad es la ODS y sus alcances.

Según Attar y col. (1978), la búsqueda de alternativas a la hidrodesulfuración se intensificó en 1970 y dio lugar a un nuevo proceso que consistía de dos etapas, en la primera ocurría la oxidación selectiva del azufre orgánico a sulfóxidos y sulfonas, siendo este último el producto deseado y en la segunda etapa ocurría la descomposición térmica del producto de oxidación en presencia o ausencia de una base. Su trabajo consistió en evaluar la oxidación selectiva de compuestos organoazufrados de un combustible fósil mediante oxígeno molecular, proveniente de moléculas portadoras de oxígeno regenerables y no regenerables (hidroperóxidos orgánicos y peroxiácidos).

Tiempo después se utilizó la ODS para remover azufre del diesel y otros combustibles [Tam y col., 1990], viéndola también como un proceso de dos etapas, pero con la diferencia de que la segunda





etapa comprendía la extracción líquida de los compuestos aromáticos y olefínicos con solventes. En ese estudio se utilizó  $\text{NO}_2$  como oxidante y  $\gamma$ -butirolactona como solvente y se exploró la importancia de la relación solvente/combustible.

Analizando que los compuestos de azufre oxidados como los sulfóxidos y las sulfonas son más polares que los compuestos sin oxidar, se intensificó la idea de que una combinación de oxidación-extracción sería efectiva para la remoción de azufre de los combustibles, considerando también que la fase solvente rica en azufre y aromáticos, al ser tratada térmicamente, se le eliminaría el azufre en forma de  $\text{SO}_2$  y posteriormente podría ser procesada por hidrot ratamiento o crackeo catalítico [Zannikos y col., 1995].

Zannikos y col, (1995) utilizaron un crudo árabe y una mezcla de crudos ricos en azufre, trabajaron con diferentes solventes y realizaron pruebas de desulfuración haciendo únicamente la extracción y luego el proceso de oxidación-extracción, descubriendo que la eficiencia de extracción de los solventes era diferente según si el crudo había sido oxidado o no.

En el trabajo de Collins y col. (1997) se mantuvo la idea de Tam y col, (1990) de oxidar el diesel y después realizar una separación de fases, aunque en su trabajo ya se utilizó un catalizador y se analizó también la respuesta a este sistema con un modelo de combustible (DBT en tolueno). Se descubrió que la HDS y la ODS son procesos complementarios en la reactividad, ya que los compuestos azufrados difíciles de tratar en HDS son muy fácilmente oxidados y viceversa. Además se presentó un esquema combinando HDS y ODS en un mismo proceso.

Durante los 90 comenzaron a surgir trabajos proponiendo a la ODS como un proceso industrial, compañías como PetroStar y UniPure desarrollaron procesos en donde para remover el azufre del diesel, se utilizó la oxidación y una posterior extracción líquido-líquido. La variante al proceso utilizada por SulphCo es que para llevar a cabo la oxidación, se recurre a la energía ultrasónica y para remover los compuestos oxidados se utiliza la adsorción. [Babich y col., 2003].

En el 2003 se publica un trabajo en donde se realiza la desulfuración oxidativa con varios catalizadores, entre ellos pentóxido de vanadio soportado en alúmina, que resultó no ser el catalizador con el mejor desempeño catalítico [Wang y col., 2003]. Por otra parte, en 2005 se publica un trabajo donde el pentóxido de vanadio soportado en titanía proporciona muy buena actividad catalítica en la desulfuración oxidativa de un diesel modelo [Cedeño y col., 2005].





Continuó el desarrollo de trabajos que abordaron este proceso analizando diferentes aspectos, Ito y col. (2006) exponen un resumen de la ODS y mencionan varios trabajos en donde se utilizan diferentes tipos de oxidantes, de solventes, condiciones de temperatura y una amplia variedad de catalizadores.

Hydrocarbon Engineering (2007) publicó un artículo donde se expusieron las principales razones hasta el momento por las cuales la ODS no se había vuelto comercialmente importante, entre ellas que se tenía que superar la experiencia y costos ya conocidos de la HDS, además de que la ODS se convertiría en una alternativa atractiva en cuanto el costo del hidrógeno fuera prohibitivo. Se compararon estos procesos y sus costos proponiendo a la ODS como un complemento e incluso sustituto de la HDS, sin embargo, a la ODS aun le falta el escalamiento industrial y la comercialización. En la misma publicación se mencionan los beneficios de usar la ODS, como sus condiciones de temperatura (ligeramente superior a la ambiente) y presión (casi atmosférica) y que los inicios de la ODS datan de patentes publicadas antes de 1932 por compañías como Shell Oil, Gulf Oil, ESSO, BP y TEXACO.

El trabajo de Quian, E. (2008) reúne algunos de los estudios respecto a la ODS hasta el momento, mostrando la reactividad de varios compuestos azufrados, la oxidación con diferentes oxidantes, la oxidación de compuestos nitrogenados también presentes en los combustibles, el mecanismo de oxidación de los compuestos azufrados con diferentes oxidantes y la oxidación de diferentes tipos de combustibles (LGO, VGO y keroseno). En el mismo trabajo se conjuntó la información sobre la extracción utilizando diferente solventes y aplicada a diferentes combustibles, denotando el efecto de la polaridad de los solventes.

Recientemente se han hecho otras publicaciones en donde se resumen las etapas de la ODS y los componentes importantes de cada una (oxidante, solvente de extracción y catalizadores), resaltando también los retos relativos al proceso por resolver. [Campos-Martin y col., 2010]. Otros trabajos pretenden eliminar la necesidad de manejo y almacenamiento del oxidante generándolo in situ [Sundaraman y col., 2010].

Si bien es cierto que la ODS es un proceso que hasta el momento ha demostrado ser una alternativa promisoriosa para la desulfuración de combustibles, también es cierto que aún tiene muchas vertientes por ser estudiadas y otras por ser optimizadas. De ahí que se mantiene vigente la búsqueda de un





mejor oxidante, un mejor catalizador, un mejor solvente de extracción, pero sobre todo, una mejor relación costo/beneficio del proceso mismo.

## 2.2 Condiciones de operación en ODS.

Para llevar a cabo el estudio de una reacción de desulfuración oxidativa es necesario fijar unas variables y mover otras, de esta manera se evalúa el efecto de una variable en particular, en un sistema determinado por todas las demás variables. Eventualmente, las variables dejan de serlo y se convierten en parámetros, teniendo finalmente un sistema de estudio con condiciones de operación definidas.

Como se pudo notar en varios de los trabajos referidos en la sección 2.1, existen en la ODS un número interminable de variables, que van desde el tipo de oxidante hasta los sitios activos de algún catalizador. Por esta razón, es necesario acotar las variables y las condiciones de operación a un sistema particular.

Para efectos del presente trabajo y mediante varios desarrollos experimentales, se ha fijado la temperatura [Gómez-Bernal y col., 2006], el oxidante [Cedeño y col., 2006; Navarro y col., 2006] y agregarlo por adiciones sucesivas [Cedeño y col., 2005], el solvente de extracción [Gómez y col., 2005], la relación oxígeno/azufre (O/S) y utilizar pentóxido de vanadio soportado como catalizador [Cedeño y col., 2005; Navarro y col., 2006].

Respecto al solvente de extracción utilizado en este trabajo, cabe mencionar que así como en estudios previos [Gómez-Bernal y col., 2009; González-García y col., 2009], se decidió disolver los compuestos dibenzotiofénicos en el solvente y realizar la reacción de ODS en esta fase, sin utilizar una fase combustible. Lo anterior con el propósito de estudiar el sistema sin el efecto de los problemas de transferencia de masa asociados a la extracción de los DBT entre las fases (solvente y combustible).

Se ha demostrado que soportar pentóxido de vanadio en alúmina resulta en una mejor actividad catalítica que soportarlo en titania [Cedeño y col., 2006; Navarro y col., 2006], sin embargo, el sistema V-Ti proporciona mejores resultados al realizar la ODS en presencia de compuestos nitrogenados, condición que acerca un paso más al combustible modelo del real [Cedeño-Caero y





col., 2008]. El estudio de compuestos nitrogenados y su impacto sobre la oxidación del tiofeno también la han estudiado otros autores [Jia y col., 2009].

Por otra parte, también con catalizadores de V/Al, se ha estudiado el efecto de las especies de vanadio parcialmente reducidas [González-García y col., 2010], presentando estas especies un incremento en la actividad catalítica, respecto a las totalmente oxidadas o reducidas. Lo cual da pie a realizar el mismo estudio pero utilizando catalizadores V/Ti.

De igual manera, en trabajos previos [Cedeño y col., 2009] se demostró que la incorporación de sulfatos en catalizadores de vanadio soportado en alúmina provoca un incremento en la actividad catalítica respecto a los catalizadores que no poseen estas especies azufradas.

De los últimos tres párrafos surgió el planteamiento de realizar la reacción de ODS de los compuestos dibenzotiofénicos con catalizadores de V-Ti, estudiando el efecto de las especies azufradas y de las reducciones parciales, con la idea de conseguir los objetivos presentados en la siguiente sección.

### 2.3 Objetivos.

#### *General*

Desarrollar un catalizador capaz de mejorar la reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos, aumentando los rendimientos catalíticos obtenidos con catalizadores similares.

#### *Particulares*

Determinar el efecto que producen las especies azufradas presentes en los catalizadores de V-Ti en la reacción de ODS.

Crear especies de vanadio parcialmente reducidas en catalizadores de V-Ti y analizar la actividad catalítica que proporcionan en una reacción ODS.

Analizar la reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos obtenida con los diferentes catalizadores utilizados.



## CAPÍTULO 3

---

# **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---



### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se desarrolló en tres etapas para cumplir con los objetivos establecidos en la sección 2.3. En la primera etapa (sección 3.1) se caracterizó y evaluó catalíticamente a los componentes de los catalizadores por separado. En la segunda etapa (sección 3.2), referente al estudio de las especies azufradas, se prepararon los catalizadores, se caracterizaron y se evaluaron catalíticamente. En la tercera etapa (sección 3.3) se utilizó uno de los catalizadores preparados en la segunda etapa, se caracterizó y se le hizo un tratamiento a temperatura programada para evaluar el efecto de las especies reducidas. Una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en cada una de las etapas se encuentra en la sección 3.4 y en la sección 3.5 se presentan las condiciones de reacción bajo las cuales se hicieron las evaluaciones catalíticas.

#### 3.1 Componentes de los catalizadores.

Se utilizó pentóxido de vanadio o su precursor, metavanadato de amonio, soportado en titania anatasa marca Hombiteck para preparar cuatro catalizadores. En la preparación de otro catalizador se utilizó sulfato de vanadilo soportado en nanotubos de titania, sintetizados por M. Méndez (2010). Por lo anterior, el diagrama de flujo de la figura 3.1 ilustra el desarrollo experimental llevado a cabo en esta primera etapa, en la cual se decidió caracterizar y evaluar catalíticamente a estos cuatro compuestos y utilizar sus características como referencia para los catalizadores preparados.

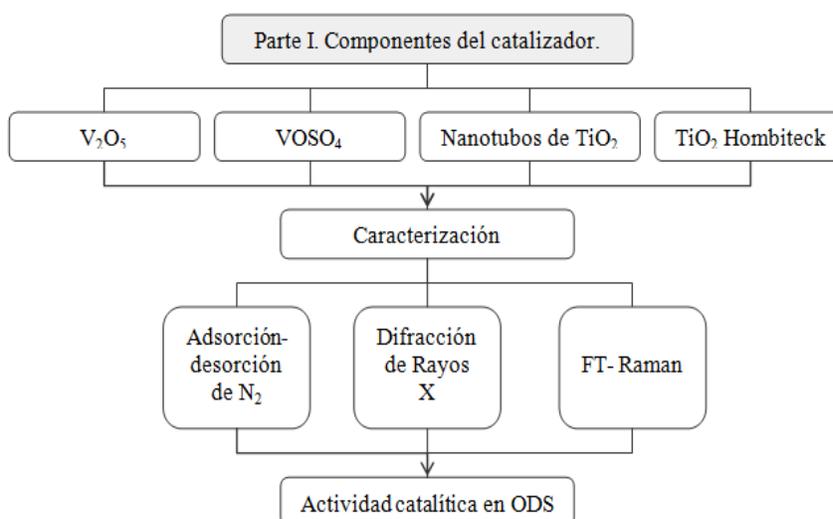


Figura 3.1 Desarrollo experimental de los componentes de los catalizadores.





### 3.2 Estudio de especies azufradas.

Para el estudio de las especies azufradas se prepararon cinco catalizadores de vanadio soportado en titania, cuatro se prepararon por impregnación en exceso (IE) y uno por mezcla mecánica utilizando la técnica de Thermal Spreading (TS). Para todos los catalizadores se utilizó una carga de vanadio equivalente a 125% del cubrimiento de la monocapa, que corresponde a 0.1% peso de  $V_2O_5$ / ( $m^2$  de soporte) [Centi, G., 1996].

De los cuatro catalizadores preparados por IE, tres fueron soportados en titania Hombiteck y se prepararon a partir de una solución 0.165 M de metavanadato de amonio disuelto en soluciones acuosas: agua destilada ( $H_2O$ ) designado como VTi-W, ácido oxálico 2 M ( $H_2C_2O_4$ ) designado como VTi-O o ácido sulfúrico 1 M ( $H_2SO_4$ ) designado como VTi-S. El cuarto catalizador fue preparado con sulfato de vanadilo ( $VOSO_4$ ) disuelto en ácido sulfúrico 1 M, designado como VOSTi, utilizando nanotubos de titania. Para todos los catalizadores la titania se agregó después de preparar las soluciones de vanadio y se mantuvo en agitación constante durante la impregnación por 72h, posteriormente se secó a 100 °C durante 48 h y finalmente se calcinó a 500 °C durante 4 h.

Para preparar el catalizador por TS se mezcló mecánicamente en un mortero  $V_2O_5$  y titania Hombiteck, ambos en polvo, hasta conseguir una mezcla visualmente homogénea. Este catalizador se secó y calcinó de la misma manera que los preparados por impregnación.

Como se observa en el diagrama de flujo presentado en la figura 3.2, después de preparar los catalizadores fueron caracterizados (técnicas descritas en la sección 3.4) y evaluados catalíticamente (las condiciones de reacción se presentan en la sección 3.5).

### 3.3 Estudio de especies de vanadio reducidas.

Para este estudio se utilizaron cuatro de los catalizadores ya preparados para el estudio de las especies azufradas y se les aplicó un post-tratamiento de temperatura para reducirlos totalmente. De estos catalizadores se eligió VTi-S y también fue sometido a un post-tratamiento de temperatura para evaluar el efecto de las especies de vanadio parcialmente reducidas.



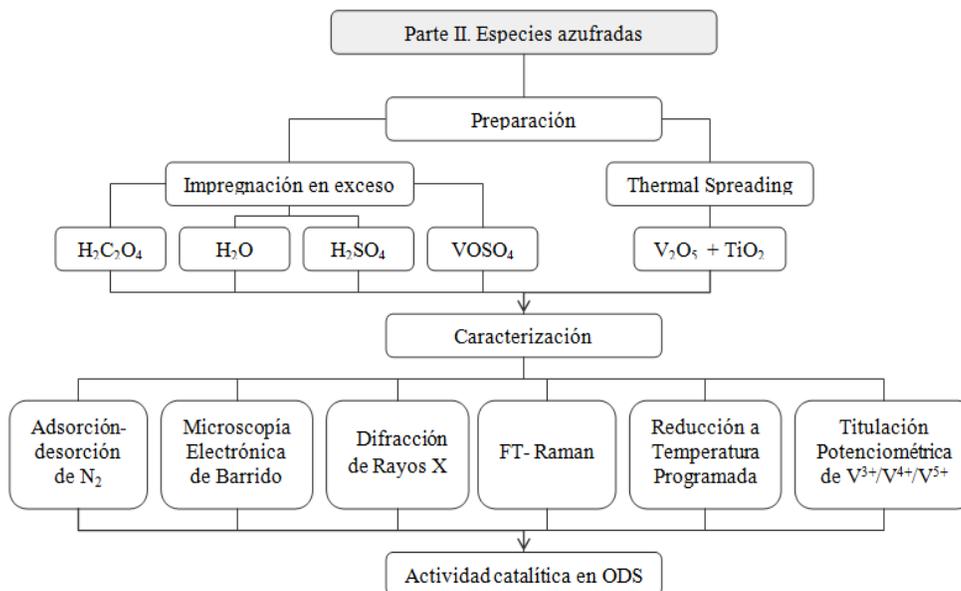


Figura 3.2 Desarrollo experimental del estudio de las especies azufradas.

Como se observa en el diagrama de flujo de la figura 3.3, después de reducir total o parcialmente los catalizadores, se caracterizaron y se evaluaron catalíticamente bajo las condiciones descritas en las siguientes secciones.

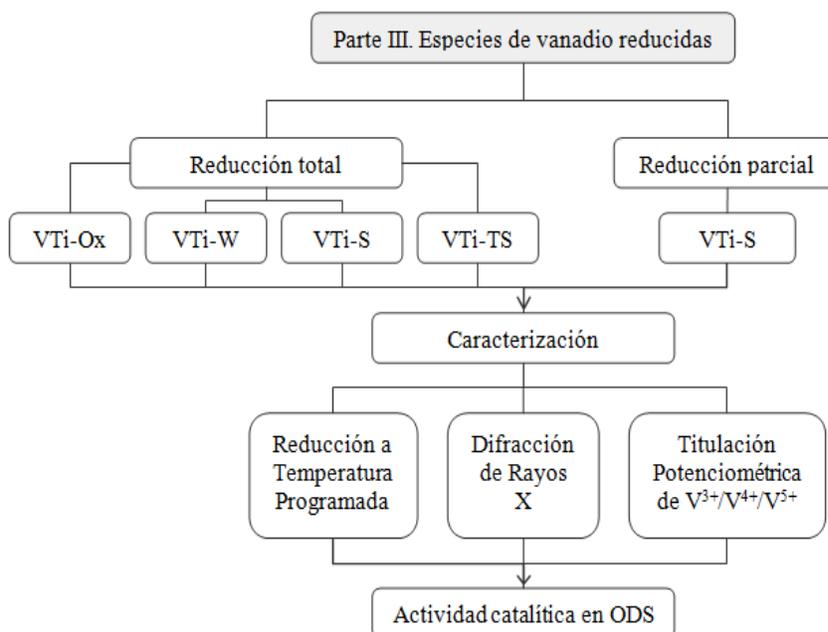


Figura 3.3 Desarrollo experimental para el estudio de las especies de vanadio reducidas.





### 3.4 Técnicas de caracterización.

Las propiedades texturales de los catalizadores se obtuvieron mediante adsorción-desorción de  $N_2$ . Su cristalinidad fue evaluada con Difracción de Rayos X. Las especies de vanadio fueron determinadas mediante espectrometría FT-Raman. Con SEM-EDX se observó la distribución de la fase activa sobre el soporte y con el análisis elemental se cuantificó el vanadio. La cuantificación de especies de  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$  y  $V^{3+}$  se corroboró con las titulaciones potenciométricas y con la Reducción a Temperatura Programada. Con esta última técnica además se evaluó la reducibilidad de las especies de vanadio.

#### *Adsorción-desorción de $N_2$ .*

Las propiedades texturales de los catalizadores se obtuvieron con las isothermas de adsorción-desorción obtenidas con un aparato “Tristar Micrometrics”, las isothermas de fisisorción de  $N_2$  se analizaron utilizando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Antes de realizar el análisis textural, las muestras fueron desgasificadas durante 8 h en vacío a 350 °C. El tamaño promedio de poro se obtuvo a partir de la curva de desorción de la isoterma utilizando el método BJH.

#### *Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX).*

Se realizó el análisis elemental a los catalizadores frescos para determinar su composición después de la impregnación. Con la microscopía electrónica de barrido se observó la distribución conseguida mediante mapeos superficiales. La composición elemental se llevó a cabo con un microscopio “Jeol JSM-5900 LV” equipado con un sistema de análisis elemental de energía dispersiva de rayos X (EDX).

#### *Difracción de Rayos X (DRX).*

Se estudió la cristalinidad de los catalizadores frescos y reducidos (después de TPR) mediante sus patrones de difracción y las intensidades de difracción de los picos característicos de las especies. Se utilizó un difractómetro de polvos “Siemens Modelo D500” con radiación  $Cu K\alpha$  en un rango  $2\theta$  de 10-80° con un tamaño de paso de 0.02.





### *Espectroscopía FT-Raman.*

Se obtuvieron espectros Raman a condiciones ambiente para los catalizadores frescos utilizando un espectrómetro “Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman 950”, con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 500 escaneos por espectro.

### *Reducción a Temperatura Programada (TPR).*

Los catalizadores preparados y el soporte (titania Hombiteck), fueron reducidos en un equipo TPR. Las muestras de 0.25 g fueron reducidas totalmente con una rampa de calentamiento de  $10\text{ °C/min}$ , desde temperatura ambiente hasta llegar a  $700\text{ °C}$  y con un flujo de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (30%  $\text{H}_2$  v/v) de  $25\text{ cm}^3/\text{min}$ , a presión atmosférica. Bajo las mismas condiciones de operación descritas, se llevaron a cabo las reducciones parciales, partiendo desde temperatura ambiente hasta llegar a  $285\text{ °C}$  y  $417\text{ °C}$ .

### *Titulación potenciométrica de especies de vanadio.*

Se determinó la composición de especies de vanadio ( $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ ) en los catalizadores mediante titulaciones potenciométricas utilizando un potenciómetro modelo “ORP Redox Meter Hanna Instruments”. Los catalizadores fueron disueltos en 100 mL de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) y posteriormente sometidos a titulaciones potenciométricas utilizando soluciones de permanganato de potasio y sulfato ferroso amoniacal (Sal de Mohr) en medio ácido [Niwa, M., 1982]. Se analizaron los catalizadores frescos, los catalizadores con reducciones parciales y los catalizadores reducidos. Una descripción más a fondo de la técnica puede encontrarse en el Apéndice III.

## **3.5 Reacción de desulfuración oxidativa.**

Las pruebas de actividad catalítica para la reacción de desulfuración oxidativa (ODS) se realizaron con la fase activa, con el soporte y con los catalizadores preparados, bajo las condiciones de operación que en breve serán descritas.

Se disolvió 220 S ppm de dibenzotiofeno (DBT, 98%), 200 S ppm de 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT, 96%) y 189 S ppm de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97%) en 1 L de acetonitrilo (99.9%), siendo ésta la mezcla reactiva (MR) [González-García y col., 2010].





Las reacciones de ODS se llevaron a cabo en un reactor batch de vidrio de tres bocas con agitación constante y baño de temperatura a 60 °C. En una de las bocas se colocó un termómetro, en otra se colocó un condensador y por la otra se realizó la toma de muestras. En una corrida típica de ODS, una vez alcanzada la temperatura de operación, se agregó al reactor 50 mL de MR, 0.1 g de catalizador y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), realizando adiciones sucesivas del mismo [Cedeño y col., 2005] y manteniendo una relación oxígeno/azufre O/S=6.6.

La reacción se llevó a cabo durante 90 minutos, en este tiempo se tomaron muestras que fueron analizadas en un cromatógrafo de gases GC-FID HP5890 Series II con una columna capilar PONA (Methyl silicone Gum de 50 x 0.2 mm x 0.5 μm de espesor de película). La identificación de productos y reactivos se consiguió con la comparación de los tiempos de retención en el GC-FID y de los resultados obtenidos con el GC-PFPD (Varian CP-3800) y el GC-MS (HP 5890 Series II con detector MS). Se realizaron titulaciones yodométricas para darle seguimiento a la descomposición del oxidante.



## CAPÍTULO 4

---

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se presentarán los resultados de caracterización y actividad catalítica de los catalizadores y su correspondiente discusión, de acuerdo con las etapas del desarrollo experimental mostradas en las figuras 3.1 a 3.3. De esta manera, primero se presentarán los resultados correspondientes a los componentes de los catalizadores. Después se presentarán los de las especies azufradas para analizar el efecto que causa utilizar diferentes soluciones acuosas en la preparación de los catalizadores. Posteriormente al presentar los resultados de las especies de vanadio reducidas, se hará una comparación del desempeño catalítico entre los catalizadores totalmente reducidos y los frescos. De dichas comparaciones se elegirá un catalizador al cual se le realicen reducciones parciales y con estos resultados se discutirá la actividad catalítica según el porcentaje de reducción de las especies de vanadio presentes en los catalizadores. Para cada parte se mostrarán primero los resultados de las caracterizaciones para después analizar la actividad catalítica en ODS.

Finalmente, en una cuarta parte se presentarán resultados de la actividad catalítica proporcionada por diferentes tipos de titanía, incluida la utilizada para este estudio.

##### 4.1 Componentes del catalizador.

En la preparación de los catalizadores se utilizaron dos tipos de soporte, una titanía anatasa comercial marca Hombiteck y nanotubos de titanía sintetizados [M. Méndez, 2010], cuyas propiedades texturales se presentan en la Tabla 4.1. Estos valores servirán como referencia para los catalizadores preparados. De la misma manera, los difractogramas de rayos X del  $V_2O_5$  y de la titanía Hombiteck (TiH), mostrados en la Figura 4.1, serán utilizados para comparar las reflexiones características de los planos de difracción de los mismos.

Tabla 4.1 Propiedades texturales de los soportes.

	Área superficial ( $m^2/g$ )	Volumen de poro ( $cm^3/g$ )	Diámetro promedio de poro ( $\text{Å}$ )
TiO <sub>2</sub> Hombiteck	120	0.38	130
Nanotubos de TiO <sub>2</sub>	352	1.13	108

Como se observa en la figura 4.1, el pentóxido de vanadio (shcherbinaite, JCPDS-ICDD 9-387) tiene reflexiones características, las principales ubicadas en  $2\theta$  (hkl)=  $15.2^\circ$  (200),  $20.1^\circ$  (001),





21.6° (101), 26.1° (110) y 31.0° (400). Igualmente TiH presenta las principales reflexiones características de la fase anatasa de la titanía (anatasa, JCPDS-ICDD 21-1272) ubicadas en  $2\theta$  (hkl)= 25.4° (101), 37.9° (004), 48.0° (200), 53.8° (105) y 55.2° (211).

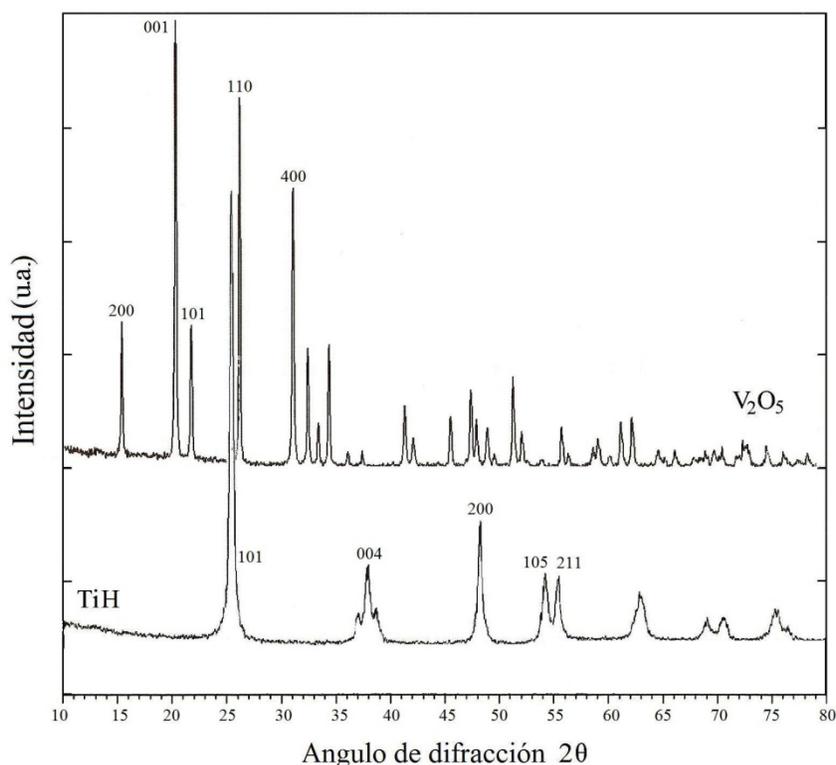


Figura 4.1 Difractogramas de rayos X de  $V_2O_5$  y TiH ( $TiO_2$  Hombiteck).

En la figura 4.2 se presentan los resultados de la espectroscopía FT-Raman de los componentes de los catalizadores, donde se observan bandas en 995, 702, 283 y 144  $cm^{-1}$  correspondientes al pentóxido de vanadio. La banda ubicada en 995 $cm^{-1}$  se debe al estiramiento simétrico V=O de las especies poliméricas cristalinas [Du y col., 2008], mientras que la banda en 702  $cm^{-1}$  corresponde a vibraciones V-O-V [Das y col., 2003] asignadas a especies de óxido de vanadio poliméricas hidratadas amorfas [Du y col., 2008]. Por otra parte, las bandas ubicadas en 637, 515, 395 y 145  $cm^{-1}$  corresponden a la titanía anatasa marca Hombiteck (TiH) [Wachs, I. E., 1996; Bhattacharyya y col., 2008]. Cabe destacar que ambos compuestos presentan una banda que prácticamente se traslapa, ubicada en 144 y 145  $cm^{-1}$ , por lo que ésta no será considerada para denotar la presencia de  $V_2O_5$  ni de  $TiO_2$  en asignaciones posteriores.

El sulfato de vanadilo presenta bandas en 1070, 1022, 1000, 972, 478, 318, 275 y 212  $cm^{-1}$ . Los nanotubos de titanía muestran bandas ubicadas en 671, 450, 270 y 187  $cm^{-1}$ , las cuales no





corresponden directamente con la titania anatasa o la rutilo, cuyas bandas se ubican en 615, 450 y 243  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que se supone que los nanotubos de titania presentan una combinación de ambas fases.

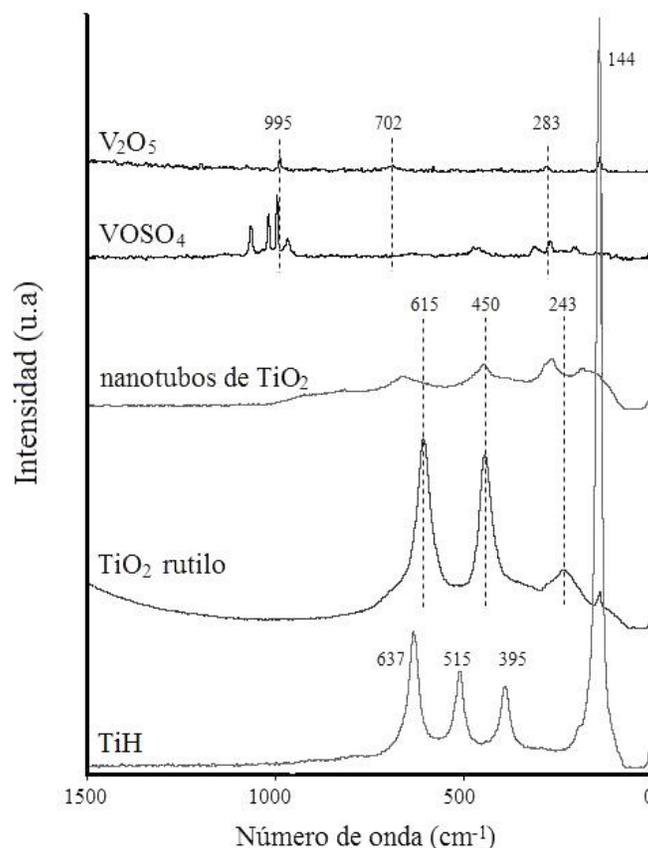


Figura 4.2 Espectros FT-Raman de los componentes del catalizador:  $\text{V}_2\text{O}_5$  o  $\text{VOSO}_4$ , TiH o nanotubos de titania y de la fase rutilo de la titania.

La actividad catalítica de las titanias, del sulfato de vanadilo y del pentóxido de vanadio se presenta en la figura 4.3, expresada como el rendimiento a DBT-sulfona en función del tiempo, los rendimientos a sulfonas de los otros dos compuestos (4-MDBT y 4,6-DMDBT) tienen una tendencia similar por lo que no se presentan. Cabe mencionar que durante la reacción de ODS, los compuestos dibenzotiofénicos (DBTs) primeramente se oxidan a su correspondiente DBT-sulfóxido y posteriormente el sulfóxido es oxidado a su correspondiente DBT-sulfona. Dadas las condiciones de reacción utilizadas en este estudio, no se detectaron sulfóxidos en lo absoluto, por lo que la conversión de DBTs es únicamente a DBT-sulfonas, de tal manera que el rendimiento mostrado en la figura 4.3 resulta de relacionar, por ejemplo, la producción de DBT-sulfona entre la cantidad inicial de DBT.



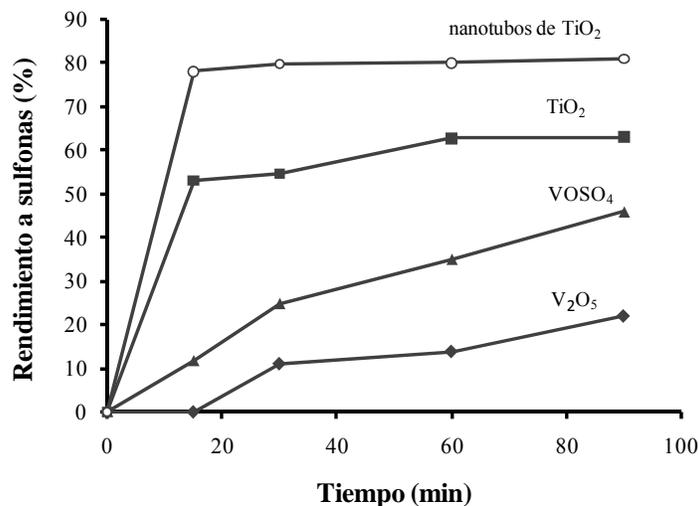


Figura 4.3 Actividad catalítica de las fases activas y los soportes.

Como se aprecia en la figura 4.3, las fases activas proporcionan un bajo rendimiento, sobre todo el pentóxido de vanadio. Por el contrario, los soportes parecen ser muy activos, especialmente los nanotubos de titania, alcanzando una producción de DBT-sulfona del 80% desde los 15 minutos de reacción.

#### 4.2 Especies azufradas.

Las propiedades texturales de los catalizadores se presentan en la Tabla 4.2. Al comparar dichos valores con los mostrados en la Tabla 4.1, se aprecia que la incorporación del vanadio causó diferencias considerables en los catalizadores soportados respecto a la titania, provocando una disminución del área superficial y un incremento del diámetro de poro promedio. VOSTi posee la menor área superficial ( $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y VTi-S el mayor diámetro de poro promedio ( $638 \text{ \AA}$ ). Las diferencias observadas en las propiedades texturales se atribuyen a las soluciones acuosas empleadas en la preparación de los catalizadores, ya que todos los catalizadores recibieron el mismo tiempo de impregnación y calcinación.

La carga de vanadio de los catalizadores (Tabla 4.2) es ligeramente diferente, aun cuando fueron preparados con las mismas cantidades de metavanadato de amonio o su equivalente cantidad de pentóxido de vanadio o sulfato de vanadilo y aun cuando se utilizó el mismo método de preparación (IE), sin embargo, esta diferencia se atribuye a los diferentes óxidos de vanadio presentes en el catalizador, una explicación más detallada se puede encontrar en la sección 4.3.1 correspondiente a la reducción total de las especies de vanadio reducidas.





Tabla 4.2 Propiedades texturales y carga de vanadio de los catalizadores.

Catalizador	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt.%) <sup>a</sup>	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
VTi-Ox	17	52	0.35	213
VTi-W	15	34	0.33	323
VTi-S	15	16	0.27	638
VOSTi	16	15	0.28	635
VTi-TS	17	64	0.35	172

<sup>a</sup> evaluado por TPR.

La composición elemental de los catalizadores obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) indica la presencia de titanio, oxígeno y vanadio en proporciones similares a las presentadas en la tabla 4.2. Dado que en la preparación de VTi-S se utilizó ácido sulfúrico, se esperaba encontrar con estos análisis cantidades de azufre, sin embargo, las cantidades de este elemento presentes en el catalizador fueron despreciables, por lo que mediante esta técnica no fue posible la identificación de S en dicho catalizador. Únicamente para VOSTi se encontraron cantidades de azufre correspondientes a la estequiometría del compuesto.

La micrografía del análisis elemental obtenido también por SEM-EDX se presenta para VTi-S en la figura 4.4, mostrando los mapeos elementales de Ti, O y V. En esta figura se observa una buena distribución de los elementos, sobre todo del vanadio sobre el soporte. Aunque las micrografías de los demás catalizadores no se muestran, éstos presentan distribuciones elementales similares, indicando que la distribución de especies es adecuada, independientemente del método de preparación utilizado.

En la figura 4.5 se observa que los difractogramas de rayos X de los catalizadores presentan las reflexiones características del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y TiO<sub>2</sub> (indicados en la figura 4.1). Es notable que aunque el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en VOSTi presenta cristalinidad, la intensidad de sus difracciones es considerablemente menor que la que se observa en los demás catalizadores. Únicamente para este catalizador se observan también las difracciones correspondientes a otra fase de titania, la rutilo (Rutilo, JCPDS-ICDD 21-1276); cuyas principales reflexiones se ubican en 2θ (hkl)= 27.5 (110), 36.1 (101), 41.2 (111), 54.3 (211) y 56.7 (220).



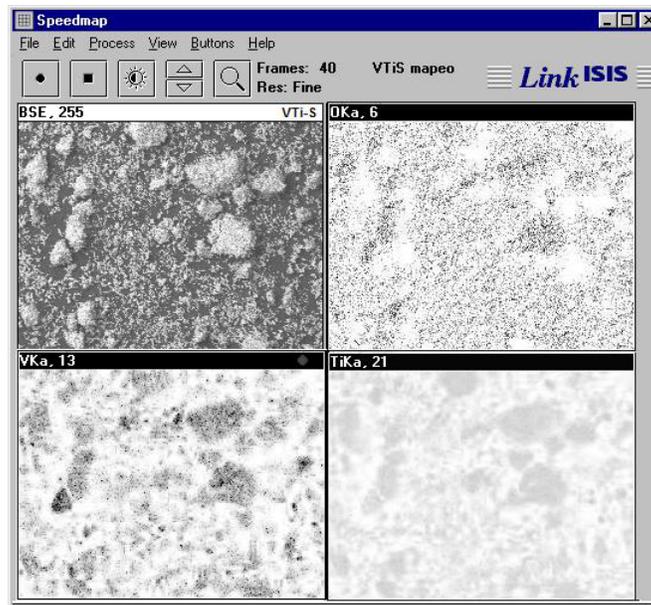


Figura 4.4 Micrografía del análisis SEM-EDX del catalizador VTi-S.

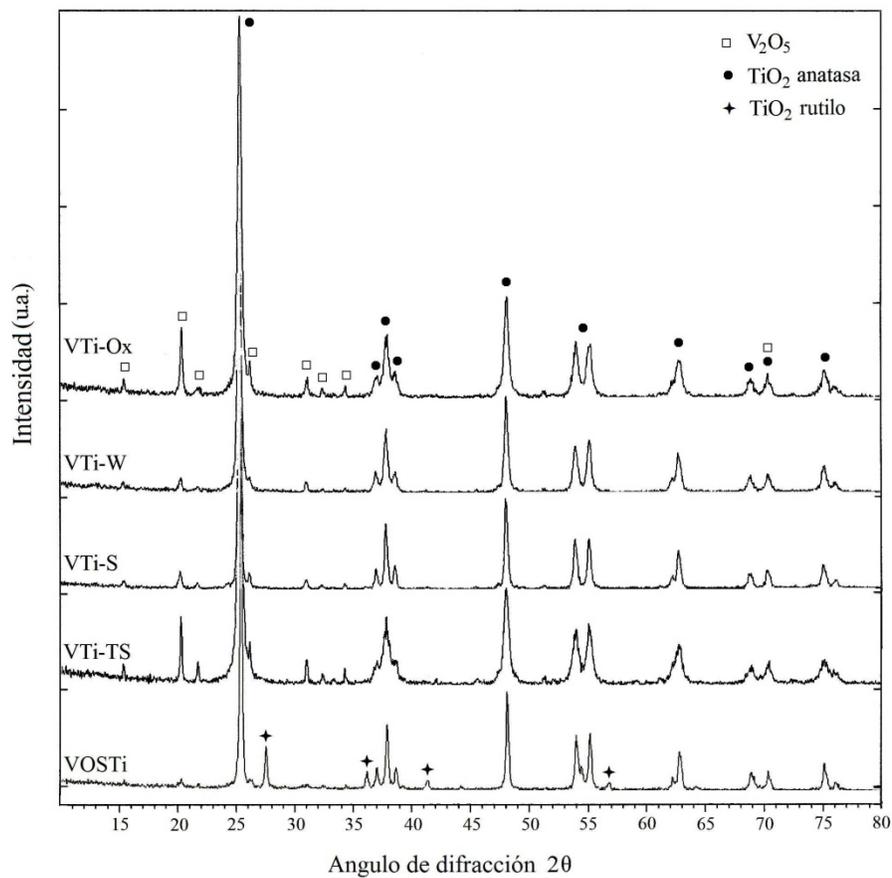


Figura 4.5 Difractogramas de rayos X de los catalizadores frescos.





La diferencia en la intensidad de las reflexiones de los catalizadores indica que los cristales tienen diferentes tamaños y por consiguiente una estructura cristalina de  $V_2O_5$  ligeramente diferente. Los cambios estructurales del pentóxido de vanadio y la titanía en los catalizadores se estudiaron comparando su cristalinidad mediante la intensidad de difracción que presenta cada pico en los difractogramas, ya que representa la difracción de un plano cristalino presente en el cristal y una variación en las intensidades indica una variación en los planos cristalinos del compuesto. A partir de las intensidades es posible calcular su intensidad relativa ( $I/I_0$ ) o factor morfológico ( $f$ ) [Baiker y col., 1985], relacionando la intensidad de cualquier pico ( $I$ ) con la intensidad de un pico de referencia ( $I_0$ ), que en este caso es el pico de mayor intensidad. Según las tarjetas JCPDS-ICDD correspondientes, el pico más intenso se ubica en  $20.1^\circ$  para  $V_2O_5$  y en  $25.4^\circ$  para  $TiO_2$  anatasa.

El factor morfológico puede expresarse como  $f = I_{110}/I_{001} = f_{110}$  para las especies de  $V_2O_5$  o como  $f = I_{105}/I_{101} = f_{105}$  para las especies de  $TiO_2$ . De acuerdo con la notación anterior, los factores morfológicos calculados para las especies presentes en los catalizadores se muestran en la Tabla 4.3. Al comparar los valores de los catalizadores con los valores del pentóxido de vanadio puro, se puede observar que la cristalinidad de éste se modificó en todos los catalizadores, causando un incremento de  $f_{110}$  en VTi-S de 0.9 a 1.0 y un decremento de  $f_{101}$  en VTi-Ox de 0.35 a 0.15. Excepto por VTi-TS y VOSTi,  $f_{400}$  y  $f_{200}$  poseen el mismo valor y según la referencia deberían ser diferentes e iguales a 0.65 y 0.40, respectivamente.

Tabla 4.3 Factor morfológico de  $V_2O_5$  y  $TiO_2$  en los catalizadores frescos.

hkl	$V_2O_5^a$	$I/I_0$ para $V_2O_5$				
		VTiOx	VTiW	VTiS	VOSTi	VTiTS
001	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
110	0.90	0.55	0.82	1.00	1.00	0.63
400	0.65	0.30	0.71	0.60	0.50	0.37
200	0.40	0.30	0.71	0.60	0.75	0.32
101	0.35	0.15	0.41	0.40	0.50	0.37

hkl	$TiO_2^b$	$I/I_0$ para $TiO_2$				
		VTiOx	VTiW	VTiS	VOSTi	VTiTS
101	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
200	0.35	0.26	0.26	0.24	0.25	0.25
004	0.20	0.17	0.17	0.18	0.16	0.18
105	0.20	0.15	0.12	0.13	0.13	0.15
211	0.20	0.14	0.13	0.13	0.14	0.16

<sup>a</sup> JCPDS-ICDD 9-387 de  $V_2O_5$  (Shcherbinaite). <sup>b</sup> JCPDS-ICDD 21-1272 de  $TiO_2$  anatasa.





La estructura cristalina de la titania también presentó cambios, aunque no tan remarcables como los presentados por el pentóxido de vanadio. Comparando las reflexiones características de la titania con las de los catalizadores, es notable que  $f_{004}$ ,  $f_{105}$  y  $f_{211}$  deberían tener el mismo valor de 0.2, pero presentan valores diferentes a esta cifra y además diferentes entre ellos.

Los resultados de DRX presentados en la figura 4.5 y en la tabla 4.3 muestran modificaciones cristalinas que pueden atribuirse al método de preparación, thermal spreading o impregnación en exceso, incluyendo las diferentes soluciones acuosas empleadas, obteniendo con agua destilada y ácido sulfúrico difractogramas de rayos X menos cristalinos que el proporcionado con el ácido oxálico. El catalizador preparado por thermal spreading muestra un difractograma similar al de VTi-Ox presentando picos de difracción de pentóxido de vanadio muy intensos.

A diferencia de los demás catalizadores, el preparado con nanotubos de titania y sulfato de vanadilo presenta un difractograma en el cual las reflexiones correspondientes al pentóxido de vanadio son apenas apreciables. Lo anterior puede atribuirse a que la cantidad de  $V_2O_5$  en este catalizador es muy pequeña o que el tamaño de los cristales de pentóxido de vanadio es muy inferior a los que se encuentran en los demás catalizadores. Además, para VOSTi también se encuentran algunas reflexiones correspondientes a titania rutilo debidas al uso de los nanotubos de titania y no a la titania Hombiteck que se utilizó en los demás catalizadores.

Con el propósito de estudiar las especies de vanadio presentes en los catalizadores, éstos fueron analizados con espectroscopía FT-Raman. En la figura 4.6 se presentan los espectros de los catalizadores y se observa que todos presentan las bandas características del pentóxido de vanadio en 995, 702 y 283  $cm^{-1}$  y las de la titania en 637, 515 y 395  $cm^{-1}$ , excepto por VOSTi, en el cual ninguna de las bandas mencionadas es claramente apreciada. La banda ubicada en 1027  $cm^{-1}$  se asignó a la vibración del estiramiento simétrico V=O de las especies aisladas en la superficie. [Deo-Wachs; Amiridis y col., 1996] La banda atribuida a este tipo de especies puede cambiar de 1027 a 1030  $cm^{-1}$  dependiendo del cubrimiento de vanadio. [Amiridis y col., 1996].

Como se observa en la figura 4.6, VTi-S presenta bandas muy poco definidas y por su método de preparación se esperaba encontrar una banda en 1370  $cm^{-1}$ , que corresponde a la frecuencia de estiramiento del enlace terminal S=O [Amiridis y col., 1996], sin embargo, esta banda está ausente. Al comparar VOSTi con el sulfato de vanadilo y los nanotubos de titania, como se aprecia en la figura 4.7, es notable que tampoco presenta las bandas correspondientes a estos dos últimos, lo que indica que al preparar el catalizador, hubo un cambio estructural de ambas especies.



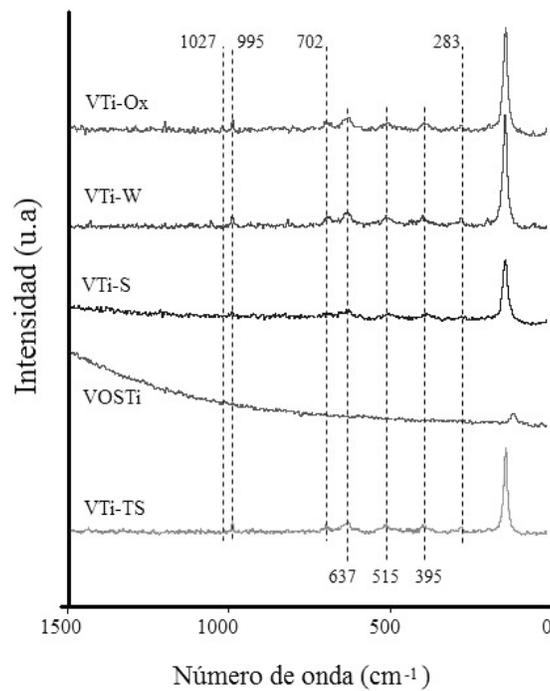


Figura 4.6 Espectros Raman de los catalizadores frescos.

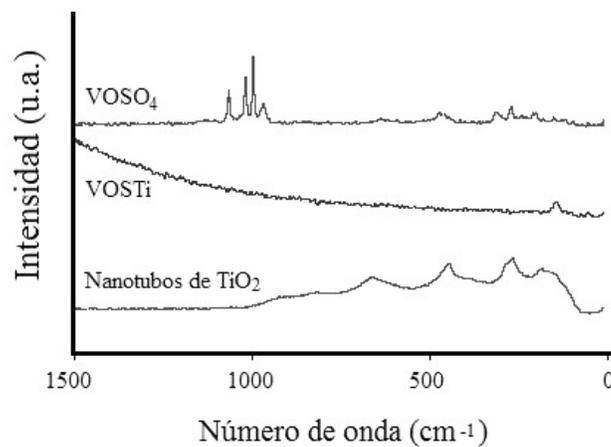


Figura 4.7 Espectro Raman de VOSTi, VOSO<sub>4</sub> y nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

Así como con los resultados de DRX, los resultados de Raman confirman que el método de preparación causa diferencias estructurales en los catalizadores, aun cuando fueron preparados por impregnación en exceso bajo las mismas condiciones de impregnación, maduración y calcinado. Respecto a las especies azufradas de VTi-S, no se sabe aun con certeza cómo estas especies interactúan con las especies de vanadio o el soporte, ya que no pudieron ser claramente





identificadas por las técnicas hasta ahora mencionadas, ni por UV-vis o IR, técnicas únicamente utilizadas para corroborar la ausencia de especies azufradas en este catalizador. Pero se cree que están presentes en muy pequeñas cantidades no detectables o que la interacción entre los sulfatos y el vanadio modificó las propiedades de éste último sin permanecer enlazado a él o al soporte.

Mediante la titulación potenciométrica de los catalizadores fue posible determinar la distribución de los óxidos de vanadio presentes en los catalizadores, la cual se presenta en la Tabla 4.4. De acuerdo con los resultados de dicha tabla, en los catalizadores se encuentra en mayor proporción al pentóxido de vanadio, aunque también hay especies reducidas que no fueron completamente oxidadas después del tratamiento de calcinación durante su preparación. De estas especies reducidas, como menciona Centi, G. (1996), el  $\text{VO}_2$  existe debido a la espontánea reducción de  $\text{V}^{5+}$  a  $\text{V}^{4+}$  en la interfase óxido de vanadio/ óxido de titanio durante la calcinación a temperaturas superiores a  $450^\circ\text{C}$ . VTi-S presenta el mayor porcentaje de  $\text{V}^{3+}$  mientras que VTi-W la mayor cantidad de  $\text{V}^{4+}$ , lo que causa que ambos tengan un estado de oxidación promedio de 4.7.

Tabla 4.4 Distribución de los óxidos de vanadio en los catalizadores.

Especie (wt. %)	VTi-Ox	VTi-W	VTi-S	VOSTi	VTi-TS
$\text{V}_2\text{O}_3$	6.0	5.2	14.4	4.9	5.1
$\text{VO}_2$	11.1	23.1	3.9	21.3	10.2
$\text{V}_2\text{O}_5$	82.9	71.7	81.7	73.8	84.7
EOP <sup>a</sup>	4.8	4.7	4.7	4.7	4.8

<sup>a</sup> Estado de oxidación promedio.

Los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de Reducción a Temperatura Programada (TPR), con el cual se determinó la cantidad de pentóxido de vanadio que contienen (tabla 4.2). La cantidad calculada por esta técnica es similar a la obtenida por SEM-EDX y de igual manera existe una similitud con los valores obtenidos mediante las titulaciones potenciométricas. En el Apéndice IV se encuentra el procedimiento de cálculo para la obtención de la carga de vanadio a partir de las áreas obtenidas en los termogramas de TPR.

En la figura 4.8 se muestra la actividad catalítica, nuevamente representada como el rendimiento a DBT-sulfona a través del tiempo dado que es el único producto de reacción obtenido. De acuerdo con las tendencias, VTi-S proporciona el mayor rendimiento a DBT-sulfona (57%) durante toda la reacción, aunque en los primeros 20 minutos, los valores obtenidos con VTi-TS son muy cercanos.





El rendimiento a sulfonas de VOSTi está por encima del de VTi-Ox con un valor de 44%, sin embargo, este valor es considerablemente inferior que el obtenido por VTi-S. Por el porcentaje de sulfonas proporcionado al final de la reacción de ODS, los catalizadores se organizan de manera descendente como sigue: VTi-S > VTi-TS > VTi-W > VOSTi > VTi-Ox.

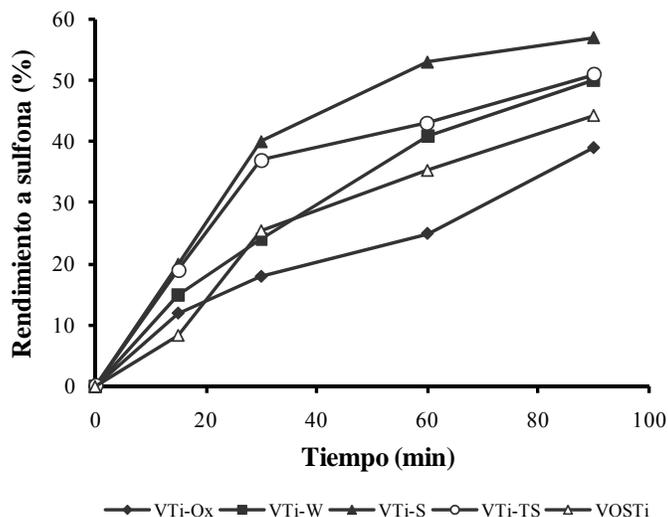


Figura 4.8 Actividad catalítica de los catalizadores frescos.

Las tendencias observadas en la figura 4.8 podrían relacionarse con las propiedades texturales de los catalizadores, con el área superficial por ejemplo, esperando obtener un mayor rendimiento a sulfonas conforme se incremente el área, sin embargo, al ver los datos presentados en la tabla 4.1 se puede notar que la actividad catalítica no corresponde con ninguno.

La actividad catalítica también puede relacionarse con un plano cristalino determinado, ya que podría exponerse preferentemente una mayor cantidad de sitios activos y por lo tanto favorecer la oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos [Cedeño y col., 2007; Ramos, M., 2008], pero al revisar los valores del factor morfológico de la tabla 4.3 tampoco se encuentra alguna tendencia que correlacione a la actividad catalítica con algún plano cristalino preferencial.

También se podría relacionar el desempeño catalítico con el tipo de especies de pentóxido de vanadio que se encuentren en el catalizador, ya sea monoméricas, poliméricas o cristalinas, no obstante, los resultados de FT-Raman indican que prácticamente todos los catalizadores cuentan con el mismo tipo de especies cristalinas, haciendo nuevamente imposible correlacionar la actividad con esta característica.





En trabajos previos se ha relacionado a la producción de sulfonas con la cantidad de especies reducidas presentes en los catalizadores [González-García y col., 2010], sin embargo, en este trabajo, la distribución de los óxidos de vanadio (mostrada en la tabla 4.4) no presenta una tendencia que corresponda con la de la actividad catalítica.

Por lo anterior se puede pensar que, siendo VTi-S el catalizador que proporciona el mayor rendimiento a sulfonas, la actividad catalítica se debe a las especies azufradas introducidas en la etapa de preparación del catalizador, ya que éstas modifican y promueven las propiedades redox de los óxidos de vanadio cuando son añadidas a sistemas catalíticos vanadio-titania [Zhao y col., 2010, Baraket y col., 2007] y estas propiedades redox son importantes para la reacción de ODS. Estas propiedades redox se refieren a la facilidad de los óxidos de vanadio de oxidarse y reducirse y hacen que el vanadio funja como un mejor oxidante.

Según Arends y Sheldon (1998, 2001), las oxidaciones en fase líquida con metales de transición ocurren mediante rutas homolíticas o heterolíticas, en las homolíticas los metales de transición catalizan el proceso de auto oxidación de radicales libres e involucran un cambio en el estado de oxidación de las especies metálicas. Las rutas heterolíticas se llevan a cabo con especies oxo o peroxometálicas como oxidante activo, donde únicamente las oxometálicas sufren un proceso redox. Para el  $V^{5+}$  todas las rutas son posibles.

Debido al cambio en el estado de oxidación de las especies presentes en los catalizadores, la reacción se lleva a cabo mediante la ruta oxometálica que involucra un proceso redox, por lo tanto, promover las propiedades redox del vanadio con las especies azufradas conlleva a mejorar la actividad catalítica.

Haciendo un análisis más detallado de la actividad catalítica, se determinó la reactividad relativa mediante una comparación de la producción de sulfonas del 4-MDBT y 4,6-DMDBT con la producción obtenida por el DBT. Se toma como referencia al DBT ya que para una reacción de ODS en presencia de diferentes catalizadores, este compuesto es el que usualmente presenta la mayor reactividad, seguido por el 4-MDBT y por último el 4,6-DMDBT [Te y col., 2001; Cedeño y col., 2005-2009; Gómez-Bernal y col. 2009; González-García y col., 2010].

Los valores de rendimiento a sulfonas a los 90 minutos de reacción fueron utilizados para calcular las reactividades relativas de cada compuesto dibenzotiofénico. Los valores presentados en la Tabla





4.5 indican que VTi-S proporciona las más altas reactividades relativas, lo que significa que al utilizar este catalizador se aumenta la reactividad de los otros DBTs, acercando sus valores a los del DBT. El orden decreciente de reactividad relativa para ambos DBTs es el siguiente VTi-S> VTi-Ox> VTi-W> VTi-TS> VOSTi, mismo orden que se encuentra al observar la cantidad de  $V_2O_3$  que inicialmente poseen (Tabla 4.4).

Tabla 4.5 Reactividad relativa de DBTs.

Catalizador	Reactividad relativa <sup>a</sup>	
	4-MDBT	4,6-DMDBT
VTi-Ox	0.76	0.58
VTi-W	0.71	0.50
VTi-S	0.78	0.60
VOSTi	0.48	0.27
VTi-TS	0.58	0.39

<sup>a</sup> relación de producción de sulfonas: (4-MDBT o 4,6-DMDBT) / DBT.

A lo largo de esta sección se ha estudiado el efecto de introducir sulfatos en catalizadores de vanadio-titania y en otros trabajos se ha discutido que los sulfatos (i) mejoran las propiedades redox de las especies vanadilo en los catalizadores [Zhao y col., 2010, Baraket y col., 2007], (ii) aumentan la razón de especies vanadilo poliméricas a aisladas [Amiridis y col., 1996], (iii) retardan la cristalización y sinterización en la calcinación y (iv) pueden tener una interacción electrónica con las especies  $VO_x$  en la superficie a través de la banda de conducción de la  $TiO_2$  [Baraket y col., 2007]. En este caso, se asume que los sulfatos mejoran las propiedades redox del óxido de vanadio, promoviendo la existencia de especies reducidas en el catalizador (ver tabla 4.4) y por lo tanto el incremento en la reactividad relativa y actividad catalítica, en comparación con aquellos catalizadores que no poseen esa proporción de especies reducidas.

Los resultados presentados en esta sección indican que el método de preparación empleado causa diferencias en las propiedades texturales, en la estructura cristalina y en la composición de óxidos de vanadio de los catalizadores, modificaciones que al final repercuten también en la actividad catalítica, resultando que la introducción de especies azufradas en la preparación de los catalizadores favorezca las propiedades redox del mismo y por consiguiente se tenga un mejor rendimiento a sulfonas.

Por otra parte, el catalizador cuya estructura ya incluía especies azufradas, VOSTi, no proporcionó la mayor actividad catalítica o reactividad relativa de los DBTs, por lo que se cree que, aunque





posee especies azufradas, la interacción entre éstas y la fase activa o el soporte no es la adecuada para llevar a cabo la reacción de ODS bajo las condiciones de reacción previamente mencionadas.

Siguiendo con el estudio y dado que existe una correlación entre la cantidad de  $V_2O_3$  presente en el catalizador y la reactividad relativa, se propuso reducir estos catalizadores y estudiar el efecto que produce tener especies de vanadio reducidas como parte del catalizador en la reacción de ODS, tema del cual trata la siguiente sección.

### 4.3 Especies de vanadio reducidas.

Cuatro de los catalizadores presentados en la sección 4.2 fueron reducidos totalmente para estudiar el efecto de las especies de vanadio reducidas en la reacción de ODS. Después el mejor catalizador (VTi-S) fue seleccionado para llevar a cabo el estudio de las especies de vanadio parcialmente reducidas. Por lo anterior, primero se presentarán los resultados correspondientes a la reducción total y posteriormente los de la reducción parcial.

#### 4.3.1 Reducción total.

Los catalizadores VTi-Ox, VTi-W, VTi-S y VTi-TS fueron reducidos totalmente hasta una temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , como se observa en la figura 4.9 donde se presentan sus termogramas de reducción. En esta figura es notable la diferencia entre los cuatro termogramas de reducción, VTi-W y VTi-S muestran una menor cantidad de especies de vanadio reducidas porque el área de reducción es menor que la que presenta VTi-Ox o VTi-TS. Lo anterior se debe a que inicialmente VTi-W y VTi-S poseen especies reducidas (ver tabla 4.4) que obviamente no se reducirán más con un tratamiento TPR y por esta misma razón la carga de vanadio de los catalizadores presentada en la tabla 4.2 es inferior a la de los demás catalizadores, porque como se mencionó, la carga de vanadio se estimó a partir de las áreas de los termogramas.

El termograma de reducción de VTi-W presenta dos picos, uno con un máximo de temperatura de reducción ( $T_{\text{max}}$ ) alrededor de  $400^\circ\text{C}$  y otro en  $493^\circ\text{C}$ ; el primer pico ocurre a una menor temperatura debido a las especies de vanadio altamente dispersas en la superficie y más fácilmente reducibles, la presencia de dichas especies se confirmó con los resultados de Raman. De igual manera que el primer pico de VTi-W, VTi-O tiene un  $T_{\text{max}}$  en  $405^\circ\text{C}$ . En contraste, VTi-S y VTi-TS presentan un  $T_{\text{max}}$  en  $490^\circ\text{C}$  aproximadamente. La diferencia en las temperaturas de reducción se





atribuye a las diferentes especies de óxido de vanadio, siendo en unos catalizadores más fácilmente reducibles que en otros.

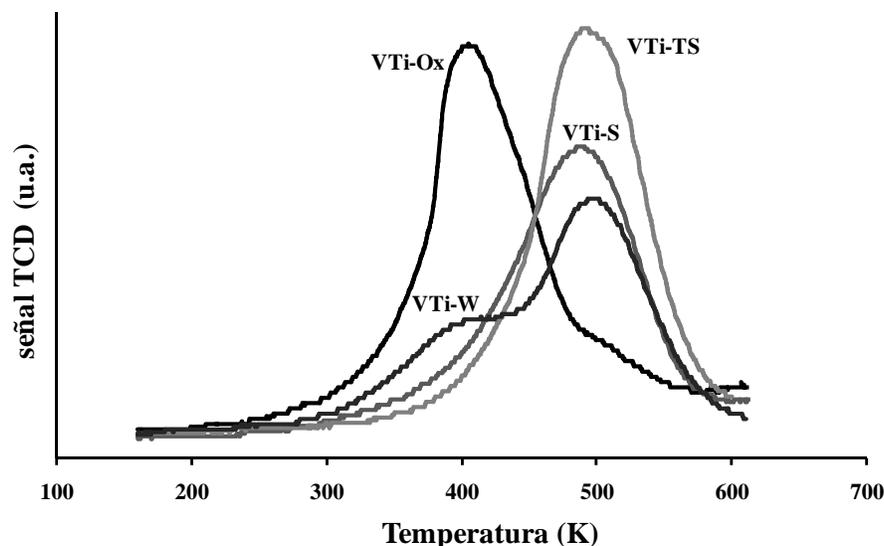


Figura 4.9 Termogramas de reducción de los catalizadores.

Para corroborar que los catalizadores se redujeron totalmente, fueron titulados potenciométricamente y los resultados indican que todos los catalizadores cuentan únicamente con  $V_2O_3$  (>99%).

Estos catalizadores además fueron sometidos a DRX, esperando encontrar no pentóxido sino trióxido de vanadio. Los difractogramas de los catalizadores reducidos se presentan en la figura 4.10, donde se observan las reflexiones características del trióxido de vanadio (karelianite JCPDS-ICDD 34-187) en  $2\theta$  (hkl)=  $24.2^\circ$  (012),  $33.0^\circ$  (104),  $36.0^\circ$  (110),  $41.0^\circ$  (113) y  $49.8^\circ$  (024) y las de la titania anatasa. Es importante mencionar que a pesar de la temperatura hasta la cual fueron reducidos estos catalizadores, la titania se mantuvo en la fase anatasa, lo cual se comprueba con la ausencia de las reflexiones características de la fase rutilo.

Para el trióxido de vanadio el pico de mayor intensidad se ubica en  $33.0^\circ$ , siendo 104 sus índices de Miller, de tal manera que el factor morfológico puede expresarse como  $f = I_{012}/I_{104} = f_{012}$ . De igual manera que para los catalizadores frescos, se estudiaron las modificaciones cristalinas para los catalizadores reducidos mediante el cálculo de los factores morfológicos correspondientes, cuyos valores se encuentran en la tabla 4.6.



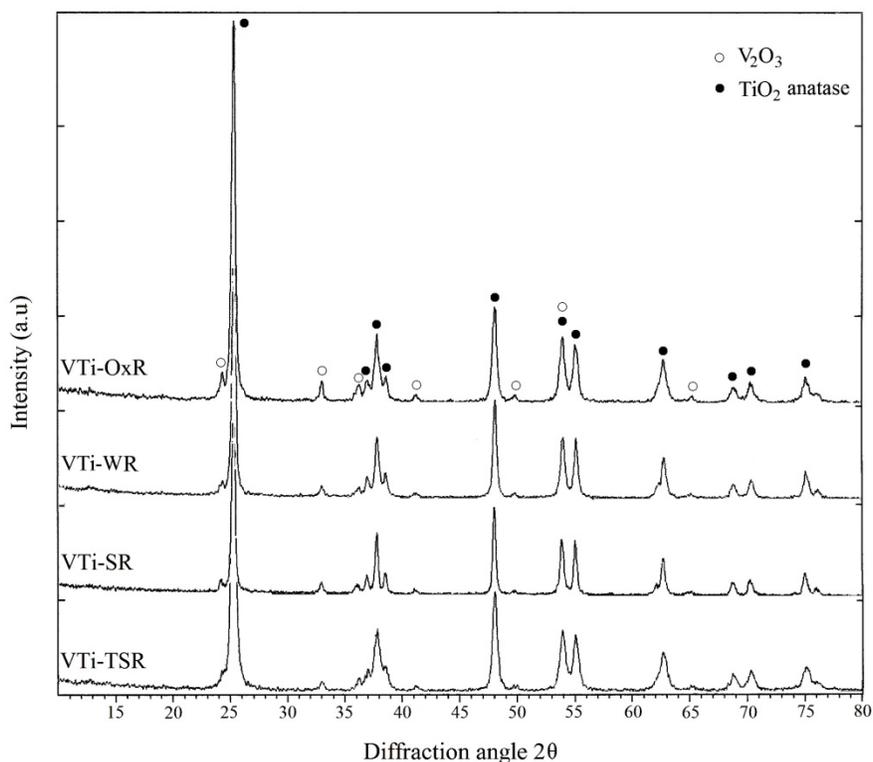


Figura 4.10 Difractogramas de rayos X de los catalizadores reducidos.

Tabla 4.6 Factor morfológico de  $V_2O_3$  y  $TiO_2$  en los catalizadores reducidos.

hkl	$V_2O_3^a$	$I/I_0$ para $V_2O_3$			
		VTi-OxR	VTi-WR	VTi-SR	VTi-TSR
012	0.71	1.50	1.25	1.14	2.00
104	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
110	0.80	0.92	0.75	0.86	1.33
113	0.36	0.48	0.50	0.57	0.67
024	0.34	0.42	0.48	0.43	0.67

hkl	$TiO_2^b$	$I/I_0$ para $TiO_2$			
		VTi-OxR	VTi-WR	VTi-SR	VTi-TSR
101	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
200	0.35	0.25	0.26	0.23	0.26
004	0.20	0.19	0.16	0.16	0.17
105	0.20	0.18	0.16	0.15	0.16
211	0.20	0.16	0.16	0.15	0.15

<sup>a</sup> JCPDS-ICDD 34-187 de  $V_2O_3$  (Kareljanite). <sup>b</sup> JCPDS-ICDD 21-1272 de  $TiO_2$  anatasa.

En dicha tabla puede observarse que en estos catalizadores también hay cambios notables, por ejemplo, en todos ellos  $f_{012}$  se ve incrementado significativamente, ya que el valor correspondiente





para el trióxido de vanadio es de 0.71 y VTi-TSR presenta un valor de hasta 2.0. Este catalizador reducido presenta la estructura cristalina más modificada, teniendo también un incremento considerable del plano 110 ( $f_{110}$ ).

Respecto a los factores morfológicos de la titania, así como sucedió en los catalizadores frescos, se presentan cambios aunque no tan significativos como los encontrados para el  $V_2O_5$ . Únicamente VTi-WR tiene el mismo valor para  $f_{004}$ ,  $f_{105}$  y  $f_{211}$ , los demás catalizadores tienen valores además de diferentes entre ellos, diferentes a 0.2, que es el valor de referencia.

La actividad catalítica de los catalizadores reducidos se muestra en la figura 4.11 y su relación de actividades en la tabla 4.7. En la figura 4.11 se observa que así como en los catalizadores frescos (ver figura 4.8), VTi-SR proporciona el mejor rendimiento a DBT-sulfona. Los otros tres catalizadores presentan valores cercanos entre sí, entre 23 y 26%.

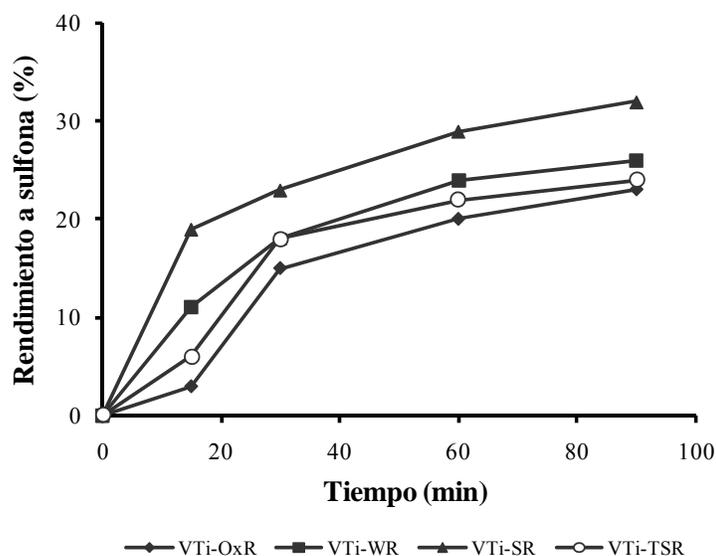


Figura 4.11 Actividad catalítica de los catalizadores reducidos.

Tabla 4.7 Reactividad relativa de DBTs.

Catalizador	Reactividad relativa <sup>a</sup>	
	4-MDBT	4,6-DMDBT
VTi-OxR	0.96	0.86
VTi-WR	0.98	0.88
VTi-SR	0.98	0.88
VTi-TSR	0.97	0.83

<sup>a</sup> relación de producción de sulfona: (4-MDBT o 4,6-DMDBT) / DBT.





La producción de sulfonas de los catalizadores reducidos podría relacionarse con las modificaciones cristalinas que presentan las especies de  $V_2O_3$  o  $TiO_2$  en los catalizadores, pero al comparar el orden de actividad catalítica, VTiS-R > VTi-WR > VTi-TSR > VTi-OxR, con los resultados de la tabla 4.6, no se encuentra correlación alguna.

En los catalizadores reducidos la actividad catalítica no puede relacionarse con el contenido de  $V_2O_3$  que poseen, ya que en todos los catalizadores reducidos se tiene arriba del 99% de esta especie. Por lo que de igual manera que en los catalizadores frescos, se cree que las especies azufradas utilizadas en la etapa de preparación de los catalizadores son las causantes de promover las propiedades redox de VTi-SR y por lo tanto favorecer la actividad catalítica.

Haciendo una comparación de la producción de DBT-sulfona entre los catalizadores reducidos (figura 4.11) y los frescos (figura 4.8), es notable que los últimos tienen una mayor producción, pero al comparar las reactividades relativas (tablas 4.5 y 4.7) puede apreciarse que los catalizadores reducidos aumentan en mayor proporción la reactividad de los DBTs, por ejemplo, para VTi-TS, el 4,6-DMDBT fresco tiene un valor de 0.39 y al ser reducido alcanza un valor de 0.83. También es notable que VTi-W y VTi-S, para el 4-MDBT, alcanzaron valores cercanos a la unidad, lo que significa que al reducir los catalizadores, éste compuesto podría ser tan reactivo como el DBT. De esta manera se confirma la correlación encontrada en la sección 4.2, en la que mientras más contenido de  $V_2O_3$  se tenga, mejor será la reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos.

Sin embargo, aún se pretende conseguir una mejor producción de sulfonas, entonces, analizando los resultados de las secciones 4.2 y 4.3.1 y considerando que en trabajos previos se logra la mayor producción de sulfonas con un catalizador que no está totalmente reducido [González-García y col., 2010], se decidió evaluar el efecto de las especies de vanadio parcialmente reducidas. Para tal estudio, presentado en la sección 4.3.2, se eligió trabajar con VTi-S, ya que fue el catalizador que proporcionó el mejor rendimiento de sulfonas y reactividad relativa, tanto para los catalizadores frescos como para los reducidos.

#### 4.3.2 Reducción parcial.

El estudio de las especies de vanadio parcialmente reducidas se llevó a cabo con el catalizador VTi-S, por mostrar un buen desempeño catalítico según se demostró en las secciones 4.2 y 4.3.1. Para conseguir las reducciones parciales, el catalizador fue sometido a un tratamiento de reducción a





temperatura programada, sólo que en lugar de llegar a la oxidación total a 700°C se detuvo la oxidación en temperaturas intermedias, a 285°C obteniendo una reducción del 10% y a 417°C obteniendo una reducción del 55%. Para calcular los porcentajes de reducción se utilizaron las áreas de los termogramas correspondientes.

Estos catalizadores fueron titulados potenciométricamente para determinar su distribución de especies de vanadio y como se puede notar en la tabla 4.8, los valores que presentan son proporcionales a su reducción, de esta manera, VTi-SR417 al haberse reducido hasta una temperatura mayor tiene una mayor cantidad de  $V_2O_3$  y  $V_2O_4$ .

Tabla 4.8 Distribución de óxidos de vanadio en los catalizadores parcialmente reducidos.

Especie (wt. %)	VTi-SR285	VTi-SR417
$V_2O_3$	28.9	54.2
$VO_2$	7.4	30.5
$V_2O_5$	63.7	15.3
EOP <sup>a</sup>	4.3	3.6

<sup>a</sup>Estado de Oxidación Promedio.

La actividad de los catalizadores reducidos se compara con la actividad del catalizador totalmente oxidado y con el fresco en la figura 4.12, de esta serie de catalizadores el que proporciona el mayor rendimiento a sulfonas es VTi-SR417. Como se mencionó en la sección 4.2, siguiendo la ruta oxometálica y debido al ambiente oxidante de la reacción, las especies parcialmente reducidas presentes en los catalizadores están en constante reducción y oxidación durante la reacción hasta que alcanzan un estado de oxidación definido [Haber, J., 2009], estado con el cual se obtiene el mejor desempeño catalítico.

Con los resultados de la figura 4.12 es apreciable que para el sistema de reacción del presente estudio, el estado de oxidación promedio de 3.6 es el más favorable. Sin embargo, se necesita llevar a cabo esta reacción utilizando otros catalizadores con estados de oxidación promedio entre 5 y 3 para poder determinar exactamente cual es el más adecuado.



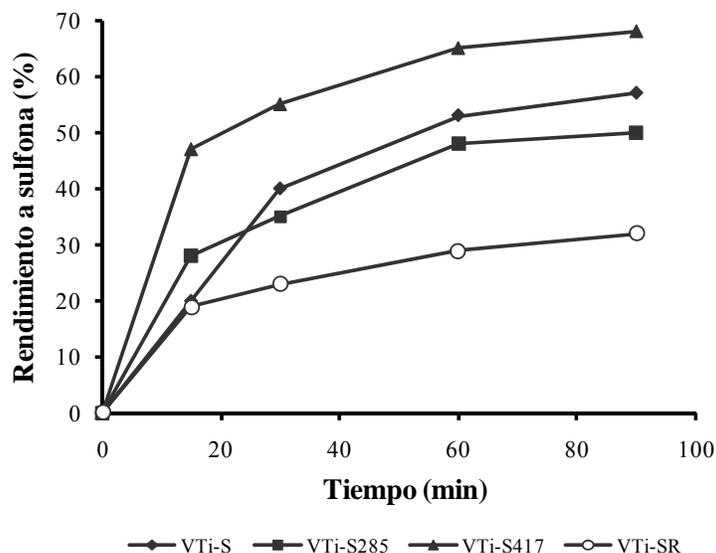


Figura 4.12 Actividad catalítica de los catalizadores parcialmente reducidos.

La reactividad relativa de los catalizadores parcialmente reducidos se presenta en la tabla 4.9, junto con los resultados de VTi-S y VTi-SR. Los valores mostrados en esta tabla confirman nuevamente la correlación entre la reactividad relativa y el contenido de  $V_2O_3$ , para ambos DBTs.

Tabla 4.9 Reactividad relativa de DBTs con catalizadores parcialmente reducidos.

Catalizador	Reactividad relativa <sup>a</sup>	
	4-MDBT	4,6-DMDBT
VTi-S	0.78	0.60
VTi-SR285	0.82	0.68
VTi-SR417	0.88	0.75
VTi-SR	0.98	0.88

<sup>a</sup> relación de producción de sulfona: (4-MDBT o 4,6-DMDBT) / DBT.

Los resultados presentados en esta sección (4.3) indican que estando los catalizadores reducidos o parcialmente reducidos presentes en una reacción cuyo ambiente es oxidante, las especies de vanadio que contienen sufren constantes reducciones y oxidaciones hasta que alcanzan un estado de oxidación, el cual está directamente relacionado con la actividad catalítica. Por otra parte, la reactividad relativa de los DBTs varía en función del contenido de  $V_2O_3$  que posean los catalizadores.





#### 4.4 Titanias.

De manera completamente independiente a los resultados presentados en las secciones 4.1 a 4.3, pero considerando los interesantes resultados de actividad catalítica proporcionados por la titania Hombiteck y los nanotubos de titania (ver sección 4.1), se decidió hacer un estudio sobre el desempeño catalítico de diferentes tipos de titania en la reacción de ODS bajo las mismas condiciones de operación presentadas en la sección 3.3.

Para este estudio se utilizó la titania comercial marca Hombiteck (TiH), los nanotubos de Titania sintetizados (NTi) [M. Méndez, 2010], un catalizador de titania incorporada en un material mesoporoso SBA-15 (STi) y la titania Hombiteck reducida (TiHR). En la figura 4.13 se presenta el rendimiento a DBT-sulfona proporcionado por los diferentes tipos de titania y se observa que durante los primeros 60 minutos de reacción los nanotubos de titania tienen la mayor producción de sulfonas, aunque ya a los 90 minutos STi supera por mucho los valores de NTi llegando a un 97%.

La titania que menor actividad presenta es la comercial reducida. Es importante destacar que los valores de producción de sulfona que obtienen las titanias desde los 15 minutos de reacción se mantienen prácticamente constantes, excepto por STi, que como se mencionó, en los últimos minutos de reacción incrementa su valor, sin embargo, no se puede descartar que dicha variación corresponda a un error experimental, considerando la tendencia previa hasta los 60 minutos de reacción.

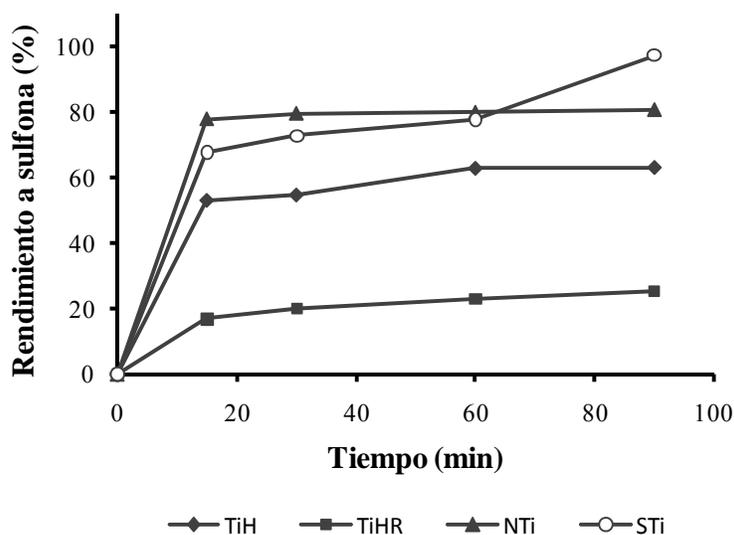


Figura 4.13 Actividad catalítica de las titanias.





Según la producción obtenida, se calcularon las reactividades relativas para el 4-MDBT y 4,6-DMDBT y se presentan en la tabla 4.10. Por los valores de dicha tabla se puede considerar que STi es la titania que proporciona la mejor reactividad relativa para ambos compuestos dibenzotiofénicos, aunque si se consideraran los compuestos por separado, NTi proporciona la mejor reactividad relativa para el 4-MDBT.

Tabla 4.10 Reactividad relativa de DBTs con titania como catalizador.

Catalizador	Reactividad relativa <sup>a</sup>	
	4-MDBT	4,6-DMDBT
TiH	0.63	0.22
TiHR	0.38	0.17
NTi	0.71	0.21
STi	0.65	0.28

<sup>a</sup> razón de producción de sulfona: (4-MDBT o 4,6-DMDBT) / DBT.

Las tendencias de la figura 4.13 destacan de las demás presentadas a lo largo de este capítulo por el hecho de alcanzar un valor máximo y permanecer prácticamente constante, aún cuando se cuenta todavía con reactivos (DBTs) y con oxidante, sin embargo, existe una diferencia notable en la descomposición del oxidante que provocan los catalizadores y ésta podría ser una causa del comportamiento de dichas tendencias, como se discutirá en la siguiente sección (sección 4.5).

También cabe destacar que las titanias no son sólo un soporte en el cual se deposita la fase activa, también son materiales catalíticos, dado que las reacciones de ODS pueden ser catalizadas por óxidos de metales de transición como Mo, W, Cr, V y Ti, entre otros [Wang y col. 2003]. Además, los resultados presentados no pueden ser directamente comparados puesto que TiH es una titania anatasa altamente dispersa en microcristales, TiHR es esta titania después de someterse a un ambiente reductor, NTi son trititanatos o ácido trititanico ( $H_3Ti_3O_7$ ) con propiedades fisicoquímicas diferentes a las anteriores y STi es una titania anatasa altamente dispersa en una superficie de silicalita que sólo tiene 19%wt de  $TiO_2$ .

Para este estudio particular y a falta de resultados de caracterización, no se puede hallar una correlación de la actividad catalítica con alguna propiedad de las titanias, aunque un análisis más detallado puede encontrarse en el apéndice II, en el artículo propuesto para su publicación en la revista *Catalysis Today*. Es importante sólo decir que tres de las titanias presentadas, TiH, NTi y STi, podrían ser opciones promisorias para efectuar la reacción de ODS teniendo como objetivo la producción mayoritaria de DBT-sulfona y no tanto así de sus alquil-substituidos.





#### 4.5 Perfil de agua en la reacción de ODS.

Un sistema típico de ODS consta de 3 fases: la fase aceitosa del combustible (diesel por ejemplo), una segunda fase líquida de disolvente de extracción (preferentemente de alta polaridad para extraer los compuestos azufrados oxidados e inmisible con la fase aceitosa) y una fase sólida correspondiente al catalizador. Adicionalmente se añade un oxidante responsable de oxidar los compuestos azufrados, sin embargo, este oxidante por lo general es soluble en la fase del disolvente, por lo que no se genera una cuarta fase en el sistema.

En este estudio se utilizó para todas las reacciones de ODS peróxido de hidrógeno al 30%, lo cual implica tener un 70% de agua del volumen total de la adición del oxidante. Además también se forma por la descomposición (térmica o por reacción) del peróxido de hidrógeno, de manera general:



De acuerdo con diferentes publicaciones [Becerra-Hernández y col., 2006; Prasad y col., 2008; Campos-Martin y col., 2010], el agua es un elemento que afecta el desempeño catalítico en una reacción típica de ODS dificultando la extracción de las sulfonas a la fase polar y la producción de las mismas [Cedeño y col., 2005], ya que las sulfonas son muy poco solubles en agua [Hulea y col., 2001]. En otras publicaciones se menciona la adsorción de agua sobre las especies de vanadio disminuyendo así los sitios reactivos requeridos para la reacción [Amiridis y col., 1996].

Con el objeto de eliminar el agua en la reacción se han realizado estudios de reacciones ODS utilizando otros oxidantes, por ejemplo, tert-butil-hidroperóxido (TBHP) [Cedeño y col., 2006; González-García y col., 2009]. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno favorece la producción de sulfonas.

Como se mencionó en la sección experimental (sección 3.5), al realizar la reacción de ODS se hacen cuatro adiciones sucesivas de peróxido de hidrógeno, la primera que da inicio a la reacción ( $t_0$ ), la segunda a los 15min ( $t_1$ ), la tercera a los 30min ( $t_2$ ) y la cuarta a los 60min del inicio de reacción ( $t_3$ ). Previo a la adición del oxidante, en cada tiempo ( $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$ ) se muestreó el reactor para determinar el contenido de peróxido de hidrógeno presente en la reacción mediante titulaciones yodométricas.





Por lo anterior, se decidió evaluar en este estudio el efecto del agua presente en las reacciones de ODS realizadas con los diferentes catalizadores. En las figuras 4.14 a 4.17 se observa la evolución del agua durante la reacción, dado que el agua no es un reactivo y la temperatura de reacción no es suficiente para su evaporación, ésta se acumula provocando las tendencias observadas en dichas figuras.

La mayoría de los catalizadores alcanzan prácticamente el mismo valor de agua acumulada, sólo en algunos casos se obtienen valores ligeramente inferiores, por ejemplo, para VTiOR, TiH y TiHR. Las diferencias son más notables en las titanias (Fig. 4.17) que en los demás catalizadores, pero aún así podrían considerarse despreciables.

Como puede observarse en la tabla 4.4 y 4.8, los catalizadores frescos tienen una diferente distribución de especies de vanadio ( $V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$ ) en comparación con los reducidos o con la serie de VTiS y a pesar de estas diferencias, la acumulación de agua es muy similar (Fig. 4.14, 4.15 y 4.16).

Las variaciones encontradas indican que los catalizadores descomponen de diferente manera al peróxido de hidrógeno, pero como se discutirá posteriormente, ésta descomposición no siempre está relacionada con la oxidación de los compuestos azufrados y por consiguiente, con la producción de sulfonas.

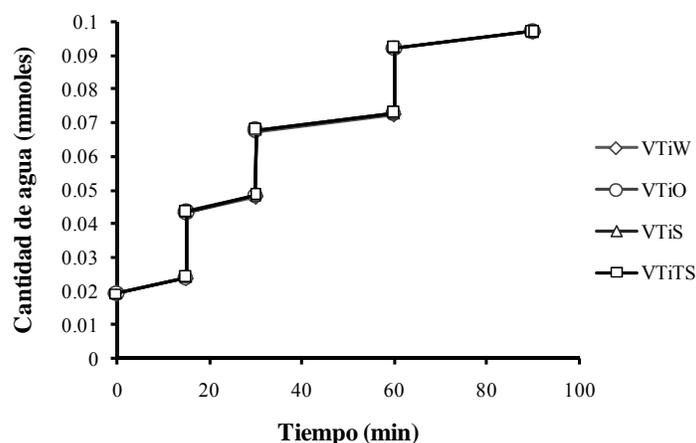


Figura 4.14 Perfil de agua durante la reacción con los catalizadores frescos.



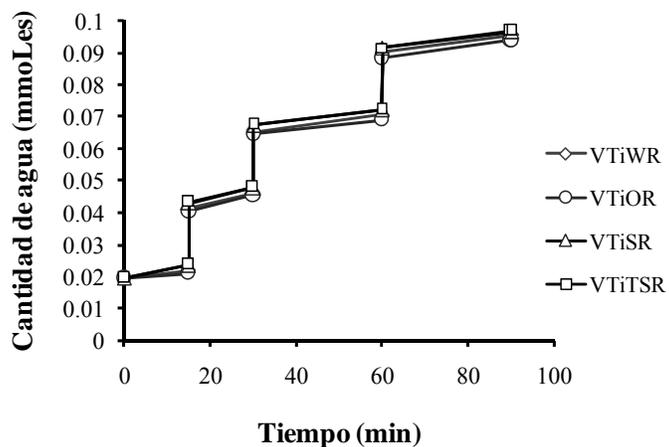


Figura 4.15 Perfil de agua durante la reacción con los catalizadores reducidos.

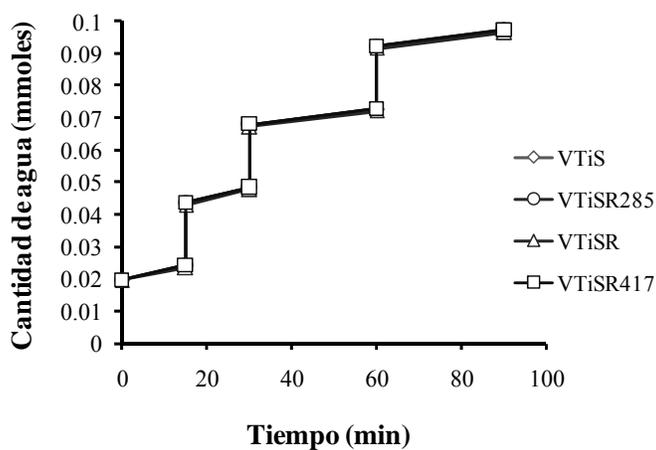


Figura 4.16 Perfil de agua durante la reacción con la serie de catalizadores de VTiS.

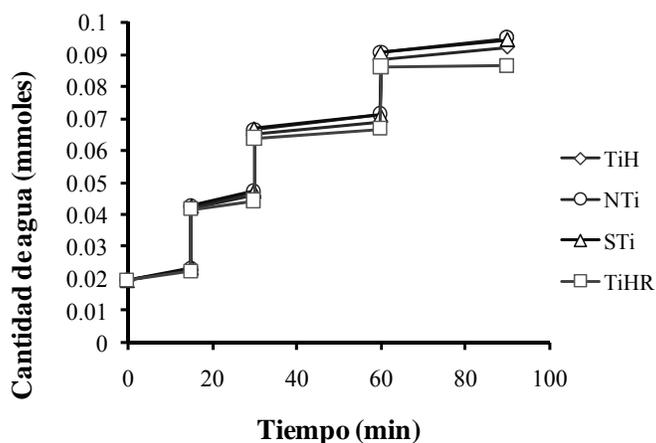


Figura 4.17 Perfil de agua durante la reacción con titanias.

Según los resultados de las gráficas anteriores (Fig. 4.14 a 4.17), se observó que los catalizadores presentan diferentes valores de agua acumulada durante la reacción, lo cual está directamente





relacionado con la descomposición del oxidante. Sin embargo, que se tenga una mayor descomposición del oxidante no necesariamente implica que se tenga una mayor producción de sulfonas, como se observa en las figuras 4.18-a, b, c y d. Es importante mencionar que en este caso se considera que existe una mayor descomposición del oxidante cuando al final de la reacción se cuenta con una menor cantidad de peróxido de hidrógeno.

Únicamente para las titanias (Fig. 4.18-D) la descomposición del oxidante es directamente proporcional a la producción de sulfonas, siendo NTi la titania que más descompone al oxidante y a la vez la que presenta una mayor producción de sulfonas.

En estas figuras (Fig. 4.18-A, B, C y D) nuevamente es apreciable que la descomposición del oxidante no está relacionada con la distribución de especies reducidas en los catalizadores. Aunque si existe una cantidad de peróxido de hidrógeno responsable de oxidar dichas especies reducidas, porque durante las pruebas se observó una diferencia en el color del catalizador, al inicio y al final de la reacción.

Se mencionó previamente que el agua es un elemento que afecta el desempeño de la reacción de ODS, principalmente en sistemas de 3 fases. Con el objeto de determinar si las reacciones realizadas en este estudio se ven afectadas por este elemento, se analizó la variación de la producción de sulfonas en función del agua presente en la reacción. En las figuras 4.19 a 4.22 pueden observarse estos resultados.

De acuerdo con los resultados presentados en las figuras 4.19 a 4.22, para la misma cantidad de agua se tienen diferentes valores de DBT-sulfona producida y no se observa que el agua provoque una disminución o tendencia constante en los valores de producción. Así mismo, con los resultados obtenidos no es posible determinar el momento a partir del cual el agua afecta el desempeño catalítico de la reacción.

Los resultados contenidos en esta sección indican que el agua presente en la reacción de ODS no es el principal factor por el cual se presentan diferencias de actividad en los catalizadores, sin embargo no puede descartarse totalmente la posibilidad de que tenga un efecto inhibitor, ya que con los experimentos realizados no se puede obtener este tipo de conclusiones.



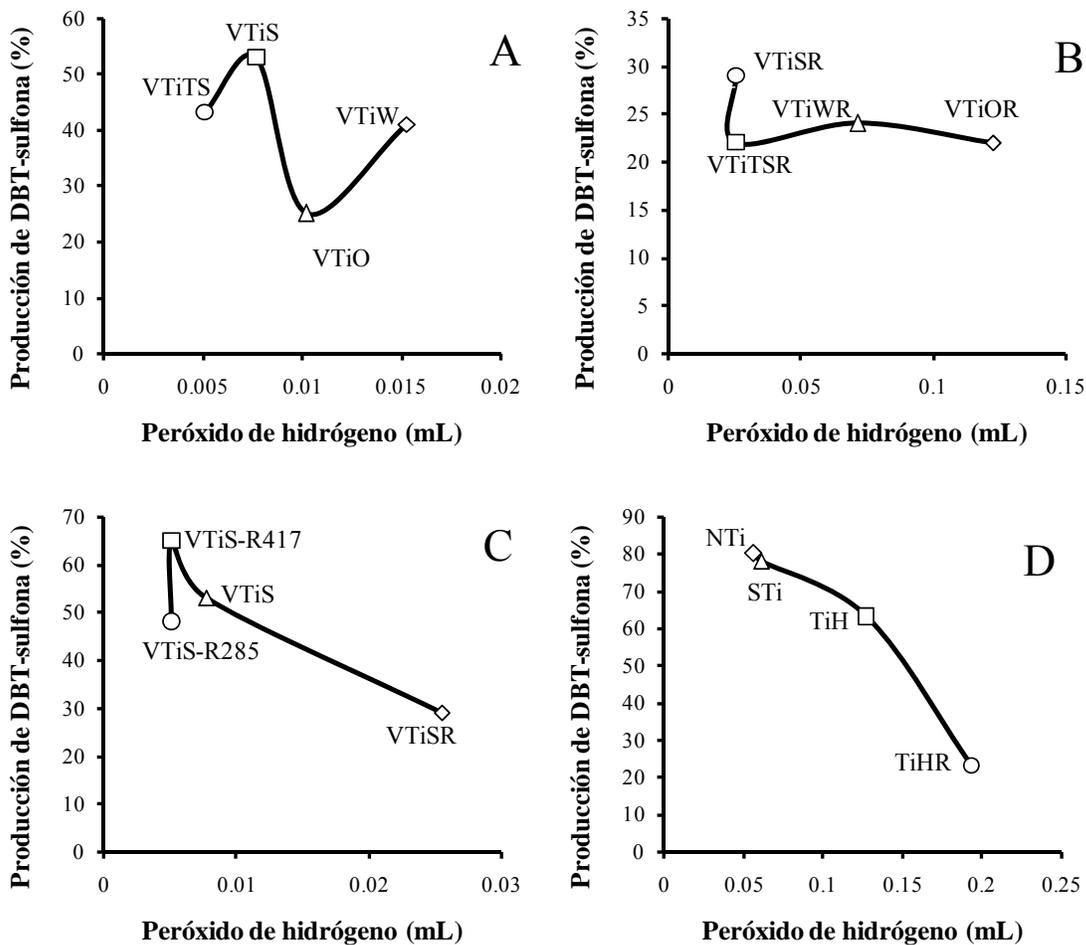


Figura 4.18 Descomposición del oxidante con los catalizadores frescos (A), reducidos (B), parcialmente reducidos (C) y con las titanias (D) a los 60 min de reacción.

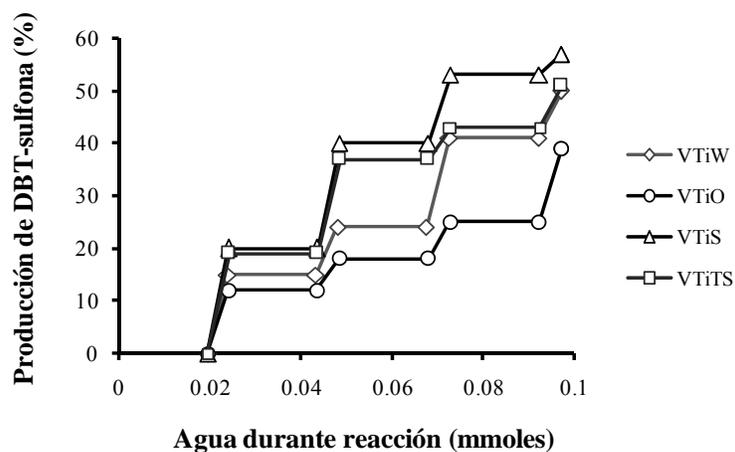


Figura 4.19 Efecto del agua en la producción de sulfonas con catalizadores frescos.



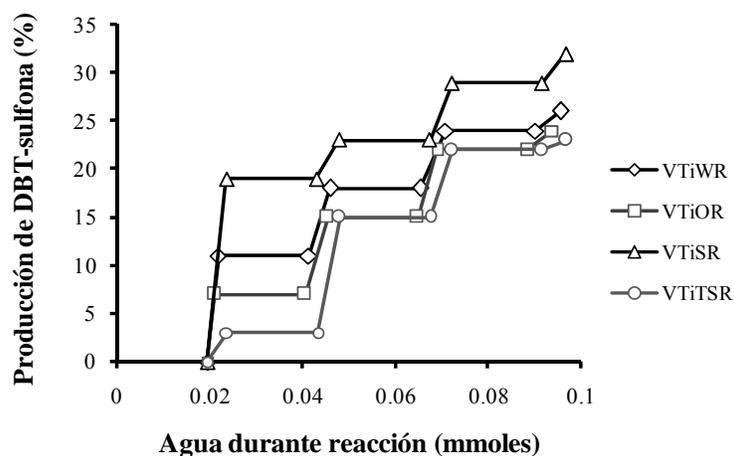


Figura 4.20 Efecto del agua en la producción de sulfonas con catalizadores reducidos.

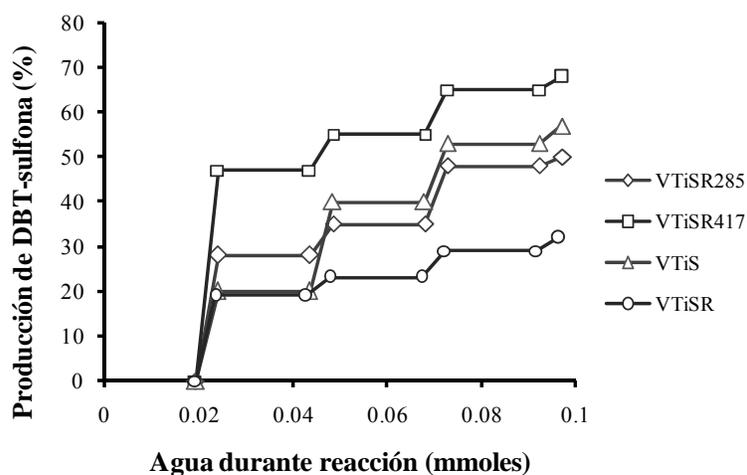


Figura 4.21 Efecto del agua en la producción de sulfonas con serie de catalizadores VTiS.

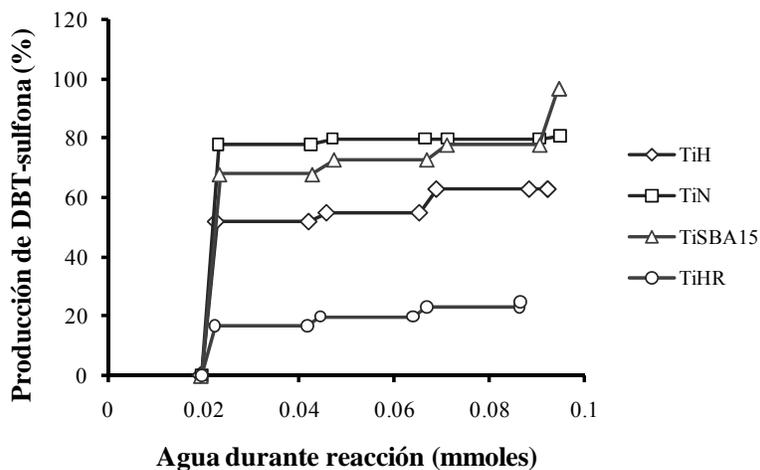


Figura 4.22 Efecto del agua en la producción de sulfonas con titanias.



---

# **CONCLUSIONES**

---



## CONCLUSIONES

Dado el trabajo experimental realizado es posible concluir de manera general que las condiciones de preparación de un catalizador, así como los tratamientos posteriores que pueda recibir, modificarán alguna de sus propiedades y esos cambios se verán reflejados en la actividad catalítica que proporcione.

Basando los argumentos en los resultados obtenidos se pueden hacer conclusiones más específicas como las siguientes:

- Los disolventes acuosos utilizados en la preparación de los catalizadores dan lugar a especies de vanadio diferentes en cuanto a su estado de oxidación ( $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  o  $V^{5+}$ ) y en cuanto al tamaño y tipo de estructura cristalina (monoméricas, poliméricas y cristalinas).
- El sulfato de vanadilo, que tiene especies azufradas incorporadas en su estructura presenta menor actividad catalítica que el catalizador en cuya preparación se utilizaron especies azufradas.
- Los sulfatos utilizados en la preparación del catalizador VTi-S modificaron la facilidad del vanadio para oxidarse y reducirse haciendo que tuviera un mejor desempeño catalítico en comparación con los demás catalizadores, frescos o reducidos.
- El contenido de trióxido de vanadio de los catalizadores determina la reactividad relativa de los DBTs, consiguiendo una mayor reactividad conforme se incrementa el contenido de esta especie. Se demostró que es posible mejorar incluso la reactividad del compuesto dibenzotiofénico más refractario a la ODS, el 4,6-DMDBT.
- Las reducciones parciales proporcionan una diferente distribución de óxidos de vanadio y estas especies se oxidan y reducen durante la reacción hasta que alcanzan un estado de oxidación que favorece la actividad catalítica.





- En particular, para una reacción de ODS utilizando DBTs y acetonitrilo como mezcla reactiva, el mejor desempeño catalítico se obtiene cuando un catalizador de vanadio-titania preparado por impregnación en exceso con ácido sulfúrico es reducido parcialmente y posee un estado de oxidación promedio de 3.6.

En el presente trabajo se estudió la actividad catalítica de catalizadores de V/Ti y diferentes titanias en reacción de ODS y de manera general se observó que las últimas presentan resultados que indican que son materiales con un alto potencial catalítico en esta reacción. Pero es importante considerar que los resultados obtenidos con las titanias no son fácilmente comparables con los obtenidos por los catalizadores de V/Ti, ya que comparar catalizadores máscicos contra soportados se traduce en comparar la cantidad de sitios activos superficiales expuestos que participan en la formación de oxo y peroxo complejos, especies responsables de proveer el oxígeno reactivo para la oxidación de los compuestos organoazufrados.

Finalmente, es muy importante estudiar a fondo la contribución de cada una de las fases presentes en los catalizadores y con éstas definir el esquema de reacción. Tomando en cuenta que varios grupos de investigación se han encargado de estudiar y discutir los factores que afectan la ODS sin lograr un acuerdo, debido a la complejidad del sistema catalítico que representan las reacciones en fase líquida. A pesar de ello, es claro que existen formulaciones y modificaciones de los catalizadores que promueven las propiedades catalíticas y favorecen la ODS bajo condiciones no severas de operación que son deseables para una tecnología sustentable y amigable con el ambiente.



---

## **REFERENCIAS**

---



---

---

## REFERENCIAS

- Amiridis, M.; Wachs, I. E.; Deo, G.; Jehng, J. M.; Kim, D. S. Reactivity of  $V_2O_5$  catalysts for the selective catalytic reduction of NO by  $NH_3$ : Influence of vanadia loading,  $H_2O$ , and  $SO_2$ . *J. Catal.* **1996**, 161, 247-253.
- Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 212, 175-187.
- Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; Lempers, H. E. B. Liquid phase oxidation at metal ions and complexes in constrained environments. *Catal. Today.* **1998**, 41, 387-407.
- Attar, A.; Corcoran, W. Desulfurization of organic sulfur compounds by selective oxidation. 1. Regenerable and nonregenerable oxygen carriers. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1978**, 17, 102-109.
- Babich, I. V.; Moulijn, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel.* **2003**, 82, 607-631.
- Baiker, A.; Monti, D. Influence of grain morphology of  $V_2O_5$  on its reducibility and selectivity for methanol oxidation. *J. Catal.* **1985**, 91, 361-365.
- Becerra-Hernández, J.S.; Gómez-Bernal, H.; Navarro-Amador, J. F.; Cedeño-Caero L. Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos con catalizadores soportados de  $V_2O_5$ . *Revista Mexicana de Ing. Quim.*, **2006**, 5, 301-310.
- Baraket, L.; Ghorbel, A.; Grange, P. Selective catalytic reduction of NO by ammonia on  $V_2O_5-SO_4^{2-}/TiO_2$  catalysts prepared by the sol-gel method. *Appl. Catal. B* **2007**, 72, 37-43.
- Bhattacharyya, K.; Varma, S.; Tripathi, A. K.; Bharadwaj, S.R.; Tyagi, A. K. Effect of vanadia doping and its oxidation state on the photocatalytic activity of  $TiO_2$  for gas-phase oxidation of ethane. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19102-19112.
- Campos-Martin, J. M.; Capel-Sánchez, M. C.; Perez-Presas, P.; Fierro, J. L. G.; Oxidative process of desulfurization of liquid fuels. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, 85, 879-890.
- Cedeño, L.; Cárdenas, A.; Ramos, S. Desulfuración oxidativa de benzotiofenos con oxisulfuros de vanadio. XI Congreso Mexicano de Catálisis. **2009**.
- Cedeño, L.; Hernández, E.; Pedraza, F.; Murrieta, F. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part. I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Catal. Today.* **2005**, 107-108, 564-569.





- Cedeño, L.; Navarro, J. F.; Gutiérrez-Alejandre, A. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process. *Catal. Today*. **2006**, 116, 562-568.
- Cedeño, L.; Ramos, M.; García, J. Preparación, estabilidad y actividad de catalizadores de vanadio soportados en alúmina para desulfuración oxidativa. X Congreso Mexicano de Catálisis, **2007**.
- Cedeño-Caero, L.; Gomez-Bernal, H.; Fraustro-Cuevas, A.; Guerra-Gomez, H. D.; Cuevas-Garcia, R. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catal. Today*. **2008**, 133-135, 244-254.
- Centi, G. Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics. *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, 147, 267-298.
- Chan, N.; Lin, T.; Yen, T.F. Superoxides: alternative oxidants for the oxidative desulfurization process. *Energy Fuels*. **2008**, 22, 3326-3328.
- Collins, F.; Lucy, A.R., Sharp, C. Oxidative desulphurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *J. of molecular catalysis A:Chemical*. **1997**, 117, 397-403.
- Das, N.; Eckert, H.; Hu, H.; Wachs, I. E.; Walzer, J.F.; Feher, F.J. Bonding states of surface vanadium (V) oxide phases on silica: structural characterization by  $^{51}\text{V}$  NMR and Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8240-8243.
- Deo, G.; Wachs, I. E. Predicting molecular structures of surface oxide species on oxide supports under ambient conditions. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5889-5895.
- Du, G.; Lim, S.; Pinault, M.; Wang, C.; Fang, F.; Pfefferle, L.; Haller, L. Synthesis, characterization, and catalytic performance of highly dispersed vanadium grafted SBA-15 catalyst. *J. Catal.* **2008**, 253, 74-90.
- Gomez, H.; Cedeño, L. Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *Int. J. Chem. Reac. Eng.* **2005**, 3, A28.
- Gómez-Bernal, H. Cedeño-Caero, L. Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos del diesel. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. **2006**, 5, 269-277.
- Gómez-Bernal, H.; Cedeño-Caero, L.; Gutiérrez-Alejandre, A. Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalysts: An alternative to deep desulfurization of diesel. *Catal. Today*. **2009**, 142, 227-233.
- González-García, O.; Cedeño-Caero, L. V-Mo based catalysts for ODS of diesel fuel. Part II. Catalytic performance and stability after redox cycles. *Catal. Today*. **2010**, 150, 237-243.





- González-García, O.; Cedeño-Caero, L. V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catal. Today*. **2009**, 148, 42-48.
- Haber, J. Fifty years of my romance with vanadium oxide catalysts. *Catal. Today*. **2009**, doi:10.1016/j.cattod.2008.11.007
- Hydrocarbon Engineering, reimpresión Mayo **2007**, www.e2env.com/HE.pdf
- Ito, E.; van Veen, R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catal. Today*. **2006**, 116, 446-460.
- Jia, Y.; Li, G.; Ning, G.; Jin, C. The effect of N-containing compounds on oxidative desulphurization of liquid fuel. *Catal. Today*. **2009**, 140, 192-196.
- Méndez, M. Análisis y mejoramiento de estabilidad de nanotubos de TiO<sub>x</sub> para su aplicación a procesos catalíticos. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. **2010**.
- Navarro-Amador, J. F.; Gómez-Bernal, H.; Cedeño-Caero, L. Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diesel y turbosina, con catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. **2006**, 5, 293-300.
- Niwa, M.; Murakami, Y. Reaction mechanism of ammoxidation of toluene. IV. Oxidation state of vanadium oxide and its reactivity for toluene oxidation. *J. Catal.* **1982**, 76, 9-16.
- Prasad, V. V. D. N.; Jeong, K. E.; Chae, H.; Kim, C.U.; Jeong, S. Y. Oxidative Desulfurization of 4,6-dimetil dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts. *Catal. Comm.*, **2008**, 9, 1966-1969.
- Qian, E. W. Development of novel nonhydrogenation desulfurization process-Oxidative desulfurization of distillate. *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2008**, 51, 14-31.
- Ramos, M. Análisis del proceso de desulfuración oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Agosto **2008**.
- Rodas, A.; Blass, G.; Panama, L. Tecnologías de desulfuración: pasado, presente y futuro. Boletín IIE, ene-mar. **2003**.
- Song, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today*. **2003**, 86, 211-263.
- Sundararaman, R.; Ma, X.; Song, C. Oxidative desulfurization of jet and diesel fuels using hydroperoxide generated in situ by catalytic air oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 5561-5568.
- Tam, P.; Kittrell, J.; Eldridge, J.; Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 1. Enhancement of extraction oil yield. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 321-324.





- 
- Wachs, I.E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catal. Today*. **1996**, 27, 437-455.
- Wang, D.; Qian, E. W.; Amano, H.; Okata, K.; Ishihara, A.; Kabe, T. Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 253, 91-99.
- Zhao, H.; Bennici, S.; Cai, J.; Shen, J.; Auroux, A. Effect of vanadia loading on the acidic, redox and catalytic properties of  $V_2O_5$ - $TiO_2$  and  $V_2O_5$ - $TiO_2/SO_4^{2-}$  catalysts for partial oxidation of methanol. *Catal. Today*. **2010**, 152, 70-77.



APÉNDICE I

---

**PUBLICACIÓN EN INDUSTRIAL & ENGINEERING  
CHEMISTRY RESEARCH**

---



## Effect of Sulfates and Reduced-Vanadium Species on Oxidative Desulfurization (ODS) with $V_2O_5/TiO_2$ Catalysts

Mariana A. Ramos-Luna and Luis Cedeño-Caero\*

Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF 04510, México

Titania-supported vanadium oxide catalysts were prepared by thermal spreading and wet impregnation at different preparation conditions, to increase the oxidative desulfurization (ODS) activity of the sulfur compounds. The catalysts were modified introducing sulfates species and creating vanadium oxides partially reduced on titania. The oxidation states and reducibility of vanadium catalysts were studied by means of temperature-programmed reduction (TPR) and potentiometric titration. Catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM-EDX),  $N_2$  adsorption-desorption technique, X-ray diffraction (XRD), and Raman spectroscopy. Catalytic performance was discussed in terms of vanadium species prevailing on the catalysts, which increase the reactivity of refractory hydrodesulfurization (HDS) compounds (DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT).

### 1. Introduction

Refiners worldwide are substantially reducing sulfur levels in transportation fuels, to meet current and upcoming regulations imposed in various countries. Depending on the locality, some gasoline and on-road diesel sulfur concentrations will need to be <30 ppmw, versus levels that may exceed 500 ppmw today. As past fuel specifications change, refiners and technology providers are now finding resourceful solutions to comply with new, more-stringent fuel specifications.<sup>1,2</sup> Dibenzothiophene (DBT) derivatives are the predominant sulfur species remaining after hydrodesulfurization (HDS).<sup>2</sup> Oxidative desulfurization (ODS), wherein the DBT derivative is converted to its corresponding sulfone, is an approach that is being actively pursued, using a variety of different methodologies.<sup>3,4</sup> The oxidized sulfur compounds (sulfones) can be removed from the hydrocarbon phase by extraction or precipitation. Interesting elements in this process are the absence of hydrogen, and the fact that the ease to oxidize the sulfur-bearing molecules increases as their reactivity in HDS decreases.<sup>4,5</sup> The sulfones are highly polar compounds and are easily separated from the fuel product by extraction solvents during the ODS process.<sup>6</sup> ODS is a current process and has been discussed recently in previous publications.<sup>1–15</sup> Vanadium-based catalysts with different supports were evaluated, showing high sulfur removal of an actual Mexican diesel and a model diesel with nitrogen compounds, wherein titania-supported catalysts presented the best ODS performance.<sup>14</sup> In previous work, which refers to the use of spent HDS catalyst deactivated with deposited vanadium in ODS reactions, the results suggested that ultradeep desulfurization of diesel can be achieved via the ODS process in the presence of reduced-vanadium species on spent HDS catalysts.<sup>15</sup> Furthermore, results of oxidation reactions proposed that the addition of sulfates on highly dispersed supported vanadia catalysts promoted the catalytic activity, because surface sulfate species modified the acidic and redox properties.<sup>16</sup> In other reports, it was found that the addition of sulfate into titania or zirconia catalysts had an obvious effect on the catalyst structure and surface properties, which significantly influenced the catalytic performance.<sup>17,18</sup> However, the effect of sulfates on

the catalyst structure and surface properties, especially on the catalytic performance for ODS, is still unknown. In our case, sulfate species could be obtained from spent HDS catalysts.<sup>15</sup> Therefore, it was of great significance to study the incorporation of sulfated species and the reduced-vanadium species on the catalyst, to improve the activity of these catalysts; in this paper, we evaluate some parameters of the preparation method of titania-supported vanadium oxide catalysts, to evaluate the effect on ODS performance.

### 2. Experimental Section

**2.1. Materials.** All compounds were purchased from Sigma–Aldrich and used without further treatment. Dibenzothiophenes (DBTs) (DBT and its alkyl derivatives, which represent sulfur species in diesel) were selected to evaluate the reactivity in the ODS reaction. Acetonitrile (99.9%) was used as the solvent for the following model compounds: dibenzothiophene (DBT, 98%), 4-methyl dibenzothiophene (4-MDBT, 96%), and 4,6-dimethyl dibenzothiophene (4,6-DMDBT, 97%).<sup>15</sup> This reactive solution was prepared with 609 ppmw S: 220 ppmw DBT, 200 ppmw 4-MDBT, and 189 ppmw 4,6-DMDBT. Hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ , 30 wt %) was used as the oxidant (initial O/S ratio = 6 (mol/mol)).

**2.2. Catalytic Experiments.** A batch reactor, fitted with a condenser, a mechanical stirrer, and a thermocouple, was used to perform the oxidation reaction. The reactor was immersed in a thermostatically controlled water bath to conduct the reactions at 60 °C. In a typical run, the water bath was first heated and stabilized to the desired reaction temperature and the reactive solution (50 mL) was added to the reactor. The oxidant and catalyst (100 mg) then were introduced into the reactor with vigorous stirring. At 15, 30, 60, and 90 min, reaction samples were withdrawn and injected (auto sampler) into the gas chromatography–flame ionization detection (GC-FID) system after cooling to room temperature. GC-FID analyses were performed with a Hewlett–Packard Model HP5890 Series II gas chromatograph with a PONA capillary column (methyl silicone gum, 50 m × 0.2 mm × 0.5 μm film thickness). Reactant and product identifications were achieved by comparing retention times in GC-FID, and from results obtained using gas chromatography–pulsed-flame photometer detection (GC-

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: caero@unam.mx.





B Ind. Eng. Chem. Res., Vol. xxx, No. xx, XXXX

**Table 1. Textural Properties and Vanadium Loading of the Catalysts**

catalyst <sup>a</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt %) <sup>b</sup>	surface area (m <sup>2</sup> /g)	pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	average pore diameter (Å)
VTi-Ox	17	52	0.35	213
VTi-W	15	34	0.33	323
VTi-S	15	16	0.27	638
VTi-TS	17	64	0.35	172
TiO <sub>2</sub>	0	120	0.38	130

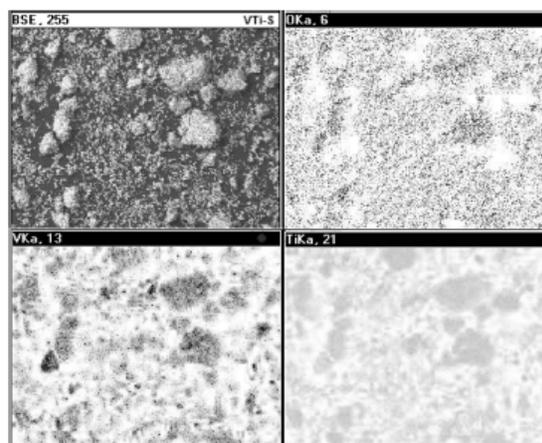
<sup>a</sup> See text for a description of the catalysts. <sup>b</sup> Evaluated by temperature-programmed reduction (TPR).

PFPD) (Varian Model CP-3800) and gas chromatography–mass spectroscopy (GC-MS) (Model HP5890 Series II with MS detector). The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content was measured via standard iodometric titration.

**2.3. Catalyst Preparation and Characterization.** Three catalysts of vanadium oxide on titania (Hombiteck, 120 m<sup>2</sup>/g) were prepared by wet impregnation of ammonium metavanadate in different aqueous solvents: 2 M oxalic acid (VTi-Ox), distillate water (VTi-W), or 1 M sulfuric acid (VTi-S). After 72 h of impregnation, they were dried at 100 °C during 48 h and finally calcined at 500 °C during 4 h. The catalysts were prepared with a vanadium loading equivalent to 125% of monolayer coverage, which corresponds to 0.1 wt % of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ (m<sup>2</sup> of support).<sup>19</sup> The catalysts that were prepared, as well as their nomenclature and textural properties, are shown in Table 1. For reference, another catalyst of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on titania was prepared by thermal spreading (VTi-TS), at 500 °C (heating rate 2 °C/min) for 4 h in air.<sup>20</sup> This technique consists of a physical mixture of the support and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obtained through intensive manual milling, that makes use of the high mobility of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with a Tamman temperature of 370 °C.

Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), using a Siemens Model D500 powder diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation. Textural properties were obtained by N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms of the samples, using a Tristar Micromeritics apparatus. Nitrogen physisorption isotherms were analyzed using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. Prior to the textural analysis, the samples were outgassed for 8 h in vacuum at 350 °C. Average pore size was evaluated from the desorption branch of the isotherm using the BJH model. Elemental composition was determined by scanning electron microscopy–energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) in a Jeol Model JSM-5900 LV microscope equipped with an EDX elemental analysis system. The FT-Raman spectra of catalysts were taken under ambient conditions in a Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman spectrometer with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and 500 scans per spectrum. Temperature-programmed reduction (TPR) of the catalysts was performed at atmospheric pressure, using a flow of H<sub>2</sub>/Ar mixture (30% H<sub>2</sub> v/v, 25 cc/min) and a heating rate of 10 °C/min from room temperature to 700 °C. All catalysts were totally reduced to compare the activity between oxidized and reduced species, labeled as VTi-OxR, VTi-WR, VTi-SR, and VTi-TSR. To evaluate partially reduced species effect, VTi-S was partially reduced in a conventional TPR apparatus up to switch temperatures of 285 °C (VTi-SR285) and 417 °C (VTi-SR417), achieving reductions of 10% and 55%, respectively. The degree of reduction was obtained from TPR areas by comparing the VTi-SR area to that obtained with the partial reductions.

The composition of vanadium species (V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup>) in the catalysts was evaluated by permanganometric titration and titration of iron(II) ammonium sulfate, after dissolving the samples in a small amount of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) solution, as described



**Figure 1.** Scanning electron microscopy–energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) micrograph of the VTi-S catalyst, with elemental analysis maps of O (top right), V (bottom left), and Ti (bottom right).

by Niwa.<sup>21</sup> Chemical analysis was followed potentiometrically with ORP Redox Meter Hanna Instruments.

### 3. Results and Discussion

First, we will present the characterization of catalysts. Second, the catalytic activity in ODS will be analyzed in terms of the effect that different aqueous solvents cause in catalyst preparation. After that, a comparison will also be made between fresh and reduced catalysts, evaluating whether catalysts provide better performance if they are oxidized or reduced. Finally, we will select the best catalyst to evaluate the effect of partially reduced vanadium species on ODS process.

**3.1. Characterization of Catalysts.** Textural properties of the catalysts and support are presented in Table 1, which shows that the incorporation of vanadium induced remarkable differences in the properties of the supported catalysts, with respect to titania, causing a decrease in surface area and an increase in average pore diameter. VTi-S presents the smallest surface area and the biggest average pore diameter. Note that the aqueous solvent used in catalyst preparation causes different textural properties, since all catalysts were prepared at the same impregnation and calcination time, and all of them were prepared with the same amount of ammonium metavanadate. It has also been mentioned that the preparation method does not influence the local coordination environment of supported vanadium oxides,<sup>20</sup> In the results presented in Table 1, note that the vanadium loading in catalysts, calculated from TPR areas, is slightly different, even when they were prepared by the same method (WI). This difference was attributed to different vanadium species, as shown by the TPR results, and will be further explained.

Figure 1 presents the elemental mapping obtained by SEM-EDX for VTi-S; it shows a good distribution of vanadium. The elemental mapping for other catalysts (not shown) also presents a good distribution of vanadium, regardless of the preparation method. The elemental composition of vanadium obtained with this technique shows that the vanadium loading of the catalysts is similar to that obtained by TPR (presented in Table 1).

XRD patterns of fresh catalysts (Figure 2) clearly present the main diffraction peaks attributable to crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (shcherbinaite, JCPDS-ICDD File Card No. 9-387) in  $2\theta$  ( $hkl$ ) = 15.2° (200), 20.1° (001), 21.6° (101), 26.1° (110), and 31.0° (400),



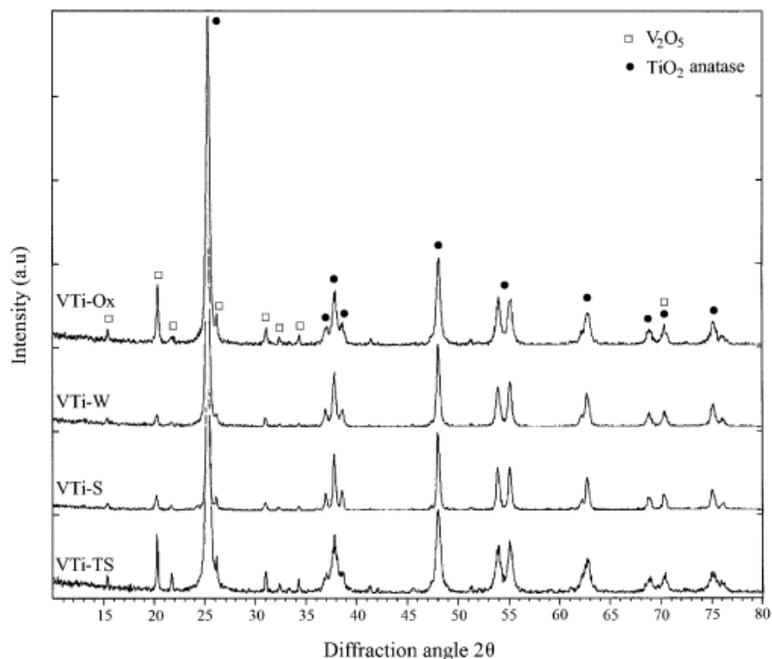


Figure 2. XRD patterns of fresh catalysts.

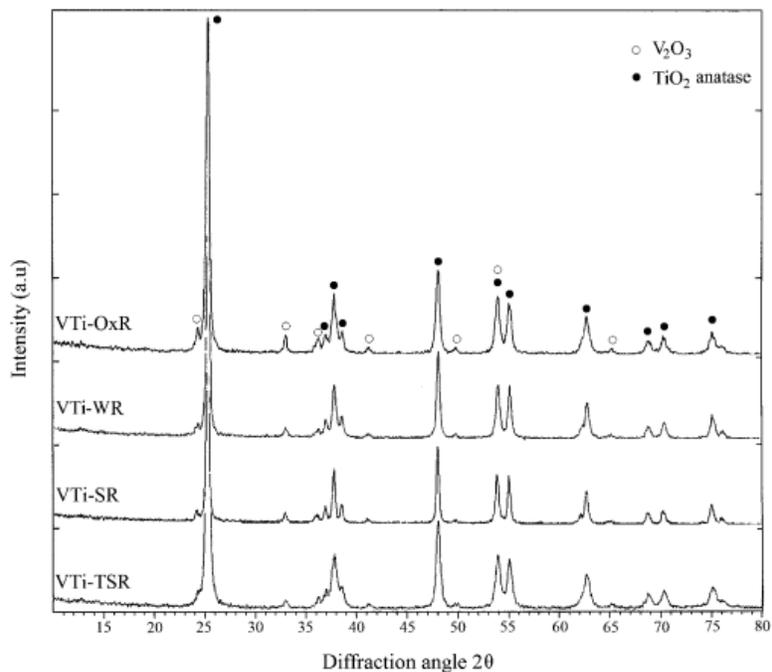


Figure 3. XRD patterns of reduced catalysts.

and titania (anatase, JCPDS-ICDD File Card No. 21-1272) in  $2\theta = 25.4^\circ$  (101),  $37.9^\circ$  (004),  $48.0^\circ$  (200),  $53.8^\circ$  (105), and  $55.2^\circ$  (211). Figure 3 shows  $V_2O_3$  (karelianite, JCPDS-ICDD File Card No. 34-187) patterns of reduced catalysts in  $2\theta = 24.2^\circ$  (012),  $33.0^\circ$  (104),  $36.0^\circ$  (110),  $41.0^\circ$  (113), and  $49.8^\circ$  (024). Note that, even in reduced catalysts, no rutile phase was detected, and titania anatase prevails without phase transformation.

Structural changes of crystalline  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ , and  $TiO_2$  anatase in catalysts were studied, comparing their diffraction intensities. A relative intensity ( $I/I_0$ ), which is also called the morphological factor ( $f$ ),<sup>22</sup> can be calculated from dividing any diffraction peak intensity ( $I$ ) by the main diffraction peak intensity ( $I_0$ ), which is the peak found at  $20.1^\circ$  for  $V_2O_5$ ,  $33.0^\circ$  for  $V_2O_3$ , and  $25.4^\circ$  for  $TiO_2$  anatase. This factor represents a





D Ind. Eng. Chem. Res., Vol. xxx, No. xx, XXXX

Table 2. Morphological Factor ( $I/I_0$ ) of Species in Catalysts

<i>hkl</i>	$I/I_0$ in Fresh Catalysts					<i>hkl</i>	$I/I_0$ in Reduced Catalysts				
	$V_2O_5^a$	VTiOx	VTiW	VTiS	VTiTS		$V_2O_3^b$	VTiOxR	VTiWR	VTiSR	VTiTSR
	For $V_2O_5$						For $V_2O_3$				
001	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	012	0.71	1.50	1.25	1.14	2.00
110	0.90	0.55	0.82	1.00	0.63	104	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
400	0.65	0.30	0.71	0.60	0.37	110	0.80	0.92	0.75	0.86	1.33
200	0.40	0.30	0.71	0.60	0.32	113	0.36	0.48	0.50	0.57	0.67
101	0.35	0.15	0.41	0.40	0.37	024	0.34	0.42	0.48	0.43	0.67
<i>hkl</i>	$TiO_2^c$	VTiOx	VTiW	VTiS	VTiTS		VTiOxR	VTiWR	VTiSR	VTiTSR	$TiO_2^d$
	For $TiO_2$										
101	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
200	0.35	0.26	0.26	0.24	0.25		0.25	0.26	0.23	0.26	0.26
004	0.20	0.17	0.17	0.18	0.18		0.19	0.16	0.16	0.17	0.16
105	0.20	0.15	0.12	0.13	0.15		0.18	0.16	0.15	0.16	0.14
211	0.20	0.14	0.13	0.13	0.16		0.16	0.16	0.15	0.15	0.16

<sup>a</sup> JCPDS-ICDD File Card No. 9-387 for  $V_2O_5$  (shcherbinaite). <sup>b</sup> JCPDS-ICDD File Card No. 34-187 for  $V_2O_3$  (karelianite). <sup>c</sup> JCPDS-ICDD File Card No. 21-1272 for  $TiO_2$  anatase. <sup>d</sup>  $TiO_2$  with the same TPR treatment as catalysts.

semiquantitative measure of the contribution of two planes to the external surface of the grain. In our case, it was used to compare the intensities obtained among planes. The morphological factor can be expressed, i.e., for the  $V_2O_5$  species as  $f = I_{110}/I_{001} = f_{110}$  or for the  $V_2O_3$  species as  $f = I_{012}/I_{104} = f_{012}$ . The factors calculated for the species prevailing in fresh and reduced catalysts are presented in Table 2, where it can be observed that the  $V_2O_5$  crystallinity was modified in all catalysts, causing an increase of  $f_{110}$  in VTi-S from 0.9 to 1.0, and a decrease of  $f_{012}$  in VTi-Ox from 0.35 to 0.15. VTi-Ox presents the same value of 0.3 for both planes (400) and (200), in contrast with characteristic reflections, where the values are 0.65 for (400) and 0.4 for (200). VTi-W and VTi-S also present this feature.

For reduced catalysts, the crystalline structure was also modified; it is shown for all catalysts that  $f_{012}$  increases significantly. VTi-TSR presents the most modified  $V_2O_3$  structure, because it also shows a growth of the (110) plane, and a higher  $f_{113}$  and  $f_{024}$  value, which is 0.67 for both, instead of 0.36 and 0.34, respectively.

Titania in catalysts presents crystallinity changes, even though they are not as remarkable as those presented for  $V_2O_5$  and  $V_2O_3$ . Compared to characteristic  $TiO_2$  reflections, note that the  $f_{004}$ ,  $f_{105}$ , and  $f_{211}$  values should be the same and equal to 0.2, and they not only present a different value but also have different values among them (except for VTi-WR).

The XRD results presented in Figures 2 and 3, and in Table 2, show crystalline modifications that can be attributed not only to sulfates but also to the preparation method, including the different aqueous solvents used in the preparation step, obtaining with distillate water and sulfuric acid less crystalline diffraction patterns than with oxalic acid. The catalyst prepared by thermal spreading shows a diffraction pattern similar to VTi-Ox, presenting sharp and intense crystalline vanadium pentoxide diffraction peaks.

To know superficial vanadium species in catalysts, Raman analyses were conducted. The spectra of fresh catalysts are shown in Figure 4. When comparing catalysts spectra to reference  $V_2O_5$  and  $TiO_2$ , corresponding bands at 995, 702, and 283  $cm^{-1}$  were assigned to crystalline  $V_2O_5$ , where the band at 995  $cm^{-1}$  is due to the symmetric stretch of the V=O groups in the polymeric crystalline vanadium pentoxide.<sup>23</sup> Catalysts also present characteristic bands of V-O-V vibrations at 702  $cm^{-1}$ ,<sup>24</sup> which have been assigned to hydrated amorphous polymeric vanadium oxide species.<sup>23</sup> These results are consistent

with those obtained by XRD, which indicate the presence of crystalline  $V_2O_5$ . The band at 1027  $cm^{-1}$  has been assigned to the symmetric V=O stretching vibration of isolated species on the surface.<sup>25,26</sup> The band attributed to this type of species could shift from 1027  $cm^{-1}$  to 1030  $cm^{-1}$ , depending on the vanadium coverage.<sup>26</sup> Vanadium bands at 515, 404, and 144  $cm^{-1}$  could not be unambiguously assigned to vanadium species because titania (anatase) presents intense bands near to 637, 515, 395, and 145  $cm^{-1}$ .<sup>27,28</sup>  $TiO_2$  Raman bands in catalysts were compared to the bands in the  $TiO_2$  reference spectra, and it can be noticed that the former are less-defined broad bands and that the latter show higher intensity, which indicates that the molecular structure of  $TiO_2$  has changed.<sup>28</sup> VTi-S presents the least-defined spectra, in which characteristic bands of  $V_2O_5$  or  $TiO_2$  could not be clearly identified. Only a band at 144  $cm^{-1}$  is noticeable; however, as previously mentioned, this band could correspond either to  $V_2O_5$  or  $TiO_2$ . All Raman spectra of the catalysts were recorded under the same conditions; hence, it is believed that sulfates caused VTi-S spectra to have the least-defined bands, although it is not yet clear how sulfates interacted with vanadium species or the support. On the other hand, the band at 1370  $cm^{-1}$ , which corresponds to the stretching frequency of a terminal S=O bond,<sup>26</sup> is not present. This indicates that, even when sulfates were introduced in the preparation step and activity results show that sulfates make a difference, they could not be clearly identified by Raman, ultraviolet-visible light (UV-vis), SEM-EDX, nor infrared (IR) techniques. Thus, it is believed that (i) they prevail in very small and not detectable amounts or (ii) the interaction between sulfates and vanadium left the latter with modified properties but did not remain attached to it nor the support. Differences in preparation conditions refer to (i) the aqueous solvent used to dissolve the precursor (ammonium metavanadate) (being distillate water, oxalic acid, or sulfuric acid), and (ii) the preparation method used (thermal spreading (TS) or wet impregnation (WI)). According to Deo et al.,<sup>25</sup> the preparation method does not affect the surface metal oxide species after the catalyst is exposed to ambient conditions, which is consistent with the Raman results, except for VTi-S, which shows the least-defined spectra, compared to other catalysts either prepared by TS or WI.

Potentiometric titrations of the catalysts were performed to determine the vanadium oxide species present in the catalysts. Results in Table 3 show that, in fresh catalysts,  $V_2O_5$  is mainly present, although there are also reduced species, which were



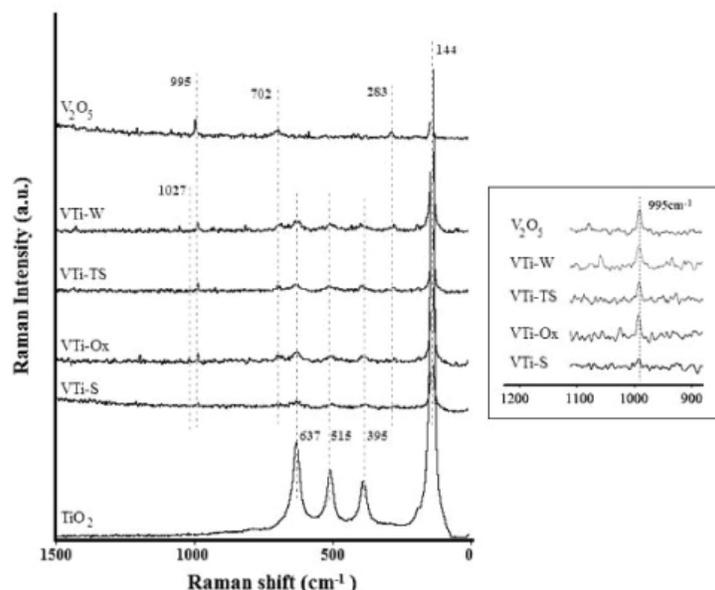


Figure 4. Raman spectra of  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ , and fresh catalysts.

Table 3. Vanadium Oxide Distribution in Catalysts

species	Amount (wt %)					
	VTi-TS	VTi-Ox	VTi-W	VTi-S	VTi-SR285	VTi-SR417
$V_2O_5$	5.1	6.0	5.2	14.4	28.9	54.2
$VO_2$	10.2	11.1	23.1	3.9	7.4	30.5
$V_2O_3$	84.7	82.9	71.7	81.7	63.7	15.3
average oxidation state, AOS	4.8	4.8	4.7	4.7	4.3	3.6

not completely oxidized after the calcination treatment during preparation. From these reduced species,  $VO_2$  prevails, because of the spontaneous reduction of  $V^{5+}$  to  $V^{4+}$  at the vanadium oxide/titanium oxide interface during calcination temperatures above  $\sim 450$  °C, as it was suggested by Centi.<sup>19</sup>

TPR analyses were performed for all catalysts, and their reduction patterns are shown in Figure 5. The reductions were performed up to 700 °C, and the patterns show a complete reduction of the vanadium species in the catalysts. Besides, according to XRD results (see Figure 3) and potentiometric titrations of reduced catalysts, only  $V_2O_3$  was detected, which indicates that catalysts were totally reduced ( $>99\%$ ). The amount of reduced-vanadium species in VTi-S and VTi-W is clearly

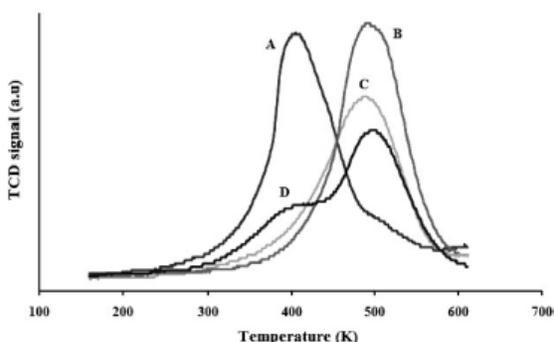


Figure 5. TPR patterns of (A) VTi-Ox, (B) VTi-TS, (C) VTi-S, and (D) VTi-W.

smaller than the amount that the other two catalysts contain, which, as shown in Tables 1 and 3, corresponds to the smallest  $V_2O_5$  percentage. The fact that VTi-S and VTi-W fresh catalysts contain reduced species, before receiving the TPR treatment, caused their vanadium loading, which is presented in Table 1, to be smaller than expected. VTi-W presents two peaks: the first one occurs at a lower temperature ( $\sim 400$  °C), because of the more easily reducible highly dispersed vanadium species on the surface; and the second reduction occurs at a temperature of 493 °C. Similar to the first peak in VTi-W, VTi-Ox has a temperature of reduction rate maximum ( $T_{max}$ ) of  $\sim 405$  °C, in contrast with the other patterns, where  $T_{max}$  is observed at  $\sim 490$  °C. This reduction difference is attributed to the vanadium oxide species, which can be reduced more easily than the species found in the other catalysts, which are isolated vanadium species as determined by Raman spectroscopy. In addition, fresh VTi-S was partially reduced up to switch temperatures of 285 and 417 °C, obtaining reductions of 10% and 55%, respectively. The vanadium oxide species distribution for these catalysts is shown in Table 3. The reason for choosing VTi-S for partial reductions will be explained further in the Catalytic Performance of Fresh and Reduced Catalysts section.

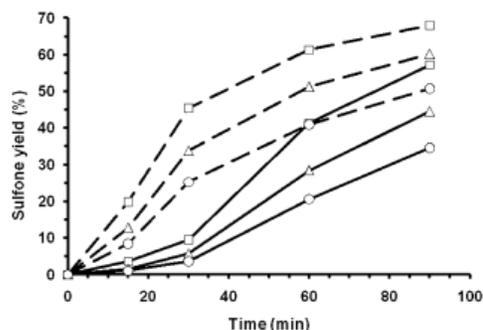
The effect of introducing sulfates to vanadia–titania catalysts has been studied, and it has been discussed that sulfates (i) improve the redox properties of vanadyl species in catalysts,<sup>16,29</sup> (ii) increase the ratio of the polymeric to isolated vanadyl species,<sup>26</sup> (iii) delay crystallization and sintering upon calcinations, and (iv) may have an electronic interaction with  $VO_2$  species on the surface through the  $TiO_2$  conduction band.<sup>29</sup> In our case, it is assumed that sulfates enhance the redox properties of vanadium oxide, promoting the existence of reduced species in the catalyst (see Table 3) and, therefore, the increase in catalytic activity, compared to those catalysts which do not possess that proportion of reduced species.

**3.2. Effect of Preparation Conditions on ODS Catalytic Performance of DBTs.** In the ODS reaction, dibenzothiophene compounds (DBTs) first undergo an oxidation to its corresponding DBT-sulfoxide, and then the sulfoxide is oxidized to its





F Ind. Eng. Chem. Res., Vol. xxx, No. xx, XXXX



**Figure 6.** Sulfone yields of DBT compounds: (□) DBT, (Δ) 4-MDBT, and (○) 4,6-DMDBT. Continuous line represents the sulfone yield of VTi-S and the dotted line represents the sulfone yield of VTi-SR417.

**Table 4.** Relative Reactivity of DBTs and ODS Activity at 90 min

catalyst	Sulfone Production (%)			Relative Reactivity <sup>a</sup>	
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
VTi-S	57.2	44.5	34.6	0.78	0.60
VTi-SR285	49.8	40.9	33.9	0.82	0.68
VTi-SR417	67.9	60.0	50.8	0.88	0.75
VTi-SR	32.3	31.7	28.4	0.98	0.88
VTi-W	50.2	35.4	24.9	0.71	0.50
VTi-WR	26.6	25.9	23.3	0.98	0.88
VTi-Ox	38.7	29.2	22.5	0.76	0.58
VTi-OxR	23.9	22.9	20.7	0.96	0.86
VTi-TS	49.9	28.9	19.3	0.58	0.39
VTi-TSR	22.7	21.9	18.8	0.97	0.83

<sup>a</sup> Sulfone production ratio = (4-MDBT or 4,6-DMDBT)/DBT.

corresponding DBT-sulfone; however, under the reaction conditions in this study, no sulfonides were detected. So, catalytic performance was defined according to sulfone yield and the relative reactivity of DBTs; the sulfone yield for each compound was expressed, i.e., as DBT sulfone produced/initial DBT. Sulfone yields of DBTs for VTi-S and VTi-SR417 are shown in Figure 6; the other catalysts present similar trends, which are not shown. DBTs sulfone production at 90 min of ODS reaction for all catalysts is presented in Table 4. Of all fresh catalysts (VTi-W, VTi-Ox, VTi-S, and VTi-TS), it can be noticed that VTi-S presents the highest sulfone production. The increase in ODS activity could be due to the sulfates of the sulfuric acid used in the preparation step of the catalyst, since sulfates modify and enhance the redox properties of vanadium oxides when added to V-TiO<sub>2</sub> catalysts,<sup>16,29</sup> and these redox properties are important for the ODS reaction, as will be discussed in the next section. The reactivity of the DBTs can be analyzed in terms of the compound that presents the highest sulfone yield: DBT. The relative reactivities for 4-MDBT and 4,6-DMDBT were calculated, and results also are presented in Table 4. Comparing only fresh catalysts, it can be noticed that VTi-S provides the highest relative reactivity of 4-MDBT (0.78) and 4,6-DMDBT (0.60), maintaining the usual reactivity order: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT.<sup>6</sup> The catalyst prepared by thermal spreading (VTi-TS) shows the lowest relative reactivities of DBTs, with values of 0.58 for 4-MDBT and 0.39 for 4,6-DMDBT, whereas catalysts prepared by wet impregnation exhibit values in the ranges of 0.71–0.78 for 4-MDBT and 0.5–0.6 for 4,6-DMDBT. So there is a noticeable difference in relative reactivities, according to the preparation method used. This difference is attributed to the amount of reduced-vanadium species; in particular, the V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content seems to be different in all catalysts, according to the preparation method used. Further studies should be made regarding differences found with

catalysts prepared by thermal spreading or wet impregnation and also to determine if sulfur species remain in catalysts in very small amounts or they modify V/Ti catalytic properties without prevailing.

**3.3. Catalytic Performance of Fresh and Reduced Catalysts.** When comparing oxidized versus totally reduced catalysts (see Table 4), the former catalysts present higher sulfone productions than the latter, but reduced catalysts appreciably modify the reactivity of DBTs, increasing the relative reactivities of 4-MDBT and 4,6-DMDBT. For example, with VTi-TS, 4,6-DMDBT reached a relative reactivity of 0.39, whereas, with VTi-TSR, the value increased up to 0.83. According to Arends and Sheldon,<sup>30–33</sup> liquid-phase oxidations with transition metals occur through homolytic or heterolytic routes. In the homolytic pathway, transition metals catalyze the free-radical autoxidation process and it involves a change in the oxidation state of the metal species. Heterolytic routes proceed via oxometal or peroxometal species as an active oxidant, where only the former undergoes a redox process; for the V<sup>5+</sup> species, all three routes are possible. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possesses better redox properties than V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, given the reaction conditions of the present work. In the oxidative environment, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be oxidized to some extent but V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cannot. Vanadium oxide species are constantly being oxidized and reduced during ODS reactions following the oxometal route, which gives the catalytic performance that can be reached, providing the best catalytic performance when redox properties are enhanced. The difference in catalytic activity between oxidized and reduced catalysts can be attributed to the redox properties that they possess.<sup>15</sup> Nevertheless, intermediate species have even better redox properties than either V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; these partially reduced species undergo oxidations or reductions during the reaction until they achieve a definite oxidation state.<sup>34</sup> For reduced catalysts, as seen in Table 4, VTi-SR shows the best sulfone yield and this result could be attributed to sulfates used in the preparation step of the catalyst, which, as previously mentioned, enhance the redox properties and therefore promote the existence of reduced species such as V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In previous work,<sup>15</sup> ODS activities were improved using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> that had been partially reduced and the best activity (five times higher, with respect to the totally oxidized or reduced catalyst) was obtained with a 12.9% catalyst reduction, having an average oxidation state (AOS) of 4.7. Since VTi-S presented the best catalytic performance for fresh and reduced catalysts (see Table 4), it was selected to evaluate the effect of partial reductions. Fresh VTi-S was reduced at temperatures up to 285 °C and 417 °C, achieving 10% and 55% catalyst reduction, respectively. As shown previously (Table 3), partial reductions of VTi-S achieved different amounts of reduced species and, therefore, a different AOS value. These reduction differences provide different catalytic activities, as shown in Figure 6, where only VTi-S and VTi-SR417 are compared. VTi-SR417 presented the best catalytic performance (Table 4), considering that it gives the best sulfone yield and that it provides a good relative reactivity of DBTs, increasing the relative reactivity of 4,6-DMDBT considerably.

Analyzing VTi-S series (Table 4), reduced species of vanadium increase sulfone production, but the totally reduced catalyst (VTi-SR) is not the best one, because of its redox properties, as explained previously. Also note that the relative reactivity of DBTs increases while the reduction grade of vanadium on the catalyst increases: the relative reactivity values for 4,6-DMDBT change from 0.60 (0% reduced) to 0.68 (10% reduced), 0.75 (55% reduced), and up to 0.88 (100% reduced).





These results confirm that there is a combination of mostly reduced-vanadium species that enhance ODS activity, even for the most-refractory DBT alkyl-substitutes.

It was shown that  $V_2O_5/Al_2O_3$  (12% reduced) was the best catalyst, providing sulfone yields of 68%, 53%, and 38% for DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT, respectively.<sup>15</sup> The relative reactivity is 0.78 for 4-MDBT and 0.56 for 4,6-DMDBT. Comparing these results to those obtained with  $VO_x/TiO_2$  reduced catalysts (Table 4), it is noticed that these catalyst present better relative reactivities for DBTs. Then, as shown elsewhere,<sup>14</sup> V-TiO<sub>2</sub> catalysts could provide better catalytic activity than V-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts when treating fuels that contain nitrogen compounds; furthermore,  $VO_x/TiO_2$  catalysts with partially reduced vanadium oxide species would increase the reactivity of the most predominant and most refractory compounds in diesel, such as DBT alkyl-substitutes, even more than the enhancement that  $VO_x/Al_2O_3$  catalysts provide. Nevertheless, further studies must be conducted to clarify the interaction between sulfur species (sulfates) and V/TiO<sub>2</sub> catalysts, with the objective of achieving ultralow sulfur fuels that would comply with fuel regulations.

#### 4. Conclusions

Aqueous solvents used in the preparation step modify the prevailing vanadium species that will interact with the support, which, when being calcined, result in vanadium oxides with structural changes. The aqueous solution also gives rise to a different distribution of vanadium oxides ( $V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$ ) in catalysts after calcination, obtaining with sulfuric acid the catalyst with the greatest amount of reduced-vanadium species.

Sulfur species promote catalytic activity, enhancing vanadium oxide redox properties and providing good sulfone yield, presenting better relative reactivity for dibenzothiophenes (DBTs) than the other aqueous solutions used in the preparation step. Relative reactivities are increased appreciably, and this effect is more remarkable when the vanadium species in the catalyst are partially or totally reduced.

In contrast with  $V_2O_5/Al_2O_3$  catalysts, where the best catalyst had an average oxidation state of 4.7 (12% reduced), the best catalytic performance for DBTs in the oxidative desulfurization (ODS) reaction using  $VO_x/TiO_2$  was achieved with a 55% reduced catalyst (VTi-SR417), which has an average vanadium oxidation state of 3.6. Therefore, when using vanadia-titania systems for ODS, partially reduced catalysts result in better relative reactivity of the DBTs than using them in their oxidized form.

Titania-supported vanadium oxide catalysts modified with sulfate species could receive reduction treatments to be used in ODS reactions and increase the reactivity of the most refractory DBT compounds, such as 4-MDBT and 4,6-DMDBT.

#### Acknowledgment

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

**Note Added after ASAP Publication:** The version of this paper that was published ASAP on June 4, 2010 contained a mistake in Table 2. The corrected version of this paper was reposted to the Web June 10, 2010.

#### Literature Cited

(1) Babich, I. V.; Moulijn, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* **2003**, *82*, 607–631.

(2) Song, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today* **2003**, *86*, 211–263.

(3) Ito, E.; van Veen, J. A. R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catal. Today* **2006**, *116*, 446–460.

(4) Qian, E. W. Development of novel nonhydrogenation desulfurization process—Oxidative desulfurization of distillate. *J. Jpn. Pet. Inst.* **2008**, *51* (1), 14–31.

(5) Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W.; Ishihara, A.; Imai, T.; Kabe, T. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy Fuels* **2000**, *14*, 1232–1239.

(6) Gomez Bernal, H.; Cedeño Caero, L. Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2005**, *3*, A28 (<http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A28>).

(7) Hulea, V.; Fajula, F.; Bousquet, J. Mild oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-containing molecular sieves—A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels. *J. Catal.* **2001**, *198*, 179–186.

(8) Murata, S.; Murata, K.; Kidena, K.; Nomura, M. A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 116–121.

(9) Shiraishi, Y.; Hirai, T. Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 37–40.

(10) Te, M.; Fairbridge, C.; Ring, Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Appl. Catal., A* **2001**, *219*, 267–280.

(11) Wang, D.; Qian, E. W.; Amano, H.; Okata, K.; Ishihara, A.; Kabe, T. Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using *tert*-butyl hydroperoxide. *Appl. Catal., A* **2003**, *253*, 91–99.

(12) Ishihara, A.; Wang, D.; Dumeignil, F.; Amano, H.; Qian, E. W.; Kabe, T. Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Appl. Catal., A* **2005**, *279*, 279–287.

(13) Chica, A.; Corma, A.; Dómine, M. E. Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. *J. Catal.* **2006**, *242*, 299–308.

(14) Cedeño-Caero, L.; Gomez-Bernal, H.; Fraustro-Cuevas, A.; Guerra-Gomez, H. D.; Cuevas-Garcia, R. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catal. Today* **2008**, *133–135*, 244–254.

(15) González-García, O.; Cedeño-Caero, L. V-Mo based catalysts for ODS of diesel fuel. Part II. Catalytic performance and stability after redox cycles. *Catal. Today* **2010**, *150*, 237–243.

(16) Zhao, H.; Bennici, S.; Cai, J.; Shen, J.; Auroux, A. Effect of vanadia loading on the acidic, redox and catalytic properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> catalysts for partial oxidation of methanol. *Catal. Today* **2009**, DOI: 10.1016/j.cattod.2009.08.005.

(17) Guo, H.; Li, D.; Jiang, D.; Li, W.; Sun, Y. Characterization and performance of sulfated VO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts in the one-step oxidation of methanol to dimethoxymethane. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 396–400.

(18) Zhao, H.; Bennici, S.; Shen, J.; Auroux, A. The influence of the preparation method on the structural, acidic and redox properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> catalysts. *Appl. Catal., A* **2009**, *356*, 121–128.

(19) Centi, G. Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics. *Appl. Catal., A* **1996**, *147*, 267–298.

(20) Wekhuysen, B. M.; Keller, D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catal. Today* **2003**, *78*, 25–46.

(21) Niwa, M.; Murakami, Y. Reaction mechanism of ammoxidation of toluene. IV. Oxidation state of vanadium oxide and its reactivity for toluene oxidation. *J. Catal.* **1982**, *76*, 9–16.

(22) Baiker, A.; Monti, D. Influence of grain morphology of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on its reducibility and selectivity for methanol oxidation. *J. Catal.* **1985**, *91* (2), 361–365.

(23) Du, G.; Lim, S.; Pinault, M.; Wang, C.; Fang, F.; Pfefferle, L.; Haller, L. Synthesis, characterization, and catalytic performance of highly dispersed vanadium grafted SBA-15 catalyst. *J. Catal.* **2008**, *253*, 74–90.

(24) Das, N.; Eckert, H.; Hu, H.; Wachs, I. E.; Walzer, J. F.; Feher, F. J. Bonding states of surface vanadium(V) oxide phases on silica: Structural characterization by <sup>51</sup>V NMR and Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8240–8243.

(25) Deo, G.; Wachs, I. E. Predicting molecular structures of surface oxide species on oxide supports under ambient conditions. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5889–5895.





## H Ind. Eng. Chem. Res., Vol. xxx, No. xx, XXXX

(26) Amiridis, M.; Wachs, I. E.; Deo, G.; Jehng, J. M.; Kim, D. S. Reactivity of  $V_2O_5$  catalysts for the selective catalytic reduction of NO by  $NH_3$ : Influence of vanadia loading,  $H_2O$ , and  $SO_2$ . *J. Catal.* **1996**, *161*, 247–253.

(27) Wachs, I. E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catal. Today* **1996**, *27*, 437–455.

(28) Bhattacharyya, K.; Varma, S.; Tripathi, A. K.; Bharadwaj, S. R.; Tyagi, A. K. Effect of vanadia doping and its oxidation state on the photocatalytic activity of  $TiO_2$  for gas-phase oxidation of ethane. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19102–19112.

(29) Baraket, L.; Ghorbel, A.; Grange, P. Selective catalytic reduction of NO by ammonia on  $V_2O_5-SO_4^{2-}/TiO_2$  catalysts prepared by the sol-gel method. *Appl. Catal., B* **2007**, *72*, 37–43.

(30) Sheldon, R. A. Synthesis and mechanistic aspects of metal-catalysed oxidations with hydroperoxides. *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 107.

(31) Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: Recent developments. *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 175–187.

(32) Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; Lempers, H. E. B. Liquid phase oxidation at metal ions and complexes in constrained environments. *Catal. Today* **1998**, *41*, 387–407.

(33) Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Schuchardt, U. Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144–1163.

(34) Haber, J. Fifty years of my romance with vanadium oxide catalysts. *Catal. Today* **2009**, *142*, 100–113.

Received for review March 18, 2010

Revised manuscript received May 18, 2010

Accepted May 20, 2010

IE1006728



## APÉNDICE II

---

### **PROPUESTA PARA PUBLICACIÓN EN CATALYSIS TODAY**

---



**Oxidative Desulfurization of dibenzothiophene compounds  
with titania based catalysts**

Luis Cedeño-Caero\*, Mariana Ramos-Luna, Mario Méndez-Cruz, Jorge Ramírez-Solis  
UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional  
Autónoma de México. Cd. Universitaria 04510 México D.F. México. Email: caero@unam.mx

**Abstract**

Titanium oxide nanotubes (TiN) and a titanium-substituted mesoporous SBA-15 molecular sieve were synthesized, characterized and tested in oxidative desulfurization (ODS) of dibenzothiophene compounds prevailing in diesel fuel. Two commercial titanias were used as references. The structural and textural properties of the titania based catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM-EDX), and nitrogen adsorption-desorption measurements. The ODS tests were carried out in three-phase (L-L-S) system but also in a two-phase (L-S) system to evaluate the oxidation taking place in the liquid phase only. The reaction results indicate that the best catalytic performance is achieved with TiN and that for the most active catalysts the removal of sulfur could be limited by the mass transfer between the two liquid phases (solvent extraction and oil).

*Keywords:* ODS, titanium oxide nanotubes, Ti-SBA15, titania, DBT, mesoporous.

**1. Introduction**

Oxidative desulfurization (ODS) is a current process that has been discussed recently in several publications [1-3] as an alternative to reduce the sulfur content in transportation fuels. The process takes place in a three-phase (L-L-S) system and generally consists of two simultaneous steps of extraction and oxidation [4-5]. The sulfur compounds in the diesel are





extracted to a solvent phase, where the sulfur compound contacts the solid catalyst in presence of an oxidant agent, producing the sulfone derivatives of the corresponding sulfur compound. The interesting elements in this process are the absence of hydrogen, and the fact that, contrary to the conventional hydrodesulfurization (HDS) process, the ease to oxidize the S-bearing molecules increases as their desulfurization reactivity decreases [6].

Dibenzothiophene derivatives (DBTs) are the most difficult sulfur species to eliminate from transport fuels due to its low reactivity [1]. Therefore, the ODS process wherein the DBTs are converted to its corresponding sulfones is an approach that is being actively pursued using a variety of different methodologies [2-4].

The oxidation of DBTs with organic hidroperoxides or  $H_2O_2$  is known to occur over various catalytic heterogeneous systems, such as supported oxide metals [7-8] or titanium silicalites [9-11]. Titanium silicalites are active in the presence of diluted aqueous solutions of  $H_2O_2$ , whereas organic hidroperoxides are the oxidants of choice for the former catalysts. Typical catalytic supports, such as alumina, titania and silica, present low ODS activity of DBTs and their activity differences cannot be correlated to surface area [8]. In contrast, Otsuki et al. [12] evaluated similar materials as catalysts for ODS of a middle distillate using t-butyl hypochlorite as oxidant, and they obtained relatively high activities.

The use of new large surface area Ti-containing materials such as mesoporous Ti-modified SBA-15 (TiSBA15) and titanium oxide nanotubes (TiN) could be interesting alternatives as catalysts for the ODS process. TiN prepared by hydrothermal synthesis have attracted special attention because these materials can be potentially used in several catalytic applications due to three main advantages: high specific area, low cost, and feasibility to be produced in large quantities [13].





The aim of this study is to evaluate the ODS activity of TiN, TiSBA15, using as reference catalysts two commercial titanias with different surface area, Degussa P-25 and Hombiteck TiO<sub>2</sub>.

## 2. Experimental

Titanium oxide nanotubes (TiN) and Ti-substituted SBA-15 (TiSBA15) were prepared and characterized by several techniques. The reference catalysts, TiO<sub>2</sub> Hombiteck (TiH) and Degussa (P25), were purchased and used as supplied.

### 2.1. Preparation

Titanium oxide nanotubes (TiN) were prepared following the method reported by Kasuga et. al. [13]. Briefly, 2 g of TiO<sub>2</sub> (P-25, Degussa) were mixed with 134 mL of an aqueous solution of NaOH (10 M). The mixture was kept under stirring in a Teflon autoclave at 110 °C for 24h. Then, the autoclave was quickly cooled to room temperature and opened to recover a white precipitate, which was thoroughly washed with distilled water and with an aqueous solution of HCl (0.1M) to eliminate the remaining sodium ions. The product was then filtered and dried in air at 120 °C for 12 h. The dried material (TiN) was calcined in static air at 300 °C for 4h. After calcination the titanium nanotubes were labeled TiNC.

Ti-substituted SBA-15 (TiSBA15) was prepared by chemical grafting of Ti onto pure siliceous SBA-15, previously synthesized according to the procedure described elsewhere [14]. Titanium(IV) isopropoxide solution in 1-propanol (97%, Aldrich), was used as titania source and dry ethanol (EtOH, Aldrich, 99.999%) as the solvent. In the grafting procedure, calcined SBA-15 was slurred in dry EtOH containing the Ti source for 8 h at room temperature. To eliminate the excess Ti source the filtered material was washed with EtOH three times. The solid product was then dried in air at room temperature and calcined in static air at 550 °C for 5 h.





## 2.2 Characterization

SEM images and EDX microanalysis were obtained using a JEOL JSM-5900LV scanning electron microscope equipped with an Oxford-Isis energy dispersive X-ray analyzer. TEM images were obtained using a JEOL2010 transmission electron microscope at 200 kV. For TEM analysis the samples were dispersed by ultrasonication in ethyl alcohol for 20 min and a drop of the supernatant liquid was placed onto a holey carbon film supported on a copper grid. The structure of the materials was characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 diffractometer with a Cu K $\alpha$  source ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Textural properties were determined by nitrogen physisorption, using a Micromeritics TriStar apparatus. The specific area was calculated from the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation and the pore size distribution was analyzed with the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.

## 2.3 Catalytic experiments

All reactants were purchased from Sigma/Aldrich and used without further treatment. Dibenzothiophene (DBT) and its alkyl derivatives (4-MDBT, 96% and 4,6-DMDBT, 97%), which represent sulfur species in diesel, were selected to evaluate the catalysts activity in the ODS reaction. The reaction results obtained in the typical extraction-oxidation ODS system consisting of two liquid phases, diesel and extraction solvent, and a solid catalyst in a three-phase system (L–L–S) were compared with those obtained in a two-phase ODS system (L–S), using DBTs in acetonitrile as model diesel. The two-phase experiments were performed to evaluate the liquid phase oxidation without the limitations imposed by the mass transfer from liquid to liquid. For both cases, model diesel (DBTs in decane) for the three phase system, and DBTs in acetonitrile for the intrinsic activity studies, the feedstock for the ODS reaction was prepared with 610 S ppm: 220 of DBT, 200 of 4-MDBT and 190 of 4,6-DMDBT. Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 wt.%) was used as oxidant (O/S = 6 initial ratio, mole/mole).





In L–L–S system, acetonitrile (99.9%) was used as extraction solvent in a diesel/solvent ratio equal to one.

A batch reactor, fitted with condenser, mechanical stirrer and a thermocouple, was used to carry out the oxidation reaction. The reactor was immersed in a thermostatically controlled water bath to carry out the reactions at 60 °C. In a typical run, the water bath was first heated up and stabilized to the desired reaction temperature and the solution (50 mL) containing the reactants was added to the reactor. Then oxidant and catalyst (100 mg) were introduced into the reactor with vigorous stirring (~500 rpm). At 15, 30, 60, and 90 min., reaction samples were withdrawn and injected at room temperature to the GC-FID. GC-FID analyses were performed with an HP5890 Series II Gas Chromatograph equipped with a PONA capillary column (Methyl silicone Gum, 50 m x 0.2 mm x 0.5 µm film thickness). Reactant and product identifications were achieved by comparing retention times in the GC-FID, a GC-PFPD (Varian CP-3800), and from results obtained with a GC-MS (HP5890 Series II with MS detector). The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content was measured by standard iodometric titration.

### 3. Results and discussion

First we will present the characterization of the catalysts. After that, catalytic activity in ODS will be analyzed in terms of the sulfone yields of DBTs.

#### 3.1. Characterization of catalysts

SEM observations of the as-prepared TiN material showed the presence of bundles of filaments of different widths, 40–100 nm, and lengths of several hundreds of nanometers (Fig. 1a). The presence of nanotubes was made evident by the observation of the samples by TEM. Figures 1b and c show some details of the tubular structure of the filaments. The nanotube walls seem to be formed by several layers separated by ca.0.7 nm, in good agreement with previous reports of 0.78 and 0.71 nm in the separation of the layers forming the nanotube wall





[15-16]. The inner diameter of the observed TiN ranged from 5 to 15 nm, and the outer diameter from 11 to 18 nm.

Figure 2 shows the XRD diffractograms of TiN calcined at different temperatures. The diffractogram of the uncalcined sample (TiN) presents peaks at  $2\theta = 9.54, 24.40, 26.98, 32.28, 48.40$  and  $50.02^\circ$ , which have been previously assigned to trititanate or trititanic acid ( $H_2Ti_3O_7$ ) in tubular form [16-17]. These peaks diminish their intensity when the material is calcined at  $300^\circ C$  (TiNC), while the main peak corresponding to titanium oxide-anatase at  $2\theta = 25.4^\circ$  begins to appear. After calcination at  $400^\circ C$  the trititanate peaks disappear and instead the peaks corresponding to  $TiO_2$ -anatase are clearly displayed. Calcination at  $500^\circ C$  only increases the crystallization of the anatase phase. According to the TEM results, it is evident that as the calcination temperature is increased, the tubular structure of the TiN, which was well defined for the as-prepared material, becomes less defined at  $300^\circ C$  and clearly deteriorated at  $500^\circ C$ . In fact at  $500^\circ C$  the formation of some round anatase particles of about 20 nm is clearly evident. For the ODS tests the uncalcined material (TiN) and that calcined at  $300^\circ C$  (TiNC) were selected. Textural properties of these materials are presented in Table 1.

Titania was incorporated to the surface of SBA-15 by chemical grafting [18]. This method was chosen because of the advantages it has in comparison with the incorporation of Ti into the SBA-15 structure during the hydrothermal synthesis, or by incipient wetness impregnation. Thus, (i) chemical grafting allows deposition of highly dispersed Ti oxide species on the surface of the parent SBA without altering significantly its structure and texture, (ii) grafted species are located on the support surface, and this makes them accessible for the interaction with other species.

Ti modified SBA-15 was prepared so that the theoretical metal oxide loading would be 19 wt. % of  $TiO_2$ . The results from chemical analysis show that TiSBA15 has a chemical





composition similar to the expected one. Nitrogen adsorption–desorption isotherms of SBA-15 and TiSBA15 are shown in [Figure 3](#). The shape of the N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms is characteristic of well-formed SBA-15 materials. Incorporation of Ti to SBA-15 by grafting does not produce changes in the characteristic shape of the isotherm, indicating that Ti incorporation does not affect the original pore structure of the parent SBA-15, although some decrease in the amount of adsorbed N<sub>2</sub> is observed. The uniform mesopore diameter of TiSBA15 sample is equal to 59 Å and 64 Å in the parent SBA-15. Taking into account the distance between pore centers ( $a_0$ ) measured by small-angle XRD, the estimated pore wall thickness ( $d$ ) for TiSBA15 is 46 Å and 40 Å for the parent SBA-15.

The small-angle XRD pattern of the SBA-15 and TiSBA15 exhibit three well-resolved peaks characteristic of SBA-15, namely, a very intense peak at about 1.0° ( $2\theta$ ) and two distinct weak peaks between 1.58 and 2.08 ( $2\theta$ ) ([Figure 4](#)). These XRD signals are related to the (1 0 0), (1 1 0) and (2 0 0) reflections associated with  $p6mm$  hexagonal symmetry of the pore structure. The high-intensity (1 0 0) peak reflects a  $d$ -spacing of 86.5 Å and the following peaks have  $d$  values of 51.6 Å for the (1 1 0) peak and 45.0 Å for the (2 0 0) peak, consistent with a bi-dimensional hexagonal arrangement of the pores with a unit-cell parameter  $a_0 = 100 \text{ \AA}$ . The structural parameters obtained from XRD and N<sub>2</sub> physisorption are well in line with the corresponding values measured directly from the TEM images. The above results point out a high dispersion of the grafted Ti species.

XRD patterns of TiO<sub>2</sub> Hombiteck (TiH) and Degussa (P25) (not shown) present the main diffraction peaks attributed to titania-anatase (JCPDS-ICDD File Card No. 21-1272) in  $2\theta = 25.4^\circ$  (101),  $37.9^\circ$  (004),  $48.0^\circ$  (200),  $53.8^\circ$  (105), and  $55.2^\circ$  (211).

The textural characteristics (surface area, total pore volume and pore diameter) of all the Ti-containing materials used in this work are given in [Table 1](#).





### 3.2. Catalytic performance of the catalysts.

The extraction-oxidation system consists of two liquid phases, model diesel and extraction solvent, and a solid catalyst in a three-phase system (L-L-S). When these phases are mixed, DBTs present in the diesel phase are partially extracted to the solvent phase, where oxidant reagent is predominantly present, and the oxidation reaction takes place therein producing the corresponding sulfone [4-5, 8]. As DBTs-sulfones are obtained only in the solvent phase, the process consists of extraction-reaction consecutive steps. If the liquid-liquid extraction step occurs rapidly the oxidation of the DBTs is the rate determining step of the ODS process. Otherwise the transfer of DBTs from the diesel phase to the solvent phase will impose some limitations to the rate of the global process. To demonstrate the effect of the extraction process over the global oxidation rate a comparison was made between the L-S and L-L-S phases systems. The two phase system uses the same solvent as the three phase system (acetonitrile), which contains the different DBTs used to model the sulfur compounds in diesel. In other words, the experiment with the two phase system avoids the mass transfer limitations imposed during the extraction step and will allow to estimate the intrinsic rate of the catalytic step. A comparison of the DBT and 4-MDBT sulfones yield for the L-S and L-L-S phase systems using TiH as catalyst is presented in [Figure 5](#). It can be observed that L-S system gives higher sulfone yields than the L-L-S system, indicating that the overall sulfur removal rate is affected by the mass transfer between the two liquid phases, and therefore, that a useful comparison of the activity of the various catalysts can only be made eliminating the L-L mass transfer effects. For all the other catalysts similar results were obtained. [Figure 6](#) presents the reaction results obtained during ODS of DBT using three different catalysts (TiN, TiH and P-25) in L-S and L-L-S phases systems. For all catalysts the two phase system performs better supporting the conclusions drawn from [Figure 5](#). Additionally, the experiments show clear evidence that the nature of the Ti catalyst significantly affects the





sulfone yield in both the two and three phase systems. In fact at 60 min reaction time in the two phase system TiN displays a sulfone yield 1.4 times that of TiH and 3.9 times that of P-25. It is clear that when the rate of reaction is low, as for P-25, the difference between the L-S and L-L-S systems is smaller. In contrast, for a highly active catalyst as TiN the difference is high. Therefore, to compare all the different catalysts a two phase system (L-S) should be used.

**Figure 7** shows DBT-sulfone yields in a L-S system for all catalysts during 60 min. of reaction. TiNC reaches the highest activity of the series, with 99% of DBT-sulfone production. Whereas TiSBA15, with the highest specific area (Table 1), only achieves 78% of DBT-sulfone yield, indicating that the observed differences in activity are not the result of differences in surface area. It must be considered that TiSBA15 only has 19 wt.% of TiO<sub>2</sub> whereas TiN, TiH and P25, which are titanium compounds (tritanate and TiO<sub>2</sub>-anatase) achieved 90, 62, and 23% of DBT-sulfone yield respectively. Although the Raman spectrum of TiSBA15 (not shown) presents clearly the main band of TiO<sub>2</sub>-anatase it is highly possible that on the catalyst surface exist isolated Ti species linked to Si atoms through oxygen bridges, the latter presenting lower activity than TiO<sub>2</sub> particles.

It is interesting to note that calcination of trititanate (TiN) leads to a catalyst TiNC with less surface area but higher activity. To enquire more on this difference, experiments with different DBTs were made with these two catalysts. The results are presented in **Figure 8**. For these solid catalysts the usual reactivity order [4,7]: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT is maintained and TiNC displays higher sulfone yield in all cases. Since calcination of trititanate leads to TiO<sub>2</sub>-anatase this result indicates that TiO<sub>2</sub> is the main active phase. In fact if one compares the catalysts containing only titania, TiNC, TiH and P-25, the conversion obtained is closely proportional to the surface area of the catalyst (see Table 1). **Figure 9** presents the





initial reaction rate values for all catalysts during the ODS of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT, which confirm the previous findings.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> profiles were monitored in every reaction test and clear changes in the percentage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remaining after reaction were observed (Fig. 10). The calcined titanium oxide nanotubes present the higher ODS activities, followed by the uncalcined titanium nanotubes (tritanate, TiN), which explains the low amounts of oxidant after reaction. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> titrations with commercial titanias (TiH and P25) demonstrate that hydrogen peroxide is not fully decomposed, since more than 75% of the oxidant remains in the system after reaction time, according to the lowest ODS activities observed for these catalysts. The results indicate that high activity is associated to the capability of the catalyst to decompose H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and form the appropriate Ti-peroxo intermediate that renders the reactive oxygen species for the oxidation of the sulfur compound (DBTs) to the corresponding sulfone.

Comparison of the surface area and activities of TiNC and TiN shows that TiNC with a surface area of 296 gives a conversion at 60 min of 99 % while TiN with surface area 318 only gives 90.5% conversion. This indicates that the structure of TiO<sub>2</sub> in TiNC is more active than that of tritanate for the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> towards reactive oxygen. In line with this, the two commercial titanias that have also a surface consisting mainly of TiO<sub>2</sub> present an activity, compared to TiNC, closely proportional to the surface area exposed to the reactants (see Table 1).

TiSBA15 cannot be compared in the same terms because in spite of its high surface area, not all the surface exposed to the reactants consists of Ti oxide species. Since SBA-15 is not active for the ODS reaction [8] the high activity displayed by this catalyst is due to Ti and indicates a good dispersion of the titanium species on the surface of the support. The results suggest that higher loading of well dispersed Ti on SBA-15 may render a promising catalyst with an activity close to that of TiNC.





#### 4. Conclusions

Different titanias and catalysts containing Ti have been evaluated in two (L-S) and three (L-L-S) phase systems for the ODS reaction of DBTs. The following conclusions can be extracted from the results:

- ❖ In the L-L-S three phase system mass transfer between liquid phases limits sulfur removal for the high activity catalysts. The reaction rate for the lowest activity catalyst (P25) is not limited by L-L mass transfer.
- ❖ Calcined and uncalcined Ti nanotubes are highly active catalysts for the ODS reaction.
- ❖ The activity of the TiO<sub>2</sub>-containing catalysts seems to be directly proportional to the exposed TiO<sub>2</sub> surface area.
- ❖ The formation of reactive oxygen to produce the corresponding DBT-sulfone is not exclusive of TiO<sub>2</sub> structures since trititanate nanotubes also display high activity.
- ❖ Ti-modified SBA-15 with 19 wt % of TiO<sub>2</sub> presents an intermediate activity due to the presence on the surface of TiO<sub>2</sub> particles but possibly also Ti-O-Si isolated species with different activity.

#### Acknowledgements

This work was supported by DGAPA-UNAM (IN102408 and IN102709 Projects). M. Ramos and M. Mendez acknowledge CONACyT for their scholarship. Technical assistance of I. Puente (SEM-EDX) and C. Salcedo (XRD) is gratefully acknowledged. Jorge Ramirez thanks CONACyT for sabbatical grant (2009) and DGAPA-UNAM for sabbatical grant (2010).





## References

- [1] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607.
- [2] E. Ito, J.A.R. van Veen, *Catal. Today* 116 (2006) 446.
- [3] E.W. Qian, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 51 (2008) 14.
- [4] J.M. Campos-Martin, M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.L.G. Fierro, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 879.
- [5] H. Gomez, L. Cedeño, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 3 (2005) A28.  
[www.bepress.com/ijcre/vol3/A28](http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A28).
- [6] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy Fuels* 14 (2000) 1232.
- [7] D. Wang, E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A:Gen.* 253 (2003) 91.
- [8] L. Cedeño-Caero, H. Gomez-Bernal, A. Fraustro-Cuevas, H.D. Guerra-Gomez, R. Cuevas-Garcia, *Catal. Today* 133-135 (2008) 244.
- [9] A. Chica, A. Corma, M.E. Dómine, *J. Catal.* 242 (2006) 299.
- [10] A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, *J. Catal.* 161 (1996) 11.
- [11] V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, *J. Catal.* 198 (2001) 179.
- [12] S. Otsuki, T. Nonaka, W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *J. Japan Pet. Inst.* 44 (2001) 18.
- [13] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160.
- [14] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [15] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.M. Peng, *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci.* 58 (2002) 587.
- [16] Y. Wang, G. Hu, X. Duan, H. Sun, Q. Xue, *Chem. Phys. Lett.* 365 (2002) 427.
- [17] D. Bavykin, J. Friedrich, A. Lapkin, F. Walsh, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1124.
- [18] O.Y. Gutierrez, G.A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova, *Catal. Today* 116 (2006) 485.





### Figure and Table Captions

**Table 1.** Textural properties of the catalysts.

**Figure 1.** (a) SEM image of TiN; (b) TEM image of TiN; and (c) magnified TEM image of a nanotube, where a central channel and wall details can be observed.

**Figure 2.** XRD diffractogram of TiN as-prepared and calcined in static air at different temperatures.

**Figure 3.** Nitrogen adsorption–desorption isotherms of (---) SBA-15 and (—) TiSBA15.

**Figure 4.** Small-angle XRD patterns of SBA-15 and TiSBA15.

**Figure 5.** Yield to (□) DBT-sulfone and (Δ) 4-MDBT-sulfone vs. reaction time for (—) L-S and (---) L-L-S phases systems, with TiH.

**Figure 6.** Yield to DBT-sulfone vs. reaction time for (—) L-S and (---) L-L-S phases systems, using TiN (□), TiH (Δ) or P25 (○) as catalyst.

**Figure 7.** DBT sulfone yields vs. reaction time with TiNC (X), TiN (▲), TiSBA15 (○), TiH (◇), and P25 (■).

**Figure 8.** Sulfone yields of (□) DBT, (Δ) 4-MDBT, and (○) 4,6-DMDBT vs. reaction time with TiN (---) and TiNC (—).

**Figure 9.** Initial ODS rate of (□) DBT, (—) 4-MDBT, and (■) 4,6-DMDBT sulfones.

**Figure 10.** DBT-sulfone yield vs.  $H_2O_2$  remaining after ODS reaction, with TiNC (a), TiN (b), TiSBA15 (d), TiH (e) and P25 (g) in L-S phases system. Also, with TiN (c), TiH (f) and P25 (h) in L-L-S phases system.





Table 1. Textural properties of the catalysts.

sample	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cc/g)	Average pore size (Å)
TiN	318	1.14	110
TiNC	296	1.16	118
TiSBA15	510	0.80	59
TiH	120	0.38	130
P25	53	0.25	172

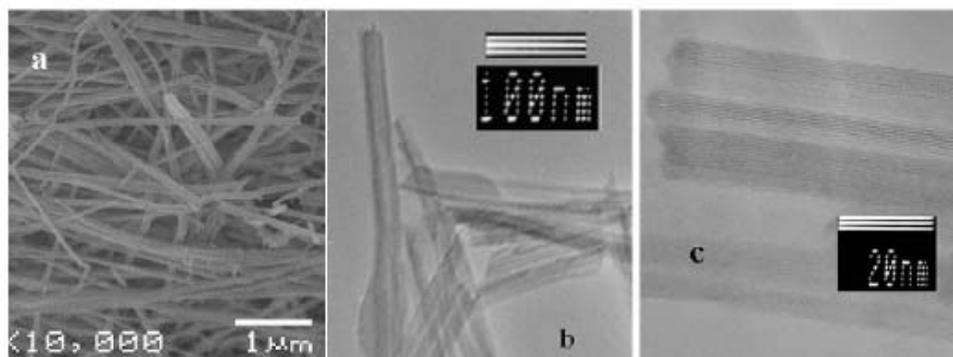


Figure 1. (a) SEM image of TiN; (b) TEM image of TiN; and (c) magnified TEM image of a nanotube, where a central channel and wall details can be observed.

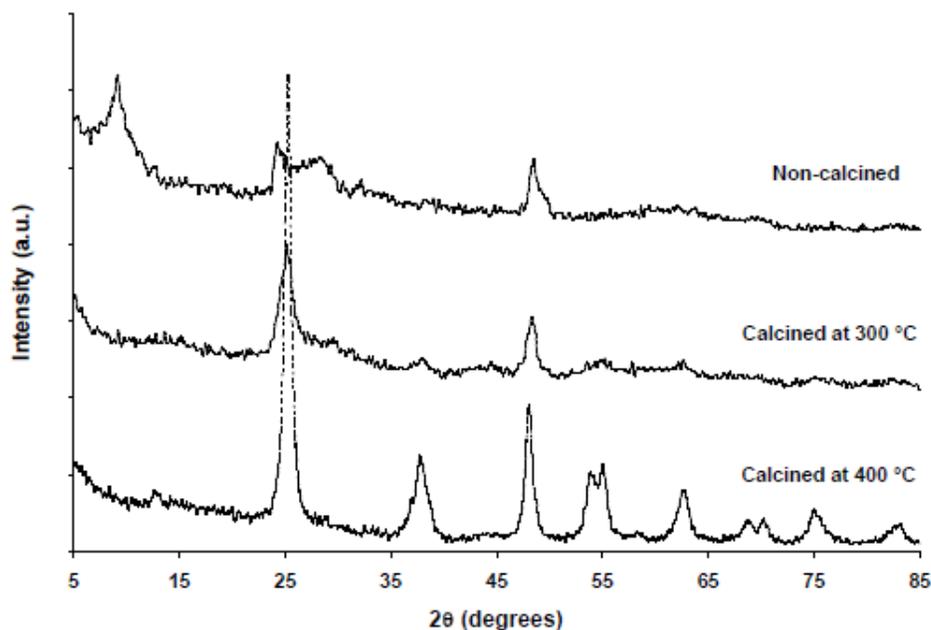


Figure 2. XRD diffractogram of TiN as-prepared and calcined in static air at different temperatures.



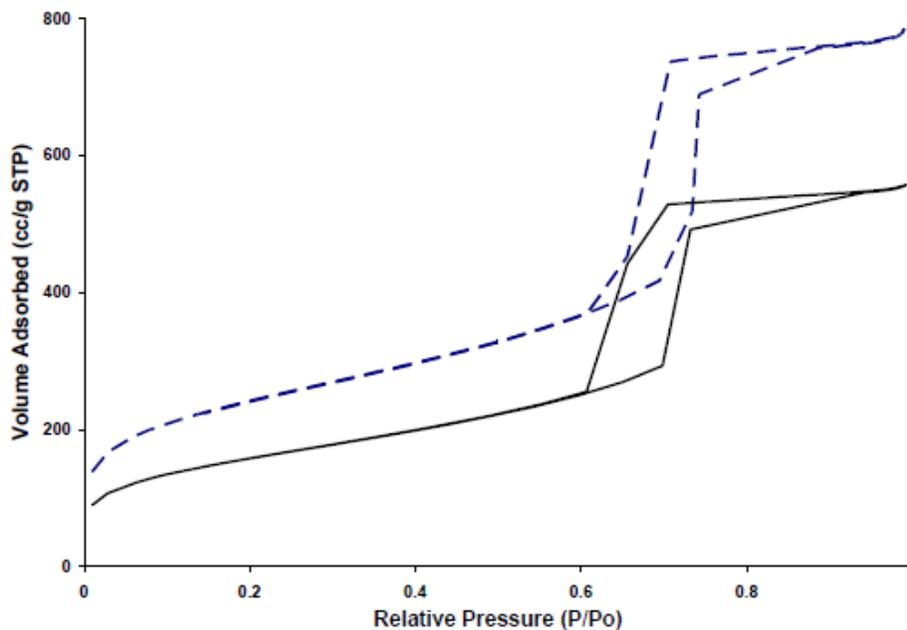


Figure 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of (---) SBA-15 and (—) TiSBA15.

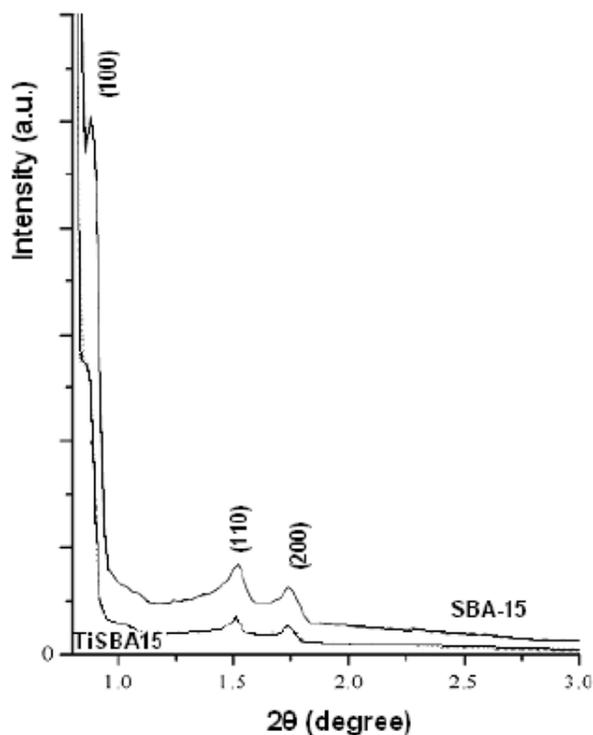


Figure 4. Small-angle XRD patterns of SBA-15 and TiSBA15.



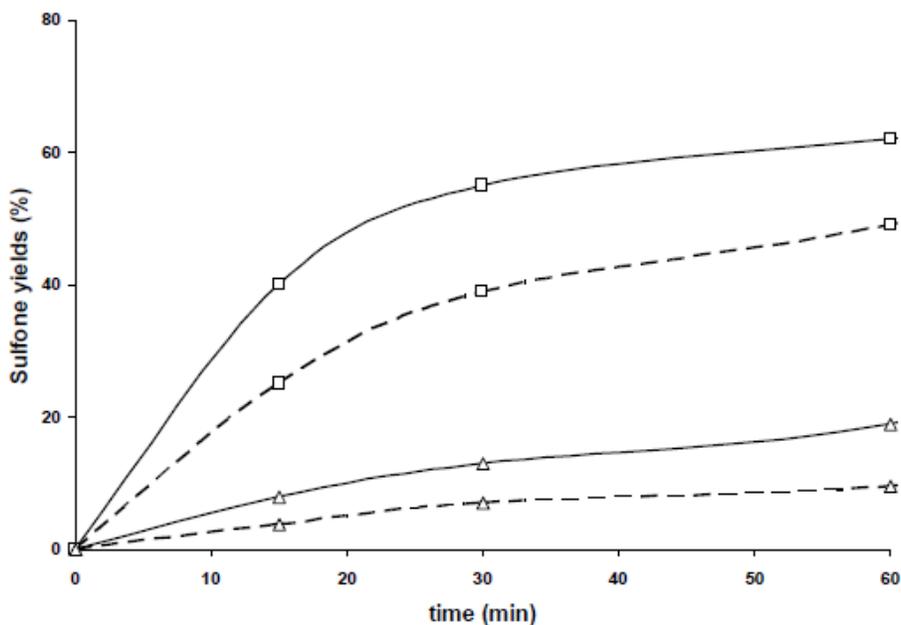


Figure 5. Yield to (□) DBT-sulfone and (Δ) 4-MDBT-sulfone vs. reaction time for (—) L-S and (---) L-L-S phases systems, with TiH.

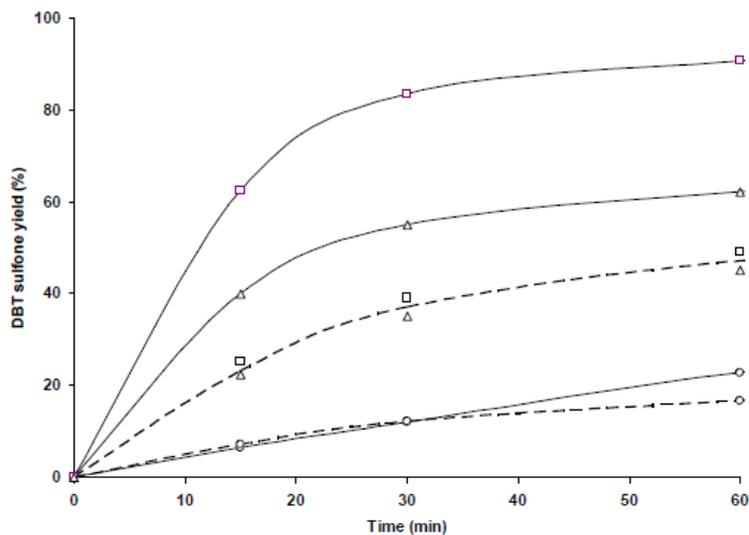


Figure 6. Yield to DBT-sulfone vs. reaction time for (—) L-S and (---) L-L-S phases systems, using TiN (□), TiH (Δ) or P25 (○) as catalyst.



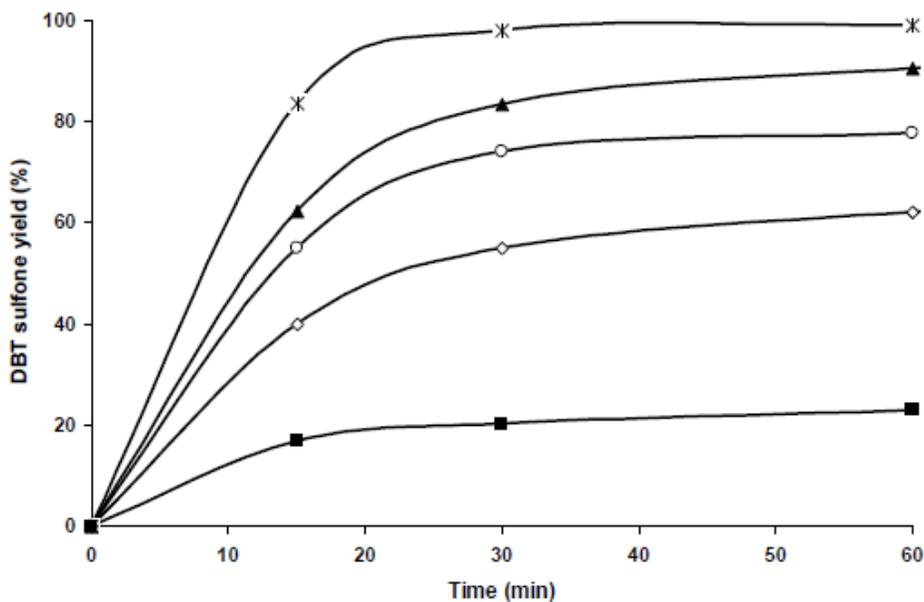


Figure 7. DBT sulfone yields vs. reaction time with TiNC (X), TiN (▲), TiSBA15 (○), TiH (◇) and P25 (■).

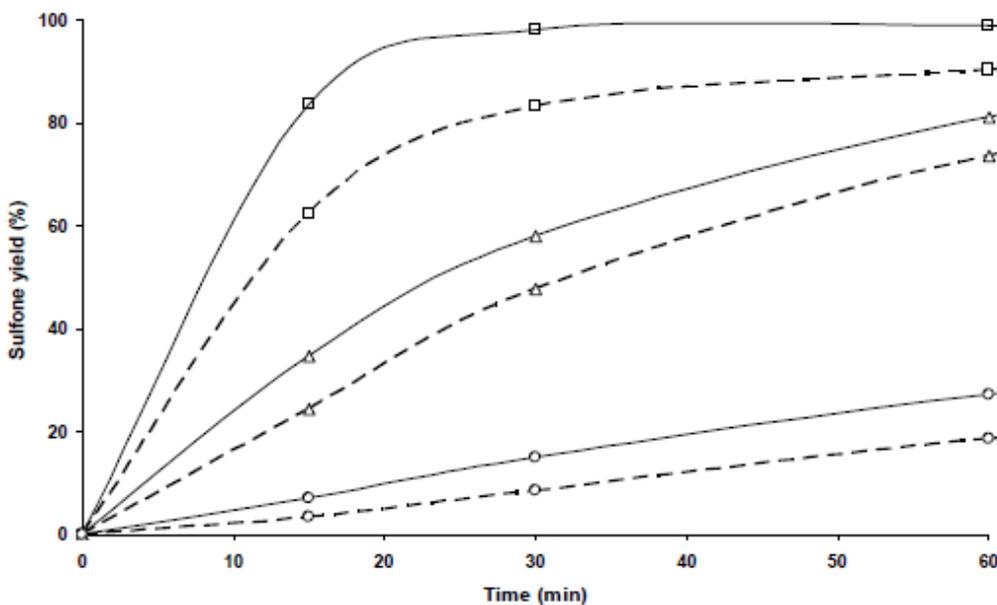


Figure 8. Sulfone yields of (□) DBT, (Δ) 4-MDBT and (○) 4,6-DMDBT vs. reaction time with TiN (---) and TiNC (—).



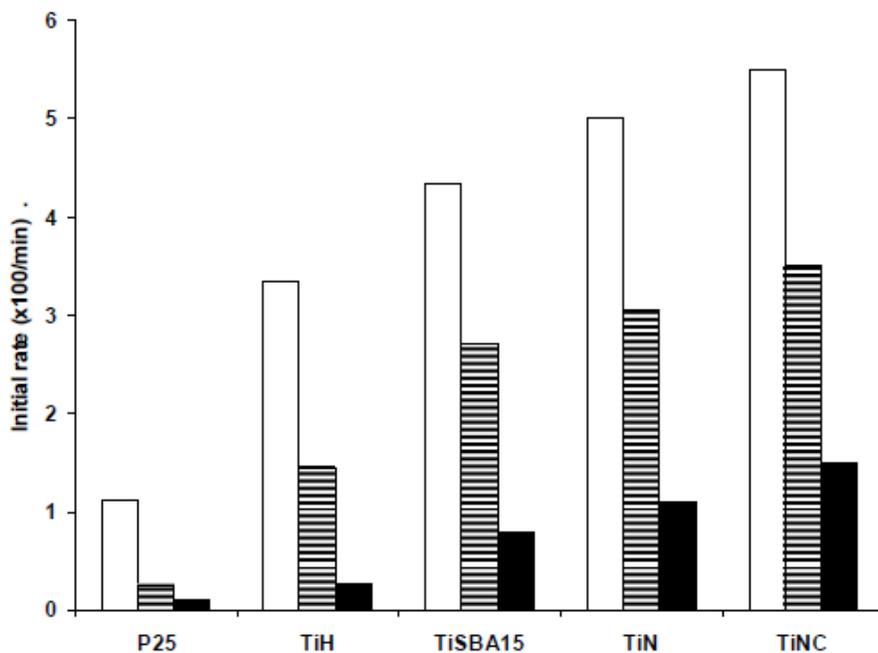


Figure 9. Initial ODS rate of (□) DBT, (▨) 4-MDBT, and (■) 4,6-DMDBT sulfones.

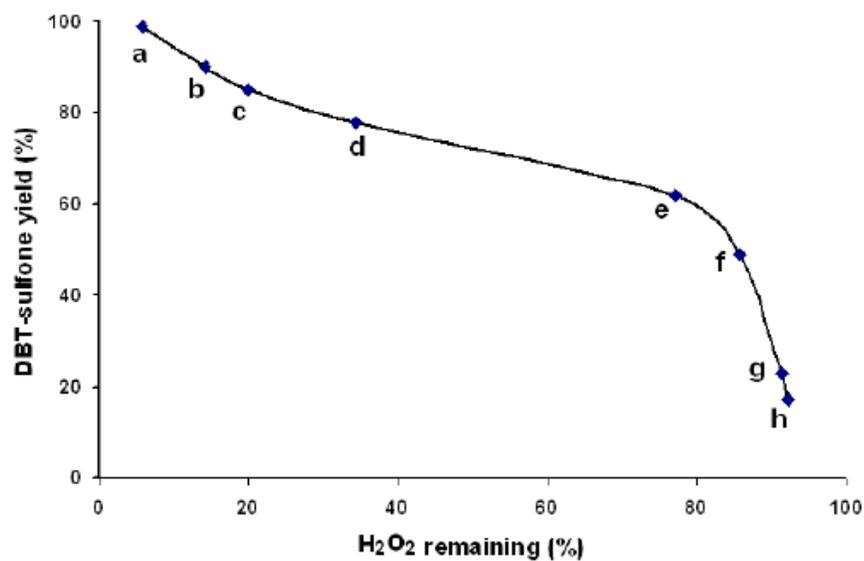


Figure 10. DBT-sulfone yield vs. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remaining after ODS reaction, with TiNC (a), TiN (b), TiSBA15 (d), TiH (e) and P25 (g) in L-S phases system. Also, with TiN (c), TiH (f) and P25 (h) in L-L-S phases system.



## APÉNDICE III

---

### **TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA**

---



## TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Esta técnica se utiliza para la determinación de especies de vanadio ( $V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$ ) presentes en los catalizadores. La metodología descrita a continuación está basada en el trabajo de Niwa y col. (1982). Partiendo de una muestra “X” sólida que contiene óxidos de vanadio, al disolver dicha muestra en ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$  1:1vol), se tendrán en la solución especies que se pueden valorar con permanganato de potasio y sulfato ferroso o sulfato ferroso amoniacal. Es importante que la disolución de la muestra X en el ácido sea garantizada. La preparación del ácido (1:1) es altamente exotérmica, se debe tener cuidado.

La tabla de potencial estándar de reducción ordenada para las especies participantes en este procedimiento presenta lo siguiente:

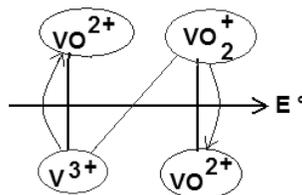
$V^{4+}$	$Fe^{3+}$	$V^{5+}$	$Mn^{7+}$	
$VO^{2+}$	$Fe^{3+}$	$VO_2^+$	$MnO_4^-$	
-0.359	0.771	1.00	1.51	→ E°
$V^{3+}$	$Fe^{2+}$	$VO^{2+}$	$Mn^{2+}$	
$V^{3+}$	$Fe^{2+}$	$V^{4+}$	$Mn^{2+}$	

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

1. Disolución de sólido “X” en ácido.
2. Titulación con permanganato de potasio para la determinación de  $V^{3+}$  y  $V^{4+}$ .
3. Titulación subsecuente de la solución anterior (después de valorarla con  $MnO_4^-$  hasta punto de equivalencia) con solución de  $Fe^{2+}$  para la determinación del vanadio total ( $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$ ).
4. Titulación directa de la solución original con solución de  $Fe^{2+}$  para la búsqueda de  $V^{5+}$ .
5. Conformación de un sistema algebraico lineal.

### 1.- Disolución de sólido X en ácido

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



Al ser disueltos los óxidos en el ácido (Solución X), la única manera en que desaparezcan las especies de  $V^{3+}$  y/o  $V^{5+}$ , es que ambas estén en concentraciones iguales y/o que la reacción sea 100% cuantitativa y de cinética rápida. Dado que la anfolización es cinéticamente lenta (ver nota), en la solución X pueden existir las tres especies. Una vez observada que el sólido X está



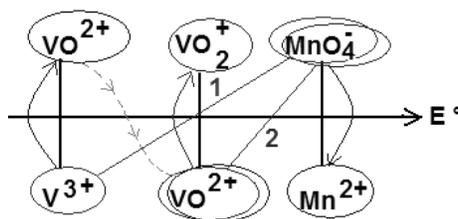


homogéneamente disuelto en la solución ácida (1:1) se deben iniciar las titulaciones, ya que conforme se deje más tiempo, se está llevando a cabo la reacción de anfolización lo que generará una diferencia de concentraciones de todas las especies ( $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$ ) en la solución X respecto a las concentraciones iniciales en el sólido X.

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

2.- Titulación (T1) con permanganato de potasio para determinar  $V^{3+}$  y  $V^{4+}$ .

En esta etapa se tienen dos reacciones, en la primera (1), el  $MnO_4^-$  oxida al  $V^{3+}$ , concluida la presencia de  $V^{3+}$  y siguiendo agregando  $MnO_4^-$  se lleva a cabo la reacción entre el  $MnO_4^-$  y  $V^{4+}$  (2). Pero éste  $V^{4+}$  no sólo es el que existía en un inicio en la solución X, también es el que se produjo por la oxidación del  $V^{3+}$  a  $V^{4+}$ .



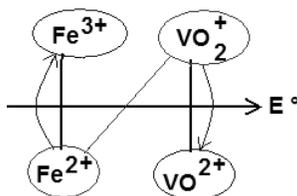
Con esto entonces podemos plantear la siguiente ecuación en el punto de equivalencia, donde entre corchetes representa la cantidad en mol de cada especie.

$$5[MnO_4^-] = 2[V^{3+}] + [V^{4+}] \dots (1) \quad \rightarrow V^{3+} \text{ y } V^{4+} \text{ se han transformado en } V^{5+}$$

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

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

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





Planteando la ecuación en el punto de equivalencia tenemos:

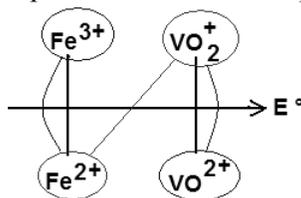
$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{V}^{3+}] + [\text{V}^{4+}] + [\text{V}^{5+}] \dots (2) \rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = [\text{V}^{5+}]_{\text{trans}} + [\text{V}^{5+}]$$

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

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

En la titulación T3 se lleva a cabo la reacción entre el  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{V}^{5+}$  que existe desde un inicio en la solución X, para llevarse a cabo es necesario titular una alícuota de la solución X directamente, no de las soluciones empleadas en T1 o T2.

El diagrama de reacción en función de potencial es el mismo que en T2:



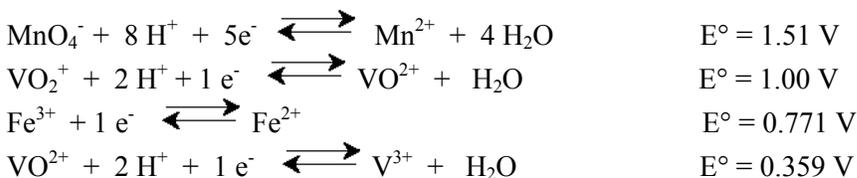
Y la ecuación que representa ésta etapa en el punto de equivalencia es:

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

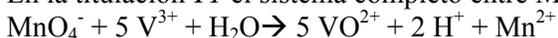
Debe quedar claro que las ecuaciones 1, 2 y 3 son igualdades en cantidad mol en el punto de equivalencia no son ecuaciones de igualdad estequiométrica

5.- Conformación de un sistema algebraico lineal.

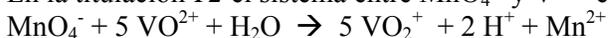
Las celdas de reducción involucradas con las especies intercambiadas son las siguientes:



En la titulación T1 el sistema completo entre  $\text{MnO}_4^-$  y  $\text{V}^{3+}$  es:



En la titulación T2 el sistema entre  $\text{MnO}_4^-$  y  $\text{V}^{4+}$  es:



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



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

$$\begin{aligned} 2[\text{V}^{3+}] + [\text{V}^{4+}] + 0 &= 5 [\text{MnO}_4^-] \\ [\text{V}^{3+}] + [\text{V}^{4+}] + [\text{V}^{5+}] &= [\text{Fe}^{2+}] \\ 0 + 0 + [\text{V}^{5+}] &= [\text{Fe}^{2+}] \end{aligned} \quad \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5(T1) \\ (T2) \\ (T3) \end{bmatrix}$$





Donde:

(T1) son los moles utilizados de  $\text{MnO}_4^-$  para un volumen promedio de permanganato gastado en la primer titulación hasta el punto de equivalencia.

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

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

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

Matrices variables:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Para } V^3 & \text{Para } V^{4+} & \text{Para } V^{5+} \\
 \begin{bmatrix} 5(T1) & 1 & 0 \\ (T2) & 1 & 1 \\ (T3) & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 2 & 5(T1) & 0 \\ 1 & (T2) & 1 \\ 0 & (T3) & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 2 & 1 & 5(T1) \\ 1 & 1 & (T2) \\ 0 & 0 & (T3) \end{bmatrix}
 \end{array}$$

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

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

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

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

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

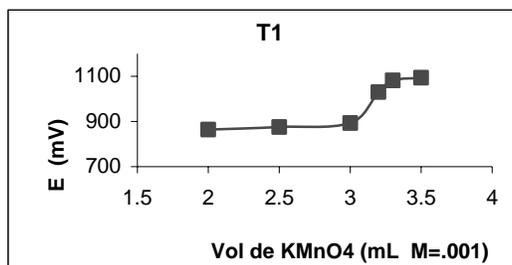
### Coloraciones

La titulación con permanganato va eliminando el color naranja, amarilla o verde hasta hacerla incolora (punto de equivalencia), si la concentración de óxidos de vanadio es muy baja desde un principio se verá incolora. Después del punto de equivalencia se pone rosada por exceso de permanganato. Se debe tener apoyo de medición potenciométrica para apreciar el salto de ~100 mV (el potencial aumenta poco a poco al aumentar concentración de permanganato, el salto de potencial experimentalmente se observó entre 900 y 1100 mV).





Grafica ejemplo:

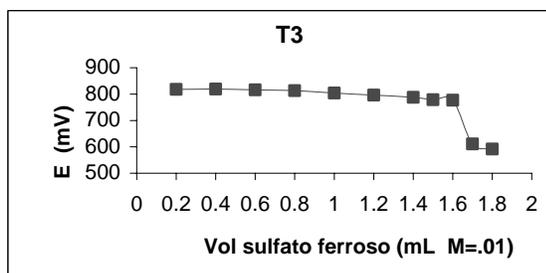
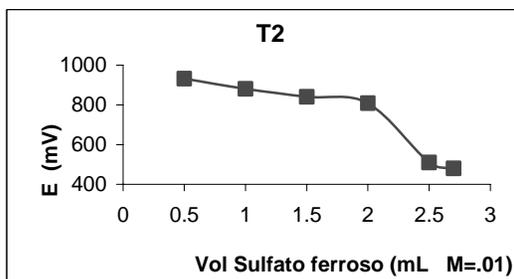


Se observa que en este caso experimental el punto de equivalencia esta aproximadamente a 3.1 mL de titulante

La segunda y tercer titulación son difíciles de apreciar visualmente por lo que las mediciones de potencial son necesarias. El potencial va descendiendo al aumentar la concentración de Fe<sup>2+</sup>, el punto de equivalencia se encuentra en el descenso de más de 100 mV (experimentalmente este escalón se observó en un rango de entre 700 y 500 mV).

La titulación T2 es la más sensible en esta metodología ya que se arranca exactamente en el punto de equivalencia de T1, de hacerse antes o después de tendrán errores. La solución del sistema algebraico presenta diferencias de hasta 5 puntos porcentuales por tan solo una diferencia de 0.1 mL en el punto de equivalencia, es la titulación a la que se le debe poner mayor cuidado.

Graficas ejemplo:



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

La concentración de los titulantes depende del grado de error que se quiera tener, así como de que la cantidad de muestra permita apreciar el punto de equivalencia, mientras más baja sea la concentración de los titulantes menor será el error. Puede hacerse una prueba inicial con KMnO<sub>4</sub> 0.01M y FeSO<sub>4</sub> 0.01M y dependiendo de la facilidad con la que se presente el punto de equivalencia modificar a concentraciones mayores o menores de titulante.





## EJEMPLO NÚMÉRICO.

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

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

Mol de  $\text{MnO}_4^-$  para un volumen promedio de  $\text{KMnO}_4$  gastado en T1 = .0112 mol

Mol de  $\text{Fe}^{2+}$  para un volumen promedio de  $\text{FeSO}_4$  gastado en T2 = .100 mol

Mol de  $\text{Fe}^{2+}$  para un volumen promedio de  $\text{FeSO}_4$  gastado en T3 = .071 mol

Obteniendo las determinantes:

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

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

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

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



## APÉNDICE IV

---

### **REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA**

---



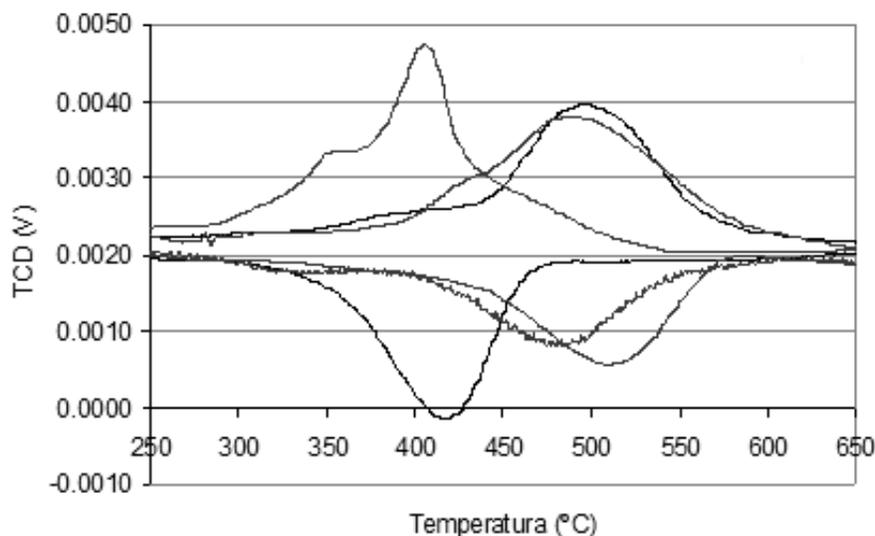
## REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

El equipo de reducción a temperatura programada construido en la UNICAT realiza además de reducciones, oxidaciones y sulfuraciones. El equipo consta de varias líneas o tubos por los cuales se hacen pasar los diferentes gases hasta llegar a un reactor en forma de “U” donde se lleva a cabo la reacción deseada.

El circuito a la altura del reactor está conectado a un detector de conductividad térmica (TCD) que mediante un software registra la variación de la conductividad térmica de los gases en función de la temperatura, de tal manera que al graficar estos datos se obtienen termogramas.

Al realizarse estas reacciones bajo una temperatura controlada capaz de ser programada, el equipo también registra la variación de la temperatura en función del tiempo, por lo que los experimentos pueden realizarse a diferentes velocidades, °C/min.

Un termograma típico de una reducción presenta uno o varios picos máximos, mientras que uno de oxidación presentará mínimos:



El área bajo la curva de dichos termogramas equivale a la reducción, oxidación o sulfuración de una especie debida a la acción del gas correspondiente,  $H_2$ , aire o  $H_2S$ . Por lo anterior, al tratar una muestra con componentes conocidos es posible mediante la relación estequiométrica correspondiente a la reacción conocer la cantidad de muestra que ha reaccionado.

Las unidades del área bajo la curva de los termogramas está en  $V/^\circ C$ , por lo que para obtener la cantidad de muestra que se ha reducido por ejemplo, es necesario utilizar un factor de reducción:  $2.888 \text{ } ^\circ C \text{ mmolH}_2 / \text{TCD}$ . Dicho factor se obtuvo a partir de la reducción de una muestra patrón de plata. Entonces al multiplicar el área bajo la curva por el factor de reducción se obtienen los milimoles de  $H_2$  utilizados para reducir la muestra y por la relación estequiométrica la cantidad del compuesto reducido.





## EJEMPLO NUMÉRICO.

Se redujo 250 mg de un catalizador de pentóxido de vanadio soportado y se desea conocer el porcentaje de pentóxido de vanadio soportado en el catalizador. Al integrar el termograma el área de reducción es de 0.1899 V/°C. Se conoce además que la reacción de reducción del pentóxido de vanadio con hidrógeno es la siguiente:

*Solución:*

- primero se debe convertir el área de reducción a milimoles de H<sub>2</sub>:  
 $0.1899 \text{ V/}^\circ\text{C} * 2.888 \text{ }^\circ\text{C mmolH}_2/\text{V} = 0.5484 \text{ mmol H}_2$
- por la estequiometría de la reacción, se conocen los milimoles de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:  
 $0.5484 \text{ mmol H}_2 / 2 = 0.2742 \text{ mmol V}_2\text{O}_5$
- con el peso molecular del pentóxido de vanadio se obtienen los miligramos:  
 $0.2742 \text{ mmol V}_2\text{O}_5 * 181.882 \text{ mg/mmol} = 49.87 \text{ mg V}_2\text{O}_5$
- se conoce la cantidad total de muestra reducida, por lo que se relaciona esta cantidad con la del pentóxido de vanadio:  
 $49.87 \text{ mg V}_2\text{O}_5 * 100 / 250 \text{ mg totales} = 19.95\%$

Este catalizador tiene pentóxido de vanadio soportado al 20% en peso.

