



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y ACTIVIDAD DE CATALIZADORES  
DE  $V_2O_5/ZrO_2$  PARA ODS.

T E S I S

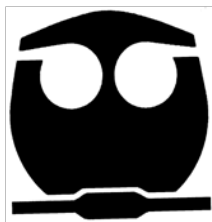
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

**I.Q. LORENZO FABIAN MIJANGOS**



TUTOR:

**Dr. LUIS CEDEÑO CAERO**

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Rafael Herrera Najera  
Secretario: Dr. Rodolfo Zanella Specia  
Vocal: Dra. Julia Aguilar Pliego  
1er. Suplente: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre  
2do. Suplente: Dr. Luis Cedeño Caero

Lugar donde se realizó la tesis:

Unidad de investigación en catálisis, UNICAT.

Facultad de Química, UNAM.

Ciudad Universitaria, México, D.F.

**TUTOR DE TESIS:**

**Dr. Luis Cedeño Caero**

---

**FIRMA**

## **DEDICADA**

A Dios por brindarme la oportunidad de existir y tener una familia con mucho amor.

A mis padres María Elena y Lorenzo por creer en todas mis metas y ayudarme a lograrlas con el amor ciego que los caracteriza.

A mis hermanos, Marisela, Florentino, Ángel y muy especial a Wenceslao por todo su cariño y apoyo para alcanzar mis sueños.

A Lety por su cariño, comprensión y formar parte de sueño.

A la familia Mijangos Cruz por el amor de hijo que he tenido.

A mis maestros y amigos, por su paciencia en mi formación profesional y personal.

A ti..., por los buenos momentos vividos contigo, también te dedico este esfuerzo.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Luis Cedeño Caero por sus orientaciones, apoyo ante cualquier situación y una muy buena estancia de trabajo.

Al H. jurado integrado por el Dr. Rafael Herrera, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, la Dra. Julia Aguilar Pliego y la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, por las revisiones, sugerencias y comentarios para el mejoramiento del presente trabajo.

Quiero expresar mis agradecimientos al proyecto DGAPA IN102408 por el financiamiento para la realización de esta investigación.

Así mismo agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca brindada durante mis estudios de maestría con registro de CVU 268594 y número de becario 290541.

Finalmente expreso mi profundo agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de ella, formándome profesional y humanamente.

Por esto y muchas cosas más... Gracias.



## Índice

## Página

### Capítulo 1

1. Introducción	3
1.1 Problema de la contaminación atmosférica	4
1.2 ¿Por qué desulfurar?	4
1.3 Aspectos económicos	6

### Capítulo 2

2. Generalidades	10
2.1 Importancia del petróleo	10
2.2 Fuentes de producción de diesel	13
2.3 Tendencias de las especificaciones de azufre en el diesel	14
2.4 Hidrodesulfuración (HDS)	15
2.5 Tecnologías alternativas de desulfuración	17
2.5.1 Desulfuración por alquilación	17
2.5.2 Biodesulfuración	18
2.5.3 Desulfuración por extracción.	18
2.5.4 Desulfuración por adsorción	20
2.5.5 Desulfuración por destilación catalítica	21
2.5.6 Desulfuración por precipitación	22
2.5.7 Desulfuración oxidativa	23
2.6 Catalizadores para ODS	25
2.7 Objetivos	26
2.7.1 Objetivos particulares	26

### Capítulo 3

3. Desarrollo experimental	28
3.1 Materiales y reactivos	28
3.2 Pruebas de actividad catalítica	29



3.3	Métodos de preparación de catalizadores	30
3.3.1	Impregnación por volumen en exceso	31
3.3.2	Método de sol-gel	31
3.3.2.1	Síntesis del soporte	31
3.4	Caracterización de catalizadores	34
3.4.1	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	34
3.4.2	Fisisorción de N <sub>2</sub>	34
3.4.3	Difracción de Rayos X (DRX)	36
3.4.4	Reducción a Temperatura Programada (TPR)	37
3.4.5	Espectroscopia Raman	38
<b>Capítulo 4</b>		
4.1	Resultados y Discusión	40
4.2	Caracterización de catalizadores	41
4.2.1	Difracción de rayos X (DRX)	41
4.2.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	45
4.2.3	Fisisorción de N <sub>2</sub>	46
4.2.4	Espectroscopia Raman	47
4.2.5	Actividad catalítica	49
4.2.6	Reducción a Temperatura Programada	58
4.2.7	Determinación de contenido de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por Yodometría	63
<b>Conclusiones</b>		68
<b>Referencias bibliográficas</b>		70
<b>Anexo A. Yodometría</b>		73
<b>Anexo B. Publicación en Ind. Eng. Chem. Res.</b>		75



## 1. Introducción

El petróleo es el recurso natural no renovable al cual se debe el desarrollo tecnológico de los últimos dos siglos. A pesar de su importancia, la definición de petróleo es sencilla: nombre genérico que se le da a una mezcla de hidrocarburos con proporciones minoritarias de otros compuestos. La apariencia, composición exacta y propiedades fisicoquímicas del petróleo dependen del sitio del cual es extraído. Así, la proporción de hidrocarburos en la mezcla puede ser desde 97 % en los petróleos ligeros hasta 50 % en los petróleos más pesados.

Estos hidrocarburos son en su mayor parte parafinas, cicloalcanos, olefinas y varios tipos de hidrocarburos aromáticos. También están presentes otros compuestos que pueden contener heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre o metales como hierro, níquel, cobre y vanadio.

Los componentes del petróleo son separados por grupos en función de su punto de ebullición por medio de destilación fraccionada. Los principales grupos de compuestos ó fracciones del petróleo en función del número de átomos de carbono por molécula son: gas no condensable ( $C_1-C_2$ ), gas licuado ( $C_3-C_4$ ), gasolina ( $C_5-C_9$ ), keroseno ( $C_{10}-C_{14}$ ), gasóleo ( $C_{15}-C_{23}$ ), lubricantes y ceras ( $C_{20}-C_{35}$ ), combustóleo pesado ( $C_{25}-C_{39}$ ) y asfaltos ( $>C_{39}$ ). Las primeras cinco fracciones (representa más del 80 % volumen del petróleo) son usadas como combustibles.

La composición elemental del petróleo es típicamente: carbón (83-87 % peso), hidrógeno (10-14 % peso), nitrógeno (0.1-2 % peso), oxígeno (0.1-1.5 % peso), azufre (0.5-6 % peso) y metales (<1000 ppm).

Tanto el contenido de azufre como el tipo de compuestos varían mucho dependiendo del tipo y procedencia del crudo. Conforme la densidad del petróleo crudo se incrementa, los niveles de azufre y la dificultad para removerlo también aumentan. Las refinerías están construidas para procesar ya sea un petróleo dulce, con bajo contenido de azufre, o bien petróleo amargo, con mayor contenido de azufre.





La reducción de azufre en los combustibles es una materia de amplio interés, no sólo por las regulaciones ambientales, sino también porque los combustibles de ultra bajo azufre son claves para las celdas de combustible. Los niveles de azufre presentes en el diesel y la gasolina son altos para reducir la actividad y el tiempo de vida de los catalizadores de proceso [Chica y col., 2006].

## 1.1 Problema de la contaminación atmosférica

La contaminación ambiental es en la actualidad una de las grandes problemáticas y preocupaciones de la sociedad. La degradación de la atmósfera está asociada principalmente a cuatro contaminantes: el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), el ozono y los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ). Los dos últimos contaminantes son considerados como peligrosos: por ejemplo, los  $\text{SO}_x$  son causantes de la lluvia ácida. En particular, los compuestos organoazufrados son indeseables en los combustibles líquidos, ya que su presencia está asociada con la corrosión de equipos, así como el envenenamiento de catalizadores que son utilizados en la conversión catalítica de gases de efluente. Las emisiones de azufre a la atmósfera contribuyen a la generación de lluvia ácida, ozono y smog.

La gasolina, el diesel y el combustible empleado en la industria abarcan del 75 al 85% del total de los productos de las refinerías [Babich y col., 2003]. Por lo cual, el uso indiscriminado de combustibles fósiles como fuente de energía, trae como consecuencia que los contaminantes antes mencionados lleguen a la atmósfera. Por lo tanto, la problemática debe ser resuelta en las etapas de refinación y tratamiento de los diferentes cortes del petróleo.

## 1.2 ¿Por qué desulfurar?

La contaminación del aire es un serio problema en muchos países del mundo, siendo el sector de transporte la principal causa en la mayoría de las ciudades, con el consiguiente efecto en la salud humana. En este sentido, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que la contaminación del aire urbano es responsable de cerca de 800,000 muertes prematuras al año



en todo el mundo, ocurriendo principalmente en países en desarrollo y de transición [Walsh, 2006].

Reducir el contenido de azufre en los combustibles permite disminuir las emisiones de compuestos contaminantes como dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y sulfatos. Mientras menor sea el contenido de azufre, el beneficio aumenta hasta una disminución importante de las emisiones totales. Es imposible limpiar el aire, o en particular reducir la contaminación del aire generada por el sector transporte, sin eliminar el azufre de los combustibles. El azufre es por sí mismo un contaminante y tiene consecuencias sobre todas las tecnologías de catalizadores para motores diesel y a gasolina, y evita la aplicación de tecnologías más avanzadas para el control de la contaminación. Ninguna estrategia de reducción significativa de la contaminación del aire puede dar resultado sin reducir el azufre de los combustibles a niveles cercanos a cero [Blumberg y col., 2003].

Los combustibles con azufre de aproximadamente 150 ppm permiten que las emisiones a la atmósfera de los vehículos sean menores. Combustibles de bajo azufre (aproximadamente 50 ppm) permiten tecnologías avanzadas para filtrar partículas y mejorar el control de  $\text{NO}_x$ . Por último, los combustibles de ultra bajo azufre (aproximadamente 10 ppm) permiten grandes avances en el diseño de vehículos más eficientes y tecnología avanzada para el control de emisiones [Blumberg y col., 2003].

Desde el punto de vista de refinación, ocurre lo mismo en cuanto a que el azufre es un contaminante para ciertos catalizadores de procesos posteriores en el tren de refinación. Recientemente esta industria ha logrado progresar en el desarrollo de catalizadores más activos (y específicos) y procesos más económicos para remover el azufre en los diferentes cortes de petróleo. Al mismo tiempo, las refinerías a lo largo del mundo han demostrado que los combustibles de bajo azufre pueden ser producidos a costos razonables mediante las tecnologías actualmente disponibles y probadas. Por ejemplo las refinerías de California están produciendo gasolina que contiene 20 ppm de azufre en promedio (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos EPA 1999), a pesar del alto contenido de azufre del petróleo crudo proveniente de California y Alaska que usan como materia prima (hasta con 11,000



ppm). De igual forma, debido a regulaciones e incentivos, en Suecia el diesel con 10 ppm de azufre ha estado disponible comercialmente desde hace varios años.

### 1.3 Aspectos económicos

Conforme se incrementa la demanda global de combustibles de bajo azufre, aparecen nuevas tecnologías que prometen bajar substancialmente el costo de la desulfuración. Los costos para alcanzar niveles de bajo y ultra bajo azufre dependen del contenido de azufre deseado.

La tecnología necesaria para reducir el azufre a niveles ultra bajos se utiliza actualmente en muchos lugares en todo el mundo. Los costos actuales son razonables y la industria de refinación continúa desarrollando catalizadores más activos y nuevos procesos para la remoción del azufre y reducir aún más los costos. Aunque los beneficios de la reducción de azufre rebasan con mucho los costos, la inversión requerida en refinación sigue siendo significativa. La EPA, 1999 encontró que los beneficios ambientales y en la salud humana asociados a la reducción de azufre fueron diez veces más elevados que los costos (este estudio consideró normas de emisión más estrictas para combustibles de bajo azufre). Más aún: un estudio europeo [Birch y col., 2000] demostró que los combustibles de ultra bajo azufre reducen significativamente los costos totales, incidiendo directamente en un mayor rendimiento del combustible.

En México actualmente la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 restringe el contenido de azufre en el diesel menor a 15 ppm a partir del 2009. Esto representa un gran reto, porque el contenido de azufre en los combustibles está siendo cada vez más alto, debido a que este contenido en el petróleo crudo va en aumento por características de las reservas del mismo (crudo Maya y Ku Maloob Zaap), con alto contenido de compuestos contaminantes de azufre, nitrógeno y metales como: níquel y vanadio; lo cual es la principal causa de su difícil procesamiento y aprovechamiento.

La Tabla 1, presenta las características de las reservas de petróleo en México. La Figura 1 muestra las normativas aplicadas en México, respecto al contenido de azufre en gasolina y



diesel. En esta se observa cómo las regulaciones plantean una reducción gradual hasta llegar a combustibles de bajo azufre a partir del 2008.

**Tabla 1.** Características de las reservas de petróleo

Características	Olmeca	Istmo	Maya	Ku-Maloob-Zaap
Gravedad API	38	33	22	12
$\mu_{25} \text{ } ^\circ\text{C}$ [cSt]	4	9	155	20
Azufre [ppm]	9,800	14,300	36,000	50,100
Nitrógeno [ppm]	700	1,500	3,000	-
Níquel [ppm]	0.7	9	56	88
Vanadio [ppm]	5	44	271	412

GASOLINA PEMEX PREMIUM	500 ppm Máx.									
	250/300 ppm <sup>(1)</sup>			30/80 ppm <sup>(2)</sup>						
GASOLINA PEMEX MAGNA (ZMVM)	500 ppm Máx.									
								30/80 ppm <sup>(3)</sup>		
GASOLINA PEMEX MAGNA (RP)	1000 ppm Máx.			300/500 ppm <sup>(4)</sup>				30/80 ppm <sup>(3)</sup>		
	500 ppm Máx.				300 ppm Máx <sup>(2)</sup>			15 ppm Máx. <sup>(3)</sup>		
AÑO	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	

Notas:

- (1) Vigente a partir de Enero de 2004
- (2) Vigente a partir de Enero de 2006
- (3) Vigente a partir de Septiembre de 2008
- (4) Vigente a partir de Enero de 2005

**Figura 1.** Normatividad respecto al contenido promedio/máximo de Azufre (ppm) para los combustibles en México, propuesto en el proyecto de norma NOM-086-SEMARNAT-2003. Norma actualmente vigente: NOM-086- SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. **ZMVM:** Zona metropolitana del valle de México. **RP:** Resto del país [Sierra, 2008].



En la actualidad el proceso más utilizado para disminuir el contenido de azufre en los combustibles es la hidrodesulfuración (HDS), pero es requerida una mayor actividad de los catalizadores, aumento en los tiempos de residencia y condiciones más severas de operación [Whitehurst y col., 1998; Parkinson, 2001], para lograr el objetivo. Otro factor importante es la necesidad de hidrógeno de alta pureza, lo cual encarecería el costo de producción.

En varias investigaciones [Kabe y col., 1992; May col., 1994; Gates y col., 1997] se ha demostrado que los compuestos organoazufrados, que permanecen en el diesel con niveles de azufre menores a 500 ppm, son los dibenzotiofénicos substituidos en las posiciones 4 y 6. Su orden de reactividad en HDS es: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT [Song, 2003]. Por consiguiente, para reducir el contenido de azufre a 15 ppm, mediante HDS convencional, uno de los cambios en este proceso sería incrementar la presión y temperatura, además de requerir de catalizadores más activos.

Otros procesos han sido estudiados con el fin de eliminar estos compuestos [Song, 2003]. Entre estas opciones, la desulfuración oxidativa (ODS) es una alternativa atractiva a los procesos HDS [Hulea y col., 2001]. La ODS tiene una importante ventaja sobre la HDS, ya que los compuestos de azufre que son los más difíciles de eliminar por HDS son los más reactivos en ODS [Otsuki y col., 2000].

En comparación con la HDS convencional, la ODS tiene varias ventajas, tales como condiciones no severas de operación (presión atmosférica y temperatura inferior a 80 °C), alta selectividad, ausencia de hidrógeno y el potencial para la desulfuración de impedimentos estéricos como alquil dibenzotiofenos.

Este proceso consiste esencialmente en convertir por oxidación los compuestos organoazufrados (alquil dibenzotiofeno) a sus correspondientes sulfonas, las cuales tienen propiedades fisicoquímicas considerablemente diferentes a las de sus precursores. Las sulfonas son solubles en compuestos polares que se pueden remover fácilmente por operaciones de separación convencionales como: adsorción, extracción, destilación [Ishihara y col., 2005; Murata y col., 2004; Otsuki y col., 2000; Te y col., 2001].



## INTRODUCCIÓN

---



La ODS puede ser aplicada como parte de la estrategia en la reconfiguración de unidades HDS, en la construcción de nuevas unidades HDS o como un medio para reducir los costos de operación en unidades que han sido reconfiguradas [Gosling, 2004].



## 2. Generalidades

Dentro de este capítulo se plantea la problemática y antecedentes que justifican el presente trabajo. En esta sección se incluye una revisión bibliográfica sobre la importancia del estudio de los procesos en la eliminación del azufre de las corrientes de proceso, los métodos convencionales para llevarlo a cabo y las nuevas alternativas como la desulfuración oxidativa. Finalmente se presentan los objetivos de esta tesis.

### 2.1 Importancia del petróleo

A lo largo de la historia reciente, el petróleo se ha convertido en un elemento fundamental en el desarrollo de la sociedad actual. Su importancia no se restringe a un concepto meramente económico sino que impacta en otros ámbitos como el social, político y ambiental.

México es el sexto productor de crudo a nivel mundial y la relevancia de este recurso en nuestro país, es porque en él se basa la seguridad energética y, con su aportación a la economía nacional, es un importante motor del desarrollo económico. Es difícil pensar en el México moderno sin relacionar su historia con aquella del petróleo. Sin embargo, es también necesario pensar en el futuro para poder vislumbrar los requerimientos de esta industria para que México satisfaga las necesidades internas del país, se mantengan niveles adecuados en la relación reserva-producción, mitigue los impactos ambientales y sigamos siendo uno de los principales actores en el entorno mundial de la industria del petróleo.

Durante el 2006, el petróleo aportó 35.7% de la energía primaria consumida en el mundo, ubicándolo como el mayor proveedor por encima de otras fuentes como el gas natural, el carbón o la energía nuclear. A finales del mismo año, las reservas probadas totales a nivel mundial ascendieron a 1,208 miles de millones de barriles. De éstas 74.9% se encuentran en los países de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), 6.6% en los países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) incluyendo a México, 10.6% en los países de la ex Unión Soviética y 7.9% en el resto del mundo. Por su volumen de reservas, México se ubica en el lugar 17 a nivel mundial y quinto en América después de Venezuela, Estados Unidos (USA), Canadá y Brasil.



El papel del petróleo como principal fuente de energía primaria en el mundo, junto con los tres factores cruciales que conlleva el uso de este energético (disponibilidad de reservas, precio e impacto ambiental), señalan la importancia de analizar el entorno internacional de este recurso no renovable.

La demanda de energía y los requerimientos energéticos de un país o región están determinados por las siguientes variables: crecimiento económico, crecimiento poblacional, intensidad energética y precios de los combustibles. Para cada requerimiento energético existirán uno o varios tipos de energía primaria que puedan cumplir con la necesidad, de manera costo-efectiva, ya sea leña, energías renovables, carbón, nuclear, gas natural o algún derivado del petróleo, a la vez que existirán diversas tecnologías asociadas para su aprovechamiento. Esto determinará la cantidad y forma de energía que será demandada, así como el proceso de toma de decisiones sobre políticas públicas, tecnologías y tipo de energía a utilizar.

En este sentido, el petróleo compite con otros tipos de fuentes de energía en cada uno de los sectores, siendo el sector de generación eléctrica donde ha existido mayor diversificación, por ejemplo, la sustitución de combustóleo, diesel y carbón por gas natural, o todos estos combustibles por energía nuclear; mientras que en el sector transporte el crudo sigue siendo preponderante.

Se prevé que la demanda mundial de energía siga creciendo hacia el 2030 y que los combustibles fósiles continuarán teniendo un papel preponderante, cubriendo más del 93% de las necesidades energéticas hacia el 2030, como se observa en la Tabla 2. En ese año, se contempla que el petróleo permanezca como el principal aporte de energía primaria, aunque su participación disminuirá como consecuencia de un incremento mayor en la demanda de gas natural y de carbón. Se estima que, para 2010, el petróleo aporte 38.4% del total de energía primaria consumida en el mundo, 37.5% en 2020 y 36.5% en 2030 [World Oil Outlook, OPEP 2007].

El sector transporte se mantendrá como el principal consumidor de petróleo crudo hacia el futuro, pasando de 38.6 mmbd demandados en 2005 a 56.4 mmbd en 2030, es decir casi la





mitad del aumento esperado en la demanda de crudo proviene de este sector. Otro segmento que incrementará su demanda será el industrial, que se espera aumente su demanda en 6.7 mmbd respecto a los 21.7 mmbd que este sector consumió en 2005.

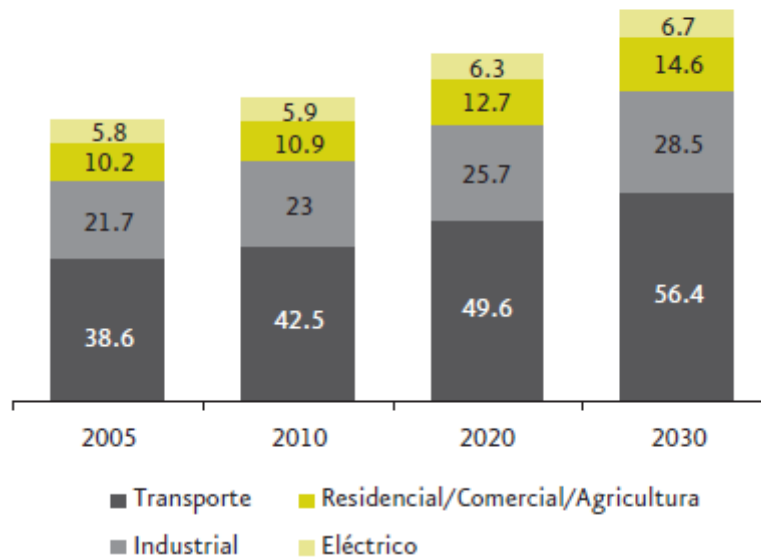
**Tabla 2.** Demanda de petróleo por región (mmbd), 2005-2030

<b>Región</b>	<b>2005</b>	<b>2010</b>	<b>2015</b>	<b>2020</b>	<b>2025</b>	<b>2030</b>
Total mundial	83.3	89.7	96.5	103.5	110.4	117.6
Norteamérica	25.5	26.1	26.9	27.7	28.4	29.0
Europa Occidental	15.5	15.6	15.8	15.9	15.9	15.8
OCDE Pacífico	49.6	50.3	51.3	52.2	52.9	53.4
América Latina	4.6	5.0	5.5	5.9	6.4	6.8
Medio Oriente y África	3.0	3.4	4.0	4.6	5.2	5.9
Sur de Asia	3.1	3.9	5.0	6.1	7.3	8.6
Sureste de Asia	4.4	5.2	6.1	7.1	8.0	9.0
China	6.5	8.7	10.4	12.3	14.3	16.4
OPEP	7.4	8.2	9.1	9.9	10.8	11.7
Países en vías de desarrollo	29.0	34.5	40.0	45.9	52.0	58.5
Ex Unión Soviética	3.8	4.0	4.2	4.3	4.5	4.6

*World Oil Outlook, OPEP 2007.*

El sector residencial, comercial y agricultura pasará de 10.2 mmbd consumidos en 2005 a 14.6 mmbd hacia 2030, mientras que el sector eléctrico presentará el menor incremento como consecuencia de la sustitución de combustibles derivados del petróleo por otros menos contaminantes como el gas natural. Como se muestra en la Figura 2.1.

Se prevé que los miembros de la OPEP, con sus amplias reservas y bajos costos relativos de producción, puedan compensar los incrementos que se den en la demanda. Este aumento requerirá una nueva producción mundial por más de 34.3 mmbd con relación a la producción de petróleo en 2005. Se espera que los productores de la OPEP sean la principal fuente de los incrementos que se requieren en la oferta mundial de petróleo elevando su producción en 23.9 mmbd para el periodo (crudo más líquidos del gas natural y petróleo no convencional). Este volumen implica que, para el 2030, la OPEP contribuirá con 50.3% de la oferta total de crudo.



**Fig.2.1** Demanda de petróleo por sector (mmbd), 2005-2030

*Fuente: World Oil Outlook, OPEP 2007.*

## 2.2 Fuentes de producción de diesel

El diesel es un hidrocarburo constituido por moléculas de 15 a 18 átomos de carbono con un rango de temperatura de ebullición de 250 – 375 °C. El *pool* del diesel está integrado por las corrientes de proceso derivadas de la destilación atmosférica del petróleo crudo, del aceite cíclico ligero procedente de las unidades FCC, del diesel de hidrocrqueo y de las coquisadoras. El diesel de FCC y decoquisado contienen arriba del 2.5 % en peso de azufre, un bajo índice de cetano (20), elevada densidad y alto contenido de aromáticos y poliaromáticos (80-90%).

La calidad del diesel se determina por medio del índice de cetano, que es la medida de la calidad de ignición y capacidad antidetonante del diesel. Éste es indicativo del grado de eficiencia de la combustión en el motor, de forma tal que se produzca la máxima cantidad de energía aprovechable. Otro parámetro importante es el contenido de azufre, su efecto se manifiesta en el desgaste de la máquina y la contaminación atmosférica ya mencionada. En un futuro se prevé el procesamiento de crudos más pesados, lo cual implica una mayor concentración y complejidad de las moléculas de azufre. Por su alto contenido de azufre,



distribuido en moléculas consideradas como refractarias, el diesel para ser desulfurado, requiere de condiciones severas de temperatura y presión, y además, de catalizadores más activos.

### **2.3 Tendencias de las especificaciones de azufre en el diesel**

Debido a la problemática ocasionada por las emisiones de los contaminantes antes mencionados, las normas ambientales que regulan las emisiones de estos gases son cada vez más estrictas.

En el ámbito internacional se plantea la posibilidad de restringir al máximo las emisiones, por ejemplo, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EUA, en diciembre del año 2000, discutió y revisó los requerimientos para el contenido de azufre en diesel, proponiendo un contenido menor a 15 ppm para junio del año 2006 [Song, 2003]. Similares requerimientos se implementaron en Canadá (10 ppm en el 2006), así como en el Unión Europea y otros países alrededor del mundo [Babich y col., 2003]. El gobierno de Alemania ha ordenado una reducción a menos de 10 ppm, dando incentivos fiscales para promover la inversión en los proyectos de mejora del diesel.

En nuestro país, desde 1986, PEMEX-Refinación ha venido trabajando en mejorar la calidad del diesel, reduciendo gradualmente los niveles de azufre, hasta llegar en la actualidad a un contenido máximo de 500 ppm para el diesel desulfurado. En el 2003 se planteó la modificación de la norma NOM-086- ECOL-1994, donde se estableció que el diesel contenga un máximo de 300 ppm de S en el 2006 y de 15 ppm para el 2008 [NOM-086, 2003]. Actualmente el contenido de azufre en diesel es de 15 ppm en la región fronteriza, 300 ppm en zonas urbanas y 500 pmm en el resto del país.

Como consecuencia de dichas propuestas, las refinerías están abocando sus esfuerzos en cambiar las configuraciones en sus procesos de hidrodesulfuración (HDS), algunas de las mejoras que se proponen son: incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrógeno más puro, operar a una mayor temperatura y presión, mejorar la distribución de flujos y el perfil térmico en el reactor mediante internos de nueva tecnología. Sin embargo, el



costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé que sean muy elevados [Levy y col., 2001]. Por lo antes mencionado, es necesario investigar tecnologías alternas que permitan la obtención de diesel con menos de 15 ppm de S, minimizando tanto los costos de operación como la inversión.

Entre los nuevos procesos que se han propuesto, resalta la desulfuración oxidativa (ODS), este proceso ha sido de interés para dar solución a la necesidad de producir combustibles libres de azufre [Babich y col., 2003].

El proceso ODS consiste esencialmente en convertir por oxidación los compuestos organoazufrados del tipo dibenzotiofenicos y alquil sustituidos en la posición 4 y 6 a sus correspondientes sulfonas, las cuales son moléculas con propiedades químicas y físicas diferentes a las moléculas del combustible, por lo tanto, son fáciles de remover por operaciones de separación como destilación, extracción con disolventes, adsorción y descomposición [Otsuki y col., 2000; Te y col., 2001; Wang y col., 2003; Murata y col., 2004].

En comparación con la HDS convencional, la ODS puede ser considerada como una alternativa viable para una desulfuración profunda, dado que ésta se lleva a cabo a condiciones suaves de operación: temperatura menor a 80°C y presión atmosférica [Wang y col., 2003].

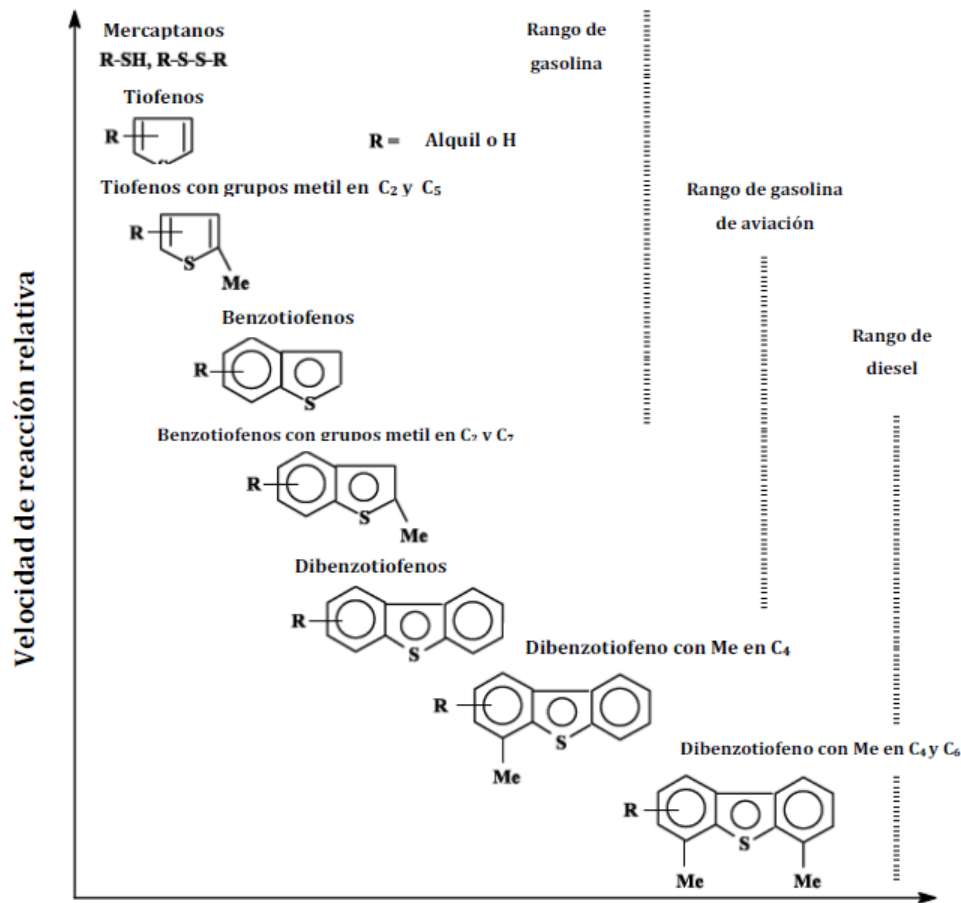
A continuación se hace una revisión de los principales procesos de desulfuración y las tecnologías alternas para disminuir el contenido de azufre en combustibles como el diesel.

#### **2.4 Hidrodesulfuración (HDS)**

La desulfuración del petróleo crudo se lleva a cabo a elevadas temperaturas y presión parcial de  $H_2$ , convirtiendo a los compuestos organoazufrados en ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) e hidrocarburos libres de azufre [Babich y col., 2003]. El hidrotratamiento o hidroprocesamiento es una tecnología que se encuentra presente en las refinerías desde antes de la segunda guerra mundial, y que ha evolucionado progresivamente en los últimos 70 años. Los catalizadores empleados son de CoMo y NiMo, soportados en  $\gamma$ -alúmina.



La dificultad de remoción y actividad de reacción de los compuestos de azufre presentes en los combustibles depende de que tan refractarios sean. La Figura 2.2 muestra una relación cualitativa del tipo y tamaño de las moléculas de azufre en las diferentes fracciones destiladas de combustible respecto a su reactividad relativa. Las corrientes de refinería se destinan para producir principalmente tres tipos de combustibles: gasolina, turbosina y diesel, los cuales difieren en composición y propiedades [Song, 2003].



**Fig. 2.2** Reactividad de compuestos organoazufrados en HDS respecto al tamaño de sus anillos aromáticos y la posición de la sustitución alquílica en los anillos [Song, 2003].

Las moléculas de azufre difieren ampliamente en sus puntos de ebullición, y entre ellas se incluyen especies no aromáticas y no tiofénicas (como sulfuros, disulfuros y mercaptanos), benzotiofenos (BTs) y dibenzotiofenos (DBTs). Dependiendo de la posición de los



sustituyentes alquílicos, los DBTs pueden variar fuertemente en reactividad para HDS.

Otra opción para producir diesel con bajo contenido de azufre es incrementar la severidad del proceso de hidrotratamiento, pero esto a su vez genera reacciones secundarias indeseables como la hidrogenación de las olefinas, que darían un producto de baja calidad, es decir, con un índice de cetano bajo [Song, 2003].

## **2.5 Tecnologías alternas de desulfuración**

Las nuevas tecnologías desarrolladas para lograr la desulfuración profunda del diesel, están enfocadas en modificar las formulaciones de los catalizadores de HDS, diseño de nuevos reactores, rediseño de los procesos y desarrollo de nuevos sistemas de procesamiento. Los mejores resultados que se han logrado obtener, es con aquellos procesos que combinan el diseño avanzado de los equipos de reacción y el uso de un catalizador adecuado [Babich y col., 2003; Song, 2003].

### **2.5.1 Desulfuración por alquilación**

Este proceso consiste básicamente en aumentar la temperatura de ebullición (con el aumento de su peso molecular) de los compuestos organoazufrados por medio de la reacción de alquilación de los compuestos tiofénicos con olefinas presentes en la misma corriente, en presencia de catalizadores ácidos de Lewis, como  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{SbCl}_5$  soportados. Los compuestos producidos con alto punto de ebullición pueden ser mezclados en el pool de diesel y desulfurarse por HDT convencional, ya que el número de octano no es importante para el diesel. La tecnología OATS (Olefinic Alkilation of Thiophenic Sulfur) consiste de una sección de pre-tratamiento, un reactor OATS y una unidad de separación de productos [Babich y col., 2003].

En comparación con el tiofeno (punto de ebullición alrededor de  $85\text{ }^\circ\text{C}$ ), los tiofenos alquilados como 3-hexiltiofeno y/o 2-octiltiofeno tienen un punto de ebullición mucho más alto ( $221$  y  $259\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente). Esto les permite ser fácilmente separados de la corriente principal de la destilación de la gasolina. La aplicación de esta tecnología de desulfuración por alquilación está muy limitada a la Nafta de FCC.



### 2.5.2 Biodesulfuración

La biodesulfuración, es un proceso biocatalítico que explota la versatilidad de ciertos microorganismos para llevar a cabo transformaciones específicas de azufre que selectivamente desulfuran, este es un enfoque atractivo para lograr bajos niveles de azufre. La ventaja inherente de este proceso es que puede operar a temperatura ambiente y presiones bajas, resultando en bajos costos de energía, baja emisión y generación de productos indeseados [Mehran y col., 2007]

Aunque la biodesulfuración ha sido considerada una alternativa a la hidrosulfuración, por más de 40 años, a la fecha no se tienen bioprocesos comercialmente viables para la eliminación de orgánicos de azufre de los combustibles. Una de las principales razones de esta falta de éxito fue que se requiere mejorar la actividad de los biocatalizadores, alcanzar cinéticas más rápidas, eliminar las limitaciones de transferencia de masa, encontrar microorganismos resistentes a la temperatura y disolvente, y ampliar la especificidad del sustrato para atacar un mayor rango de compuestos heterocíclicos.

### 2.5.3 Desulfuración por extracción

La desulfuración por extracción, se basa en un proceso físico, donde los compuestos organoazufrados son más solubles que los hidrocarburos en un solvente apropiado debido a diferencia de polaridades [Babich y col., 2003]. Este proceso de refinación (Fig. 2.3) involucra la formación de una emulsión de un solvente con diesel. En algunos casos el azufre primero se oxida utilizando un peroxiácido como catalizador para facilitar así la extracción. El azufre oxidado es posteriormente separado de los hidrocarburos mediante una operación unitaria común de separación, obteniéndose un combustible bajo en azufre. Por otro lado el solvente utilizado para la extracción es recuperado y recirculado al proceso.

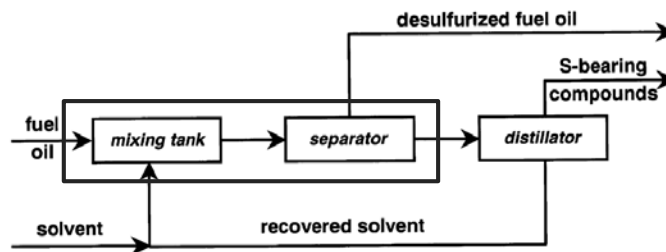


Fig. 2.3 Diagrama de flujo general de desulfuración extracción.



Este proceso trata preferentemente los compuestos de azufre más difíciles de remover pero no trabaja apropiadamente en los destilados directos. Las características más atractivas del proceso son su operación a baja presión y temperatura, no cambia la estructura química de los componentes de la carga, los equipos necesarios son convencionales sin requerimientos especiales, su fácil integración a refinería, no produce saturación de olefinas como en HDS por lo que no hay pérdida de octanaje.

Para garantizar la eficiencia del proceso se debe seleccionar cuidadosa y adecuadamente el disolvente, de tal forma que los compuestos organoazufrados sean altamente solubles en él, así como cuidar que su punto de ebullición sea diferente al de los compuestos organoazufrados para su fácil recuperación. Así mismo, el disolvente no debe ser caro para asegurar la viabilidad económica del proceso.

La eficiencia de esta tecnología está limitada por la solubilidad de los compuestos organoazufrados en el disolvente, por lo que este último debe ser elegido de acuerdo a la naturaleza de los compuestos azufrados a remover. El proceso puede presentar ventajas cuando se desea la reducción de poliaromáticos en los combustibles de ultra bajo azufre, debido a que, dependiendo del disolvente, los aromáticos son extraídos junto con los compuestos organoazufrados, pudiéndose ajustar la fracción extraída a los requerimientos.

Algunos de los disolventes convencionales estudiados para desulfuración son: acetona, etanol, polietilenglicoles y disolventes nitrogenados como el acetonitrilo (MeCN), los cuales han demostrado entre 50 y 90 % de desulfuración dependiendo del número de ciclos de extracción [Babich y col., 2003].

Por otro lado, existen múltiples estudios que proponen el uso de líquidos iónicos para desulfuración por extracción. Algunos autores sugieren que se obtienen mejores resultados mediante mezclas de disolventes “*Solvent Cocktail*” [Babich y col., 2003] como por ejemplo: acetona-etanol [US patent 5753102] o tetraetilen glicol-metoxitri glicol [US patent 5582714]. Sin embargo, su preparación es difícil e ineficiente debido a que su composición depende fuertemente de los compuestos organoazufrados presentes.





#### 2.5.4 Desulfuración por adsorción

Este proceso está cimentado en la capacidad de algunos sólidos para adsorber compuestos organoazufrados presentes en las corrientes de refinería. Con base en los mecanismos de interacción de los compuestos de azufre con el sólido (adsorbente), la desulfuración por adsorción se puede dividir en dos grupos: adsorción física y adsorción química.

La desulfuración adsorbente se basa en la adsorción física de los compuestos organoazufrados en la superficie del sólido. El adsorbente es lavado con un disolvente para su regeneración, dando como resultado una corriente con una alta concentración de compuestos organoazufrados.

La adsorción reactiva aprovecha la interacción química de los compuestos organoazufrados y el adsorbente. El azufre se fija comúnmente como sulfuro, y el hidrocarburo libre de azufre es liberado en la corriente de combustible purificada. La regeneración del adsorbente gastado da como resultado la eliminación de azufre en forma de  $H_2S$ ,  $S$  o  $SO_x$ , dependiendo del proceso aplicado. La eficiencia del proceso depende de las propiedades del adsorbente: capacidad de adsorción, selectividad, durabilidad y regeneración [Babich y col., 2003].

Los materiales adsorbentes son una alternativa novedosa, los cuales funcionan como tamices capaces de adsorber compuestos orgánicos con azufre. Durante la remoción, estos adsorbentes eventualmente llegan a saturarse de azufre lo que origina que su capacidad para remover el azufre de una corriente sea reducida, por lo cual están sujetos a un proceso de regeneración.

Algunos materiales utilizados como adsorbentes son: carbón activado, zeolitas, catalizadores de CoMo soportado y sílice-alúmina [Savage, y col., 1995], óxidos metálicos básicos o soportados ( $ZnO$ ,  $MoO_3$ ,  $NiO$ ,  $Co_3O_4$  y  $MnO$ ) y complejos de metales de transición soportados en materiales porosos, zeolitas, óxidos metálicos, carbón activado, entre otros [Babich, y col., 2003].



Phillips Petroleum Company [Khare, y col., 2000] utilizó la adsorción reactiva para desarrollar la tecnología S Zorb para remover el azufre de las gasolinas y diesel. El proceso consiste en poner en contacto al diesel y el adsorbente en un reactor de lecho fluidizado a una temperatura entre 340-410 °C, a una presión entre 2–20 bar y en presencia de H<sub>2</sub>. En este proceso, el átomo de azufre es removido de la molécula y retenido por el adsorbente. El hidrocarburo es regresado al producto final sin cambios estructurales, lo cual es una gran ventaja. El adsorbente gastado se retira del reactor continuamente y se envía a la sección de regeneración, donde el azufre es separado y el SO<sub>2</sub> generado es enviado al proceso Claus.

### 2.5.5 Desulfuración por destilación catalítica

Un reciente desarrollo de **CDTECH** se basa en la destilación catalítica de combustibles, integrando la remoción del azufre por hidrodesulfuración junto con destilación convencional en un mismo equipo. Este proceso permite tratar toda o una porción de la gasolina, sin necesidad de una columna de destilación adicional.

El proceso incluye dos columnas de destilación empacadas con catalizadores de HDS, una destinada para los compuestos ligeros y la otra para la fracción pesada. Toda la nafta de la unidad de cracking catalítico (FCC) es alimentada en la primera columna.

En la primera columna los compuestos de azufre experimentan reacciones para formar compuestos más pesados, que se acumulan en el fondo y son alimentados a la siguiente columna con el resto de la fracción pesada. Dado que la presión y la temperatura en la primera columna son mucho más bajas que en HDS convencional, hay muy poca saturación de olefinas y bajo consumo de hidrógeno.

En la segunda columna, los compuestos pesados se ubican en el fondo y los ligeros fluyen hacia arriba junto con el hidrógeno que se inyectó en la base de la columna para reaccionar con los compuestos de azufre más difíciles de remover. A través del proceso, la presión y la temperatura son menores que en HDS convencional. Las presiones y las temperaturas son especialmente bajas en la primera columna y en la parte superior de la segunda, donde se



encuentran la mayor parte de las olefinas, esto significa que en esta sección se lleva a cabo un proceso HDS a condiciones suaves con los compuestos organoazufrados más reactivos. Esto da como resultado una mínima pérdida de octanaje.

En cuanto a la parte inferior de esta última columna, esta sección dispone de catalizadores HDS avanzados (NEBULA), que permiten alcanzar un proceso de HDS de los compuestos menos reactivos a condiciones un poco más severas.

Esta tecnología ya se aplica en varias refinerías, garantizando la obtención de gasolinas de ultra bajo contenido de azufre con menores flujos de hidrógeno y consumo energético que la HDS convencional.

### **2.5.6 Desulfuración por precipitación**

La desulfuración por precipitación se basa en la formación y posterior remoción de complejos de transferencia de carga insolubles en la fase hidrocarburo. Los experimentos preliminares reportaron un compuesto modelo organoazufrado 4,6-DMDBT disuelto en hexano y gasóleo, utilizando 2,4,5,7-tetranitro-9-fluorano (TNF) como el más eficiente receptor  $\pi$ . El aceptor  $\pi$  es agregado en solución a la fase hidrocarburo. Finalmente el exceso de TNF es recuperado de la fase hidrocarburo con la adsorción de un sólido [Babich y col., 2003].

Actualmente, la eficiencia es muy baja, los resultados de un tratamiento en la eliminación de azufre presente es de sólo el 20%. Por otra parte, hay una competencia en la formación de complejos entre los compuestos organoazufrados y otros compuestos aromáticos, resultando baja selectividad. Otra desventaja de este proceso es que se requiere una gran cantidad de agente muy superiores a las estequiométricas para lograr una buena actividad complejante, siendo necesario remover grandes volúmenes del agente de la corriente de hidrocarburos [Babich y col., 2003].



### 2.5.7 Desulfuración oxidativa

La desulfuración oxidativa (ODS), puede ser una tecnología alternativa a HDS cuando los costos de hidrógeno son prohibitivos. Este proceso esencialmente consiste en convertir por oxidación los compuestos organoazufrados (benzotiofenicos o dibenzotiofenicos) a sus correspondientes sulfonas, las cuales tienen propiedades fisicoquímicas diferentes a las de sus precursores. Las sulfonas son solubles en compuestos polares, el cual se pueden remover fácilmente por operaciones de separación convencionales como: adsorción, extracción, ó destilación [Ishihara y col., 2005; Murata y col., 2004; Otsuki y col., 2000; Te y col., 2001]. La oxidación selectiva de sulfuros en sulfóxidos se lleva a cabo a temperatura ambiente, utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Para estas condiciones se observa una alta conversión y una excelente selectividad del sulfóxido hacia la sulfona.

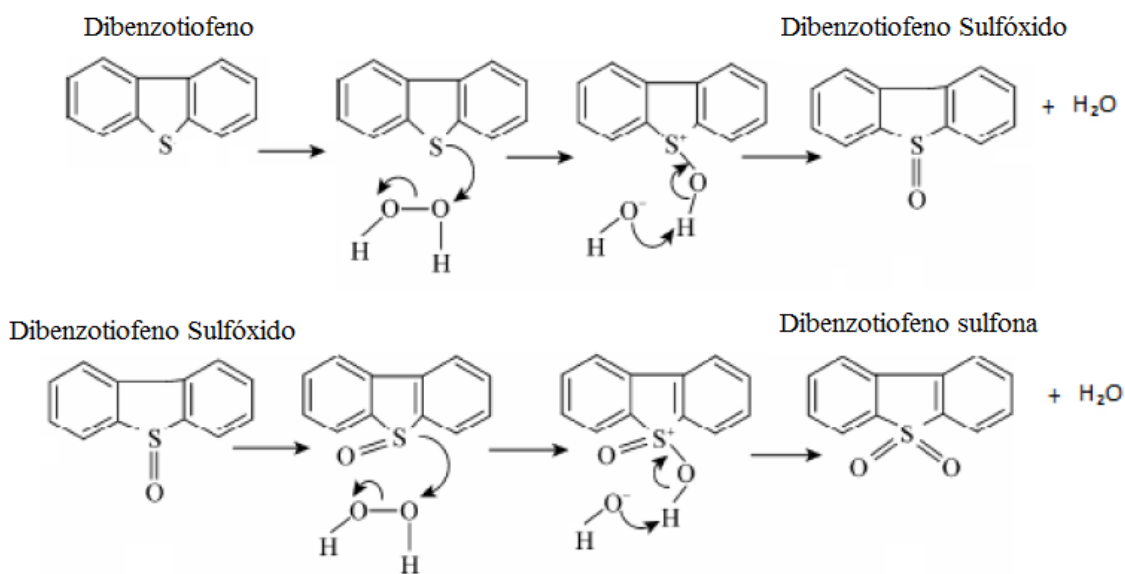
Los agentes oxidantes usados más comúnmente en la ODS son el peróxido de hidrógeno, *ter*-butil hidroperóxido, perácidos y ozono. Sin embargo, el interés en el peróxido de hidrógeno para oxidar compuestos orgánicos ha recibido gran atención en años recientes debido a su campo de aplicación, siendo el agua el único subproducto en las reacciones de oxidación; además es más barato y más accesible que otros oxidantes como los perácidos o los hidroperóxidos [Hulea y col.,1998]. La selección del agente oxidante depende del carácter hidrofóbico del catalizador, dado que el peróxido de hidrogeno produce agua y esto inhibe la actividad de la ODS [Cedeño y col., 2005]. Sin embargo en este caso, los catalizadores de vanadio presentan buena actividad con los compuestos organoazufrados presentes en combustibles, utilizando como agente oxidante peróxido de hidrógeno.

El proceso ODS presenta grandes ventajas técnicas y económicas sobre el proceso convencional de HDS profunda, dado que, la ODS se realiza a temperatura ambiente, presión atmosférica y no requiere del consumo de hidrógeno. Otra ventaja podría ser la facilidad de oxidar los compuestos considerados como refractarios (alquil dibenzotiofeno) en HDS a sus correspondientes sulfonas [Otsuki y col., 2000]. Lo que hace a la ODS una alternativa viable en la producción de diesel con bajo contenido de azufre.



La ODS puede ser aplicada como parte de la estrategia en la reconfiguración de unidades HDS, en la construcción de nuevas unidades HDS o como un medio para reducir los costos de operación en unidades que han sido reconfiguradas [Gosling, 2004].

La Figura 4 muestra el mecanismo de reacción para la oxidación de dibenzotiofeno empleando peróxido de hidrógeno, que ha sido propuesto por varios autores, entre ellos Zhou y col. (2009). Este mecanismo consiste de dos adiciones nucleofílicas consecutivas: en la primera, el radical cargado positivamente de la molécula de oxidante (el cual tiene un alto requerimiento de electrones), reacciona con el azufre del dibenzotiofeno (cuya densidad de electrones es relativamente alta) produciendo el sulfóxido correspondiente y como subproducto de la reacción agua.



**Fig. 4** Mecanismo de oxidación de dibenzotiofeno utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En la segunda adición nucleofílica, nuevamente el radical cargado positivamente de otra molécula de oxidante reacciona con el azufre del sulfóxido, produciendo la sulfona correspondiente y una segunda molécula de agua. La intensidad con la cual el radical positivo del oxidante interactúa con el azufre de la molécula organoazufrada depende de la densidad electrónica del átomo de azufre.



Esto significa que en el caso de la primera reacción la interacción es más fuerte que la segunda, debido a que en el sulfóxido la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre es menor que en el caso del compuesto sin oxidar. Zhou y col. (2009) consideraron en su trabajo que esta fue la razón por la cual la cinética de producción de sulfóxidos fue mucho mayor que la cinética de producción de sulfonas.

## 2.6 Catalizadores para ODS

La ODS con varios catalizadores soportados han sido discutidos recientemente en previas publicaciones [Ito y col., 2006; Quian, 2008; Chica y col., 2006; Prasad y col., 2008; Hulea y col., 2001]; entre ellos los catalizadores de vanadio con diferentes soportes mostraron altas remociones de azufre de diesel comercial y de una mezcla con compuestos nitrogenados [Cedeño y col., 2008]. Estos catalizadores fueron utilizados para evaluar varios efectos en la ODS, como el disolvente de extracción, agente oxidante, temperatura de reacción y condiciones de proceso, los resultados indicaron que el desempeño de la ODS depende del soporte catalítico utilizado. Varios soportes de óxidos fueron evaluados, como ceria, alúmina, titania, silica (SBA-15), niobia y óxidos mixtos de alúmina-titania y silica-alúmina.

La zirconia es otro soporte catalítico que presenta un interesante desempeño en la ODS [Gómez y col., 2009]. La eficiencia del catalizador de óxido de vanadio soportado, depende principalmente de la dispersión de la fase activa, que a su vez depende estrechamente del soporte y el método utilizado para la preparación del catalizador. Sin embargo la zirconia, como soporte catalítico de óxidos de vanadio para el proceso de ODS, no ha sido investigada aún. En vista del potencial uso de la zirconia como un soporte catalítico [Chary y col., 2006], se encontró interesante investigar el comportamiento de los catalizadores de  $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2$  en la reacción de ODS de un diesel modelo. En este sentido, el óxido de vanadio soportado en zirconia o en un óxido mixto de Zr-Al fueron preparados con varias cargas de V con el fin de evaluar la reactividad de los compuestos dibenzotiofenicos y alquil sustituidos en la posición 4 y 6 presentes en el diesel.



En la actualidad, la zirconia ( $ZrO_2$ ) es uno de los materiales de mayor importancia a nivel industrial y científico debido a sus excelentes propiedades refractarias, su alta resistencia mecánica y a la corrosión, así como su gran estabilidad química. La zirconia presenta una amplia gama de aplicaciones gracias a sus propiedades, entre estas aplicaciones se encuentran las vinculadas con varios tipos de materiales, tales como: refractarios, abrasivos, pigmentos cerámicos, piezoeléctricos, capacitores, piroeléctricos, cerámicas estructurales, elementos cerámicos de calentamiento, fibras cerámicas, electrolitos sólidos, sensores de oxígeno y barreras térmicas.

La zirconia da lugar a una interacción muy diferente entre la fase activa y el soporte, modificando la actividad y selectividad de los del sistema. Posee propiedades químicas que pueden ser de importancia en el comportamiento de los sistemas catalíticos, como la acidez o basicidad, así como de la capacidad oxidante y reducción.

Trabajos recientes con respecto a la zirconia indica que es uno de los mejores soportes para los catalizadores de vanadio en la ODH de hidrocarburos, ya que da buenas dispersiones, térmicamente estable y químicamente inerte. Por otra parte, se ha demostrado que el vanadio soportado en zirconia es más activo que el vanadio soportado en alúmina y sílice, utilizando la oxidación del metanol como una prueba de reacción.

### **2.7 Objetivos**

El objetivo principal del presente trabajo es sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad de catalizadores de vanadio soportados en zirconia, preparados mediante diferentes métodos.

#### **2.7.1 Objetivos particulares**

Particularmente, se buscará evaluar el desempeño de los catalizadores en las reacciones de desulfuración oxidativa.

- Sintetizar catalizadores con diferentes cargas de vanadio soportados en zirconia y en un óxido mixto de zirconia y alúmina.



- Evaluar el efecto del tiempo de calcinación así como el método de síntesis de los catalizadores sobre la ODS.
- Evaluar la actividad de los catalizadores soportado en zirconia y en zirconia-alúmina, en un reactor batch, para determinar el contenido de vanadio que favorece la oxidación de compuestos organoazufrados.
- Caracterizar por diferentes técnicas fisicoquímicas a los catalizadores preparados.





### 3. Desarrollo experimental

En este capítulo se hace una descripción de la preparación de los catalizadores, así como de las pruebas de actividad catalítica que se hicieron en un reactor por lotes (batch). Para realizar la reacción de oxidación se utilizaron los compuestos organoazufrados más refractarios de la HDS: DBT (98% de pureza), 4-MDBT (96% de pureza) y 4,6-DMDBT (97% de pureza), todos ellos fueron adquiridos de Sigma/Aldrich y se utilizaron sin tratamiento posterior.

La parte experimental consiste en la evaluación del efecto de la síntesis del soporte, el tiempo de calcinación de los catalizadores y los métodos de preparación (impregnación por volumen en exceso y coprecipitación) de estos en la reacción de ODS, para una mezcla modelo de diesel en presencia de un catalizador de  $V_2O_5/ZrO_2$ . El disolvente utilizado fue el acetonitrilo, como agente oxidante se utilizó el peróxido ( $H_2O_2$ ) de hidrógeno, el cual tiene alto poder oxidante y con él se busca potencializar la cinética de la reacción y tener buen comportamiento de la actividad del catalizador.

#### 3.1 Materiales y reactivos

La mezcla reactiva consiste en la disolución de 1g de DBT, 1g de 4-MDBT y 1g de 4,6-DMDBT disuelto en un litro de acetonitrilo; este modelo de diesel fue preparado con 600 ppm de azufre total, el cual presenta la siguiente distribución: 217 ppm de DBT, 198 ppm de 4-MDBT y 185 ppm de 4,6-DMDBT.

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en un reactor, con las siguientes características, cuenta con un termostato para mantener la temperatura constante, este control se realiza haciendo circular por el enchaquetamiento agua a 60 °C, la cual es suministrada por medio de un sistema de bombeo con control de temperatura.

El reactor consta de tres bocas, la boca central se conecta a un sistema de refrigeración para condensar el disolvente que se pudiese evaporar, evitando su pérdida; en las otras dos se coloca un termómetro y un tapón que servirá para muestrear a los tiempos de reacción. Todas las pruebas de reacción se llevaron a cabo a 60 °C y presión atmosférica, adicionando 100 mg



de catalizador, 50 mL de mezcla reactiva, manteniendo agitación constante y muestreando a 15, 30, 60, 90 y 120 min. La cantidad adicionada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en los tiempos de muestreo anteriormente mencionados fue de 0.5 mL, para tener una relación de O/S = 6.5, lo cual es equivalente a  $4.8 \times 10^{-3}$  mol, esta es 3.3 veces más que la cantidad estequiométrica requerida para la completa oxidación de los compuestos organoazufrados presentes en la reacción. Estas pruebas de ODS se realizaron con una relación peso del catalizador/volumen de diesel= 2 g/L, para todos los catalizadores.

El sistema se mantuvo en agitación constante durante el transcurso de la reacción de oxidación por medio de un sistema de agitación magnética.

### **3.2 Pruebas de actividad catalítica**

Los productos de la reacción de las pruebas de actividad se determinaron por cromatografía de gases. Se usó un cromatógrafo HP5890 series II equipado con un sistema de inyección automática de muestras HP7683 y con una columna capilar PONA de 50 m x 0.2 mm x 0.5µm. Los reactivos y productos fueron identificados por sus tiempos de retención. El análisis de la concentración del agente oxidante se evaluó por titulación yodométrica.

Como primera parte de la investigación, se sintetizaron catalizadores por el método de impregnación y coprecipitación, depositando en el soporte cargas de 6 y 23 % de V. Los catalizadores fueron calcinados durante 4 y 12 h. Cada uno de ellos, con el propósito de estudiar el efecto del método de preparación, la carga de vanadio y el tiempo de calcinación en la ODS.

Los catalizadores pertenecientes a esta etapa se presentan a continuación, así como la nomenclatura con la cual fueron llamados, donde SG representa a los catalizadores que fueron preparados por el método de sol-gel, con letra C los preparados por coprecipitación y los que no tienen letra son los preparados por impregnación.



Catalizadores calcinados durante 4 h.		Catalizadores calcinados durante 12 h.	
6% V	23 % V	6% V	23 % V
V6	V23	V6	V23
V6SG	V23SG	V6SG	V23SG
V6C	V23C	V6C	V23C

Una vez obtenido el mejor catalizador en base a los resultados de actividad catalítica, debido a los diferentes métodos de preparación y tiempo de calcinación, se realiza como segunda etapa, la síntesis de los catalizadores variando la carga de V para determinar el desempeño de ellos en la reacción de ODS. Los catalizadores son los siguientes:

Catalizador calcinado durante 4 h.
V3
V9

Obtenido el perfil de actividad catalítica, se sintetiza un catalizador soportado en óxido mixto Zr-Al con 9 % V (V9M) para compararlo contra su similar de carga V9.

Los resultados de actividad se presentan en función de la producción desulfonas. Expresadas en términos de la concentración inicial de DBT's ( $C_0$ ) y de la concentración de la sulfonas ( $C_{SO_{2t}}$ ).

$$\text{Producción de sulfonas} = \frac{C_{S_i}}{C_0}$$

La producción de sulfonas es la relación de la concentración de la sulfona correspondiente a cada compuesto dibenzotiofénico a tiempo  $i$ , dividida entre la concentración inicial de cada dibenzotiofénico presente en el diesel modelo.

### 3.3 Métodos de preparación de catalizadores

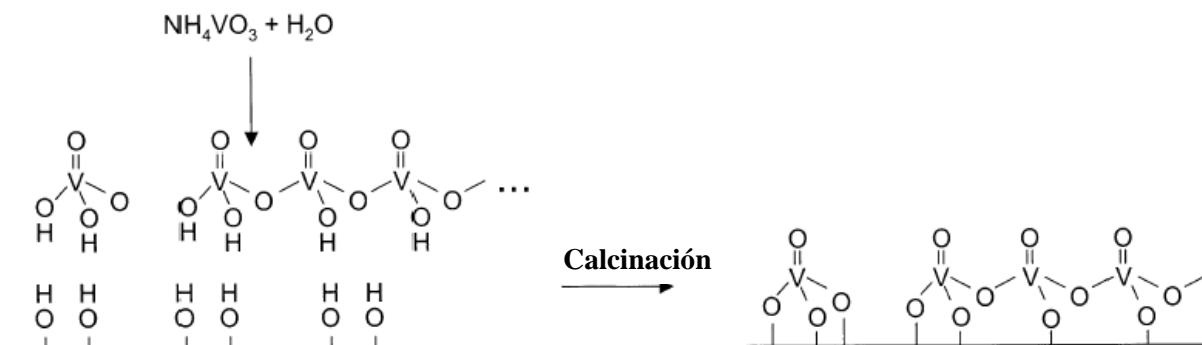
A continuación se describe los métodos de preparación de los catalizadores.



### 3.3.1 Impregnación por volumen en exceso

Este método consistió en preparar una solución acuosa de ácido oxálico 2M, la solución fue calentándose hasta lograr la completa solubilidad del ácido, posteriormente se agregó poco a poco el metavanadato de amonio (MVA) equivalente al contenido deseado de V. La solución al final presentó una coloración azul, característica de la especie de vanadio  $V^{+4}$  (esta coloración se debe a que el ácido oxálico actúa como agente reductor), se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se añadió 5 g de soporte, dándosele una maduración de 24 h, con el objetivo de depositar la mayor cantidad de la fase activa en el soporte, posteriormente la muestra se secó a 100 °C por 24 h.

Para activar el catalizador, se calcina en aire a 500 °C por 4 y 12 horas, con este proceso se forman óxidos de vanadio anclados a la superficie del soporte, de acuerdo a la Figura 3.1.



**Fig. 3.1** Procedimiento de formación y anclaje de óxidos de vanadio durante la etapa de calcinación en el método de impregnación por volumen en exceso.

### 3.3.2 Método de Sol-gel

#### 3.3.2.1 Síntesis del soporte

El método sol-gel involucra un gran número de procesos en los que interviene un sol, el cual se transforma en un gel. El sol es una solución coloidal que puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro generalmente de 1000 Å en un medio líquido.



El gel es un sistema polimérico, que ha sido formado por una policondensación química. Existen esencialmente dos métodos para formar un gel:

- a) Método coloidal, consiste en la desestabilización de un sol.
- b) Método de los alcóxidos, comprende la hidrólisis y polimerización de compuestos organometálicos (alcóxidos) que se disuelven en alcoholes en presencia de agua. En este trabajo, se eligió este método.

Los alcóxidos metálicos usualmente empleados en el método sol-gel están compuestos por un metal rodeado de grupos alcoxi. Un alcoxi es un ligando formado al separar un protón del hidroxilo en un alcohol, como en metoxi ( $\cdot\text{OCH}_3$ ) o etoxi ( $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ).

El método sol-gel presenta grandes ventajas sobre los ya conocidos en la síntesis de soportes, catalizadores, cerámicas, las cuales son resumidas a continuación:

- Los precursores alcóxidos son fáciles de purificar.
- Los materiales obtenidos tienen gran homogeneidad, ya que se parte de una mezcla homogénea.
- Facilidad de preparar polvos ultrafinos (menor de  $100 \text{ \AA}$ ).
- Existe una alta pureza en el producto final.
- El área específica se puede variar dependiendo de las condiciones de reacción.

Sin embargo la principal desventaja del proceso sol-gel es el alto costo que implica el trabajar con reactivos de alta pureza para evitar la contaminación del material final.

La zirconia fue sintetizada por el método de sol-gel, supreparación consiste en utilizar n-propanol y agua como disolvente y agente hidrolizante respectivamente, el propóxido de zirconia (ProZr) se utilizó como reactivo para la preparación de  $\text{ZrO}_2$ .

Un óxido mixto de Zr-Al, fue preparado en condiciones similares,  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  10% peso) por el método sol-gel como es descrito por Klimova y col. 1998, utilizando ProZr e isopropóxido de aluminio (IsopAl) como precursores. Así el gel obtenido fue secado a



100 °C y calcinado en aire a 500 °C por 4h. Para la preparación se mantienen constantes las siguientes relaciones molares:

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{ProZr}} = 5 \qquad \frac{\text{n - propanol}}{\text{ProZr}} = 15$$

Se preparan 5 g de  $\text{ZrO}_2$

$$5 \text{ g ZrO}_2 \frac{\left(\frac{327.57 \text{ g ProZr}}{\text{mol}}\right)}{123 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ZrO}_2} = 13.32 \text{ g ProZr al 70\%}$$

$$19.02 \text{ g ProZr al 100\%}$$

$$19.02 \text{ g ProZr} \frac{(\text{mL})}{1.044 \text{ g}} \text{ProZr} = 18.22 \text{ mL ProZr}$$

$$\frac{0.6 \text{ mol n - propanol}}{0.04 \text{ mol ProZr}} = 15$$

$$\frac{0.2 \text{ mol H}_2\text{O}}{0.04 \text{ mol ProZr}} = 5$$

$$0.6 \text{ mol n - propanol} \left(\frac{60 \text{ g}}{\text{mol n - propanol}}\right) \left(\frac{\text{mL n - propanol}}{0.8 \text{ g}}\right) = 45 \text{ mL n - propanol}$$

$$0.2 \text{ mol H}_2\text{O} = 3.6 \text{ mL H}_2\text{O}$$

La preparación consistió en colocar en un vaso de precipitado con agitación los 45 mL de n-propanol, posteriormente se agregó 18.22 mL de ProZr, el agua fue agregada lentamente, con el fin de conseguir la hidrólisis, observándose la apariencia de un gel, la agitación se mantuvo por 16 h. a fin de lograr la homogenización del precipitado. Posteriormente es secado y la calcinación fue realizada a las condiciones descritas anteriormente.

Se sintetizó un vanadato de zirconia puro ( $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ ). Este fue obtenido de una mezcla estequiométrica de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{ZrO}_2$ , dicha mezcla fue calentada en aire a 650 °C durante 5 días,



seguida por una calcinación final a 710 °C durante 2 días [Gazzoli y col., 2009]. El  $V_2O_5$  en exceso fue removido por lixiviación con una solución caliente de amonio (29% peso) en un vaso de precipitado cerrado y con agitación por 24 h.

### 3.4 Caracterización de catalizadores

Para conocer las propiedades del catalizador empleado, se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno, microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia Raman, y reducción a temperatura programada (TPR).

#### 3.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó esta técnica para determinar la composición elemental y morfología de los catalizadores, se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900 LV, el cual opera a presión variable y está equipado con un aditamento EDX (Energy Dispersive X-ray). En cada una de las determinaciones, el EDX fue operado a 20 KeV y con una energía de rayos-X de 59 eV. Para evitar la posibilidad de una carga electrostática de las muestras, se trabajó con una presión de 40 milibares. La presencia y cantidad de O, Zr, V y Al se determinó de las respectivas líneas  $K\alpha$  de los rayos-X característicos.

#### 3.4.2 Fisisorción de $N_2$

Esta técnica se realiza para conocer las propiedades texturales del catalizador preparado, dichas características son: área superficial, volumen y diámetro de poro. El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es la ecuación de BET. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).



- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma lineal, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P^0-P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[ \frac{(C-1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P^0} \quad (1)$$

Donde:

V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales) a una presión parcial P de adsorbato.

P° es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K.

V<sub>m</sub> es el volumen de gas requerido para formar una monocapa.

C es la constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V<sub>m</sub>), se obtiene a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad (2)$$

Dónde:

A es el número de Avogadro.

M es el volumen molar del gas.

N es el área ocupada por cada molécula de N<sub>2</sub> adsorbida (0.162 nm<sup>2</sup>).

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V<sub>m</sub> se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N<sub>2</sub> en una mezcla N<sub>2</sub>/He) comprendidas entre 5 y 20%. Representando P/P° frente a P/[V(P-P°)], y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación (1) se obtienen la pendiente, (C-1)/V<sub>m</sub>C, y la ordenada en el origen, 1/V<sub>m</sub>C.





De esta manera quedan determinados los valores de  $C$  y  $V_m$ . El área superficial  $S$  ( $m^2/g$ ) se obtiene a partir de la ecuación (2) con el valor calculado de  $V_m$  y tomando  $0.162 \text{ nm}^2$  como sección de la molécula de  $N_2$ .

Para llevar a cabo el proceso de fisisorción de  $N_2$  mediante el método BET, primero se someten las muestras a un pretratamiento de limpieza a vacío ( $\sim 3.5 \times 10^{-3}$  bar) y temperatura de  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h. Después de haber realizado la etapa de pretratamiento, se procede a realizar el proceso de fisisorción, el cual se realiza con el equipo TriStar 3000 V6.01.

El objetivo de utilizar esta técnica es:

- Cuantificar el área específica del catalizador, después de depositar  $V$  en los poros del soporte, ya que debido a dicha incorporación y a los tratamientos térmicos, el soporte puede perder área específica.

### 3.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) permite identificar las fases cristalográficas de un material. La identificación se realiza comparando el difractograma obtenido del compuesto en estudio con las tarjetas de la American Society for Test Materials (ASTM) localizadas en la base de datos del equipo de difracción.

La técnica de caracterización está basada en la incidencia de un haz monocromático de rayos X sobre una superficie formando un ángulo  $\theta$  respecto a los planos cristalográficos, y difractado en un ángulo  $2\theta$ . La condición para que se produzca la difracción es que se cumpla la Ley de Bragg, ver Figura 3.6.

$$AB = BC = d \sin \theta$$

$$AB + BC = 2 d \sin \theta$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde:

$n$  es un número entero igual o mayor que uno; es el orden de la difracción.

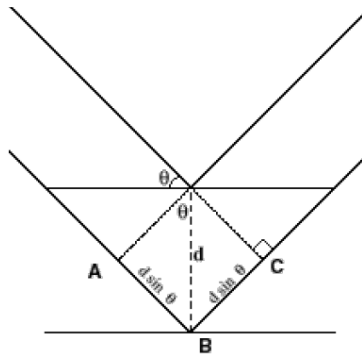
$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X.



$d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina.

$\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

La distancia recorrida por el rayo debe ser un múltiplo exacto de la longitud de onda de la radiación ( $n\lambda$ ).



**Fig. 3.6** Representación de la Ley de Bragg.

El objetivo al utilizar esta técnica es:

- Evaluar la presencia de especies cristalinas de los diferentes componentes de los catalizadores después de los tratamientos térmicos y la subsecuente incorporación de V al que fue sometido.

Para lograr la identificación es necesario que los cristales presenten un tamaño mayor a 40 Å, que corresponde al límite de detección de esta técnica. El análisis se llevó a cabo en un equipo de difracción de rayos X Siemens 0-500, con radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Las muestras se analizaron en el ángulo  $2\theta$ , de 5-80°.

### 3.4.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal o especies reducidas, que es la fase activa de un catalizador. Esta técnica nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador, así como también aportará información sobre las propiedades superficiales y reducibilidad del precursor catalítico.

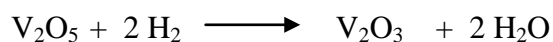


Para realizar la técnica se hacen circular por el catalizador 25 cm<sup>3</sup>/min de una mezcla de gases H<sub>2</sub>/Ar (30% H<sub>2</sub> v/v) a presión atmosférica, con una rampa de calentamiento constante (10°C/min) hasta una temperatura predeterminada. Para todos los casos se utilizaron 250 mg de catalizador. Para la calibración del equipo se usaron 50 mg de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grado reactivo, que es precisamente la fase activa de nuestro catalizador.

El consumo de hidrógeno se registró por medio de un detector de conductividad térmica (TCD) y la evaluación cuantitativa se hace por integración del área bajo la curva de los termogramas de los catalizadores correspondientes y de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como referencia [Peña, 1993].

Adicionalmente, la utilización de esta técnica permite identificar la temperatura a la cual se reduce el óxido de V, estos datos son útiles para el procedimiento de reducción elegido para los distintos catalizadores.

La reducción total del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por el H<sub>2</sub> está descrita por la siguiente reacción:



### 3.4.5 Espectroscopia FT-Raman

La espectroscopia Raman es una técnica utilizada para obtener información acerca de la estructura y propiedades de las moléculas a partir de sus transiciones vibracionales.

Los átomos en los sólidos vibran a frecuencias de 10 a 10 Hz. Los modos vibracionales pueden ser excitados a estados energéticos mayores por absorción de radiación de una frecuencia adecuada. El análisis consiste en que la muestra es iluminada con luz monocromática generada por un láser produciendo dos tipos de dispersiones. La dispersión Rayleigh emerge exactamente con la misma energía y longitud de onda de la radiación incidente. La dispersión Raman, que es comúnmente mucho menos intensa que la dispersión Rayleigh, emerge a longitudes de onda más largas o más cortas. Los fotones de luz del láser, de frecuencia  $\nu_0$ , inducen transiciones en la muestra y en consecuencia los fotones ganan o pierden energía. Para una transición vibracional de frecuencia  $\nu_1$ , las líneas Raman asociadas



de frecuencia  $\nu_0 \pm \nu_1$  aparecen en el haz dispersado. Esta luz dispersada es detectada en dirección perpendicular al haz incidente.

Se le considera un evento de dos fotones y la propiedad involucrada en esta dispersión es el cambio en la polarizabilidad de la molécula con respecto a su movimiento vibracional. La interacción de la polarizabilidad con la radiación crea un momento dipolar inducido en la molécula, y la radiación inducida por éste contiene la dispersión Raman observada.

Los espectros Raman, así como los de IR son utilizados para identificar grupos funcionales específicos, especialmente en moléculas orgánicas. En sólidos inorgánicos, los enlaces covalentes como grupos hidroxilo, agua ocluida y oxianiones generan señales Raman intensas.

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados son ideales para estudios de espectroscopia Raman debido a que las fases altamente dispersas de los óxidos metálicos (ej.,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $Re_2O_7$ , etc.) generalmente dan lugar a señales fuertes de Raman y los soportes (ej.  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , etc.) tienden a presentar señales débiles de Raman.

Consecuentemente, la espectroscopia Raman provee información fundamental acerca de las especies superficiales de los óxidos metálicos presentes en los catalizadores soportados:

- Localización específica en el soporte óxido.
- Cobertura de la superficie.
- Estructura molecular.
- Influencia de los diferentes ambientes sobre la estructura molecular (transformaciones y cambios estructurales en los estados de oxidación).
- La participación de enlaces específicos óxido-metal en reacciones catalíticas de oxidación (especialmente con la ayuda de estudios de trazadores isotópicos de oxígeno-18).
- Acidez y basicidad superficial, mediante adsorción de moléculas sonda.

Para este análisis se utilizó un equipo Nicolet 950 FT equipado con un detector de InGaAs y una fuente láser de He-Ne. Las muestras se analizaron a condiciones ambientales, es decir, no fueron sometidas a pre tratamiento alguno.



### Resultados

En esta sección se presentan los resultados y discusión de la caracterización de los catalizadores y las pruebas de actividad de ODS.

Para explicar la nomenclatura empleada en la identificación de cada uno de los catalizadores se toma como ejemplo VSG6 4, la primera letra corresponde al metal depositado (vanadio), la segunda y tercer letra es el método de preparación, el 6 es el % peso de carga nominal y el 4 es el tiempo de calcinación del catalizador.

Se preparó como primera etapa una serie de catalizadores de  $V_2O_5/ZrO_2$ , con contenidos de 6 (V6) y 23 (V23) % peso con la finalidad de determinar el efecto del tiempo de calcinación en el comportamiento de la carga de vanadio en la reacción de oxidación, estos fueron sintetizados por los siguientes métodos:

- Impregnación en exceso de volumen de metavanadato de amonio de una zirconia comercial y una zirconia sin calcinar, este último se sintetizó por el método de sol-gel (SG), como describe Klimova y col. 1998.
- Coprecipitación (C) de precursores de propóxido de zirconia y acetato de vanadio.

Después de la impregnación o coprecipitación, las muestras fueron secadas a 100 °C y calcinadas en atmósfera de aire a 500 °C durante 4 y 12 h. Esta primera parte se realizó con el objetivo de conocer el mejor método de preparación y el tiempo de calcinación necesario para formar diferentes especies superficiales, en base a los resultados de actividad en la reacción de ODS. Con los métodos antes descritos se sintetizaron catalizadores soportados con cargas de 3 (V3) y 9 (V9) % peso de V sobre la zirconia comercial y  $V_2O_5$  sobre un óxido mixto de Zr-Al (V9M, con 9 % peso de V), los catalizadores fueron secados en condiciones similares como fue descrito anteriormente y calcinados durante 4 h. El óxido mixto  $ZrO_2-Al_2O_3$  ( $Al_2O_3$  10 % peso) fue preparado por el método sol-gel, utilizando propóxido de zirconia e isopropóxido de aluminio como precursores.

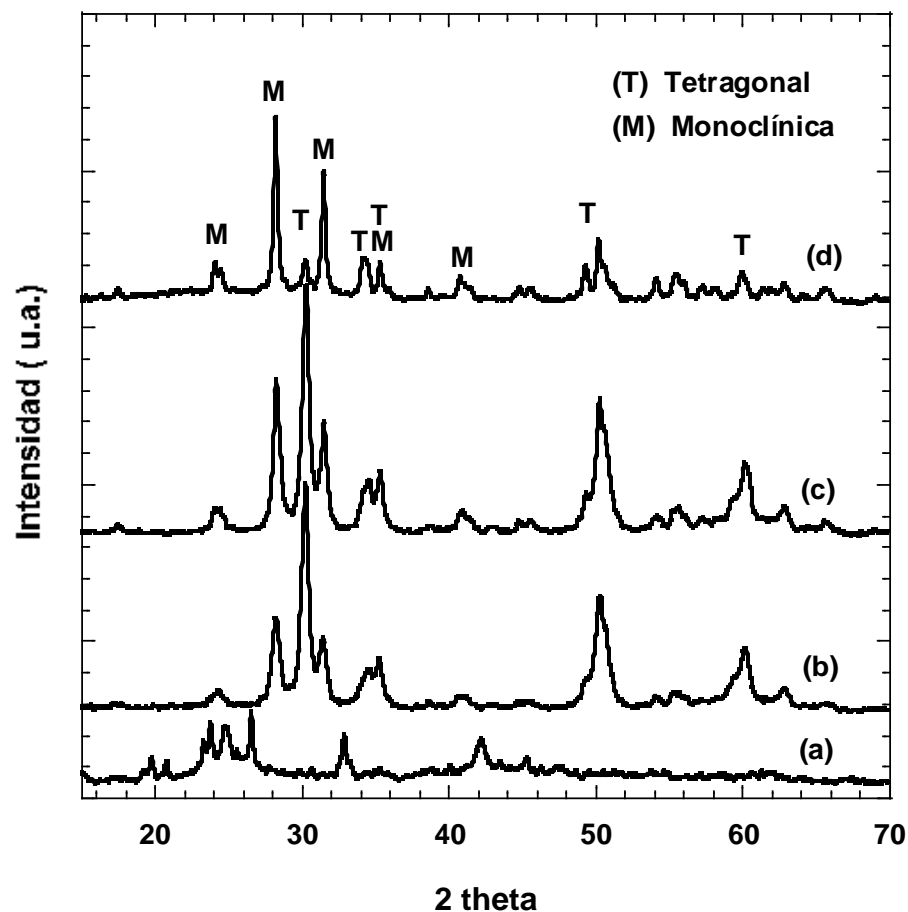


## 4.2 Caracterización de catalizadores

Los catalizadores sintetizados se sometieron a diversas pruebas con el objetivo de conocer sus propiedades texturales, las fases cristalográficas, la distribución del  $V_2O_5$  en el soporte y las especies presentes.

### 4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se obtuvieron los difractogramas de los catalizadores. La Figura 4.1 presenta los patrones de difracción de la zirconia comercial, calcinada durante 4, 12 y 24 horas a 500 °C. Como se puede observar en esta figura, la zirconia sin calcinar es amorfa. Existen tres estructuras cristalinas de la zirconia que han sido reportadas [Rack y col., 1996], que son la fase tetragonal, monoclinica, cúbica.

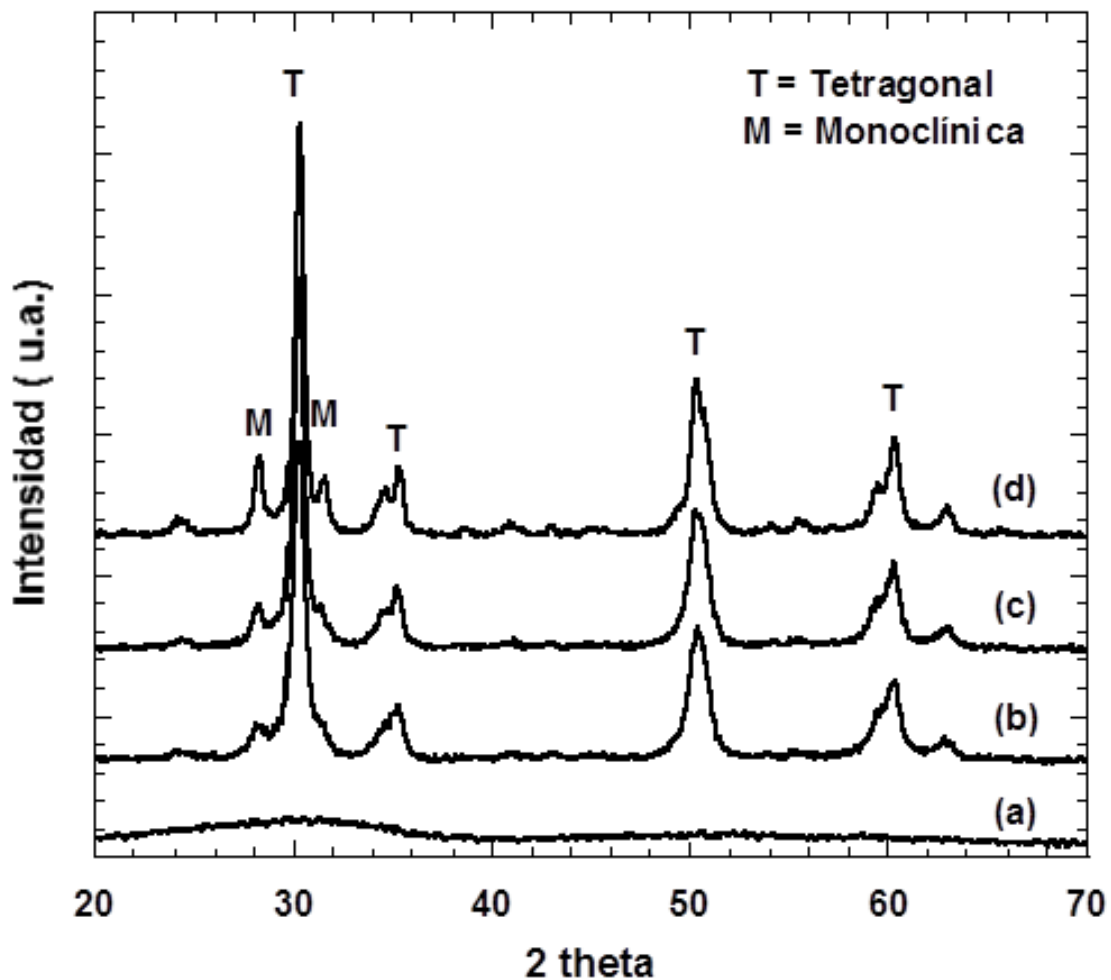


**Figura 4.1** Difractogramas de rayos X de la zirconia comercial sin calcinar (a) y calcinada a 500°C durante 4 (b), 12 (c) y 24 h (d).



Las muestras calcinadas muestran picos de difracción en el ángulo  $2\theta=30, 35, 51$  y  $60^\circ$  (JCPDS 14-534), debido a la presencia de la fase tetragonal y los picos de difracción en el ángulo  $2\theta=28.5, 31.3, 35.4$  y  $40.8^\circ$ , indican la presencia de la fase monoclinica (JCPDS 36-420). La fase tetragonal y monoclinica se puede notar desde las 4 horas de calcinación. Incrementando el tiempo de calcinación, aumenta la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica.

Los resultados de difracción de rayos X de la zirconia sintetizada por el método de sol-gel son presentados en la Figura 4.2, los resultados indican mayor crecimiento cristalino de la fase tetragonal y menor tamaño de cristales de la fase monoclinica a medida que aumenta el tiempo del tratamiento térmico.

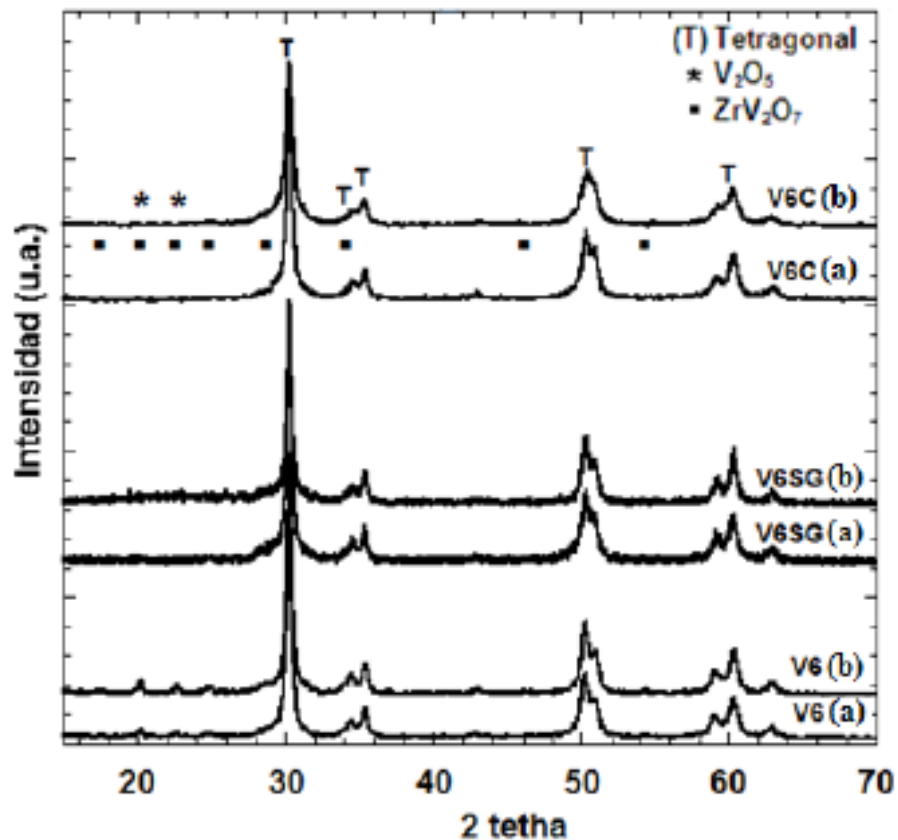


**Figura 4.2** Difractogramas de rayos X de la zirconia sol-gel sin calcinar (a) y calcinada a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 (b), 12 (c) y 24 h (d).



La Figura 4.3 muestra el efecto del tiempo de calcinación y síntesis de los catalizadores en los catalizadores con 6 % peso de V. Como se puede observar en el difractograma en todas las muestras existe una clara presencia de la fase tetragonal de zirconia, aún cuando fue variado el tiempo de calcinación.

En los catalizadores preparados por coprecipitación y sol-gel, el  $V_2O_5$  se asume que se encuentra bien distribuido en la superficie del soporte debido a que no existe presencia de cristales de este, mientras que con el catalizador preparado por impregnación hay presencia de  $V_2O_5$  y vanadato de zirconia ( $ZrV_2O_7$ ), lo que indica que existe un exceso en el recubrimiento de la monocapa.



**Figura 4.3** Difractogramas de rayos X del catalizador con 6% peso de V, preparados por el método de impregnación, sol-gel (SG) y coprecipitación (C). Calcinado a 4 h. (a), por 12 h. (b).





La Figura 4.4 presenta los difractogramas de los catalizadores con diferentes cargas de V, preparados por impregnación soportados en zirconia o mixto y calcinados 4h. el cual se observa que la incorporación de una pequeña cantidad de V, induce a la transformación de la fase de la zirconia, logrando la estabilización de la fase tetragonal. Los cristales de  $V_2O_5$  ( $2\theta=15, 20, 21.6, 26$  y  $31^\circ$ , JCPDS-ICDD 9-387) aparecen cuando la carga de vanadio aumenta y  $ZrV_2O_7$  ( $2\theta=17, 20, 23, 25, 29, 34, 46, 51$  y  $54^\circ$ , JCPDS 16-422) se forma como consecuencia de la migración de la zirconia dentro de los cristales de  $V_2O_5$  [Gazzoli y col., 2009; Su y col., 1998]. Cabe mencionar que, los picos de difracción más fuertes de  $V_2O_5$  y  $ZrV_2O_7$  se superponen alrededor de  $2\theta=20-26^\circ$ , los dos compuestos se identificaron de acuerdo con sus otros picos característicos.

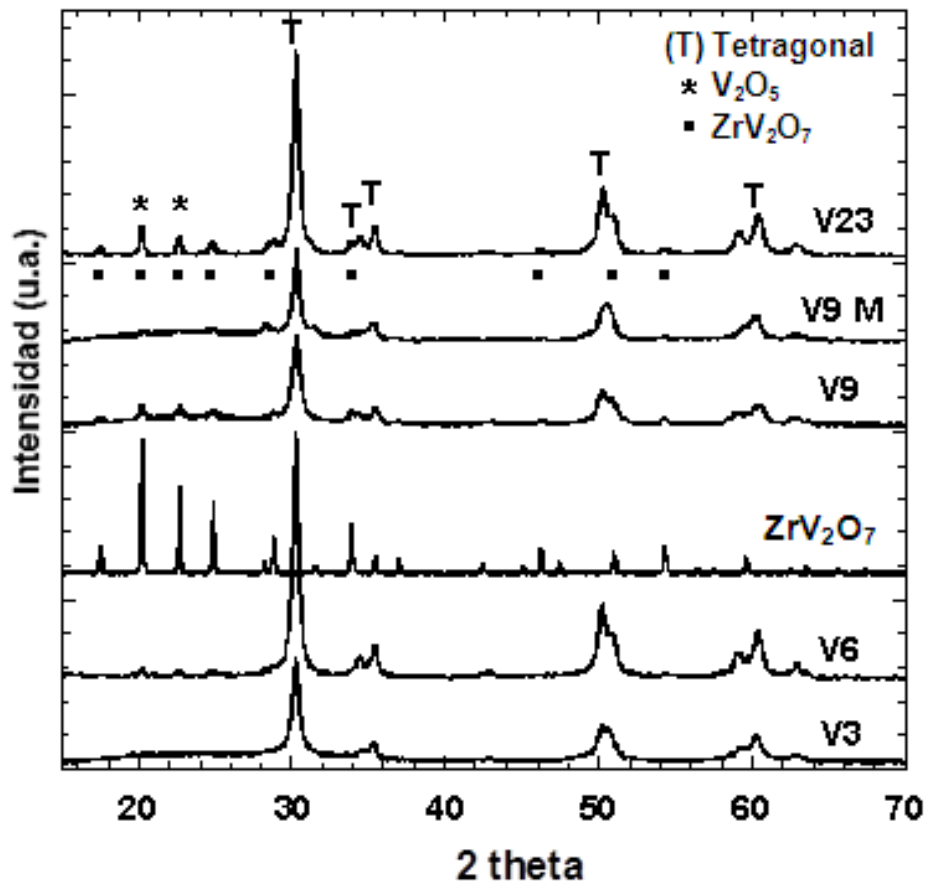


Figura 4.4 Difractogramas de rayos X de los catalizadores con diferentes cargas de V.



## 4.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

A los catalizadores se le realizó análisis elemental por microscopia de barrido (SEM-EDX). En la Tabla 4 se presentan los resultados del análisis elemental, con diferente contenido de vanadio y métodos de preparación. Observando los resultados, existe una menor cantidad de V (posiblemente superficial, por los límites de la técnica) en los catalizadores preparados por coprecipitación, esto se le atribuye a que el V es atrapado en la red de la zirconia.

**Tabla 4.** Resultados del análisis elemental.

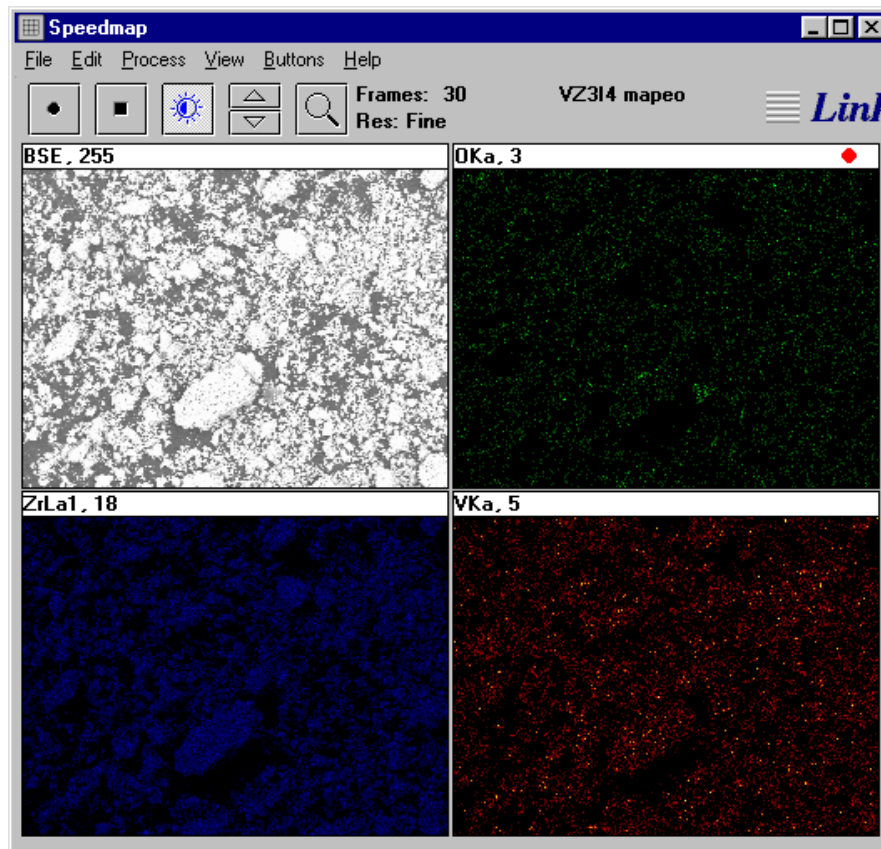
% peso de V*	Muestra	Método de Preparación	% V SEM
23	VZ 4	Impregnación	17
	VZ12	Impregnación	17
	VSG 4	Sol-gel	15
	VSG 12	Sol-gel	15
	VC 4	Coprecipitación	12
	VC 12	Coprecipitación	12
	6	V6 4	Impregnación
V6 12		Impregnación	7.5
V6SG 4		Sol-gel	6.5
V6SG 12		Sol-gel	6.5
V6C 4		Coprecipitación	5.0
V6C 12		Coprecipitación	5.0
3		V3 4	Impregnación
9	V9 4	Impregnación	8.7
	V9M 4	Impregnación	8.5

\* Carga nominal

En la Figura 4.5 se presenta la micrografía para V3 a manera de ejemplo del mapeo del análisis elemental y las correspondientes al resto de los catalizadores son similares a ésta, por lo cual no se presentan. En la Figura 4.5 se puede apreciar claramente que el metal depositado



(V), representado por los puntos en color rojo, se encuentran bien disperso en la superficie de la zirconia, es decir, los catalizadores presentan una superficie homogénea. La temperatura Tamman del  $V_2O_5$  es de  $370\text{ }^\circ\text{C}$  y los catalizadores fueron calcinados a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , esto causa que las especies de V sean muy movibles, lo cual lleva al cubrimiento de óxido de vanadio sobre el soporte [Weckhuysen y col., 2003].



**Fig 4.5.** Micrograma de V3 con mapeo de análisis elemental de V, O y Zr.

### 4.2.3 Fisorción de $N_2$

La Tabla 5 muestra las propiedades texturales de los soportes y catalizadores sintetizados por los diferentes métodos. Los catalizadores presentan resultados típicos como son: área específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro. Como se observa en ésta, el área disminuye cuando el contenido de V aumenta, lo cual puede ser debido a la penetración de especies de V en los poros del soporte durante la etapa de impregnación. Se puede observar que el área disminuye de  $74$  a  $11\text{ m}^2/\text{g}$ , conforme se incrementa la carga de vanadio. Sin



embargo, cuando se sintetizaron los catalizadores por el método de sol-gel o coprecipitación, las propiedades texturales mejoraron.

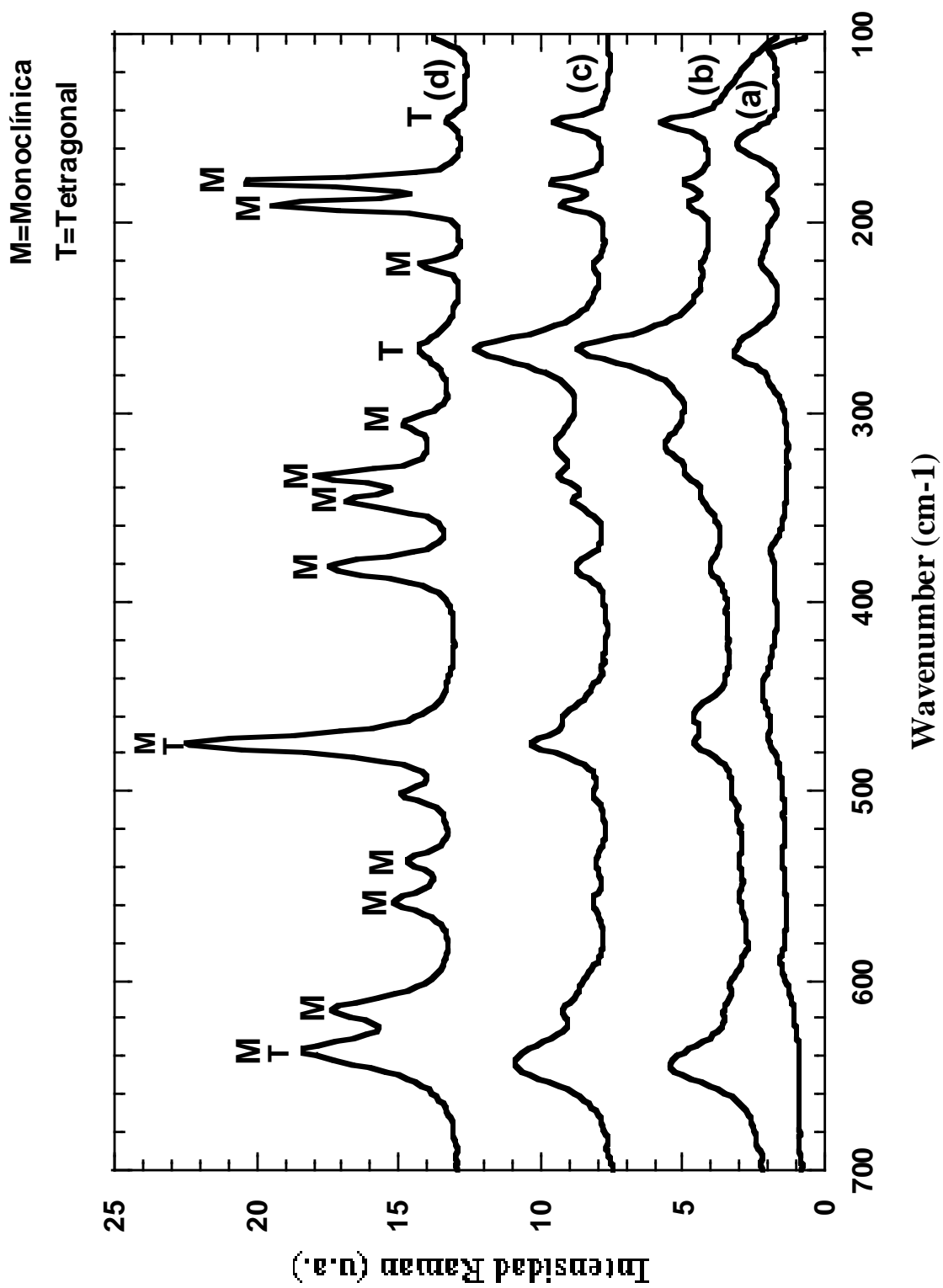
**Tabla 5.** Propiedades texturales de los soportes y catalizadores

<b>Muestra</b>	<b>V (% peso)*</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro (Å)</b>
ZrO <sub>2</sub>	0	74	71
ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	63	59
V3	3	60	80
V6	6	34	111
V6C	6	47	30
V6SG	6	60	128
V9	9	21	95
V9M	9	47	69
V23	23	11	91

\* Carga nominal

#### 4.2.4 Espectroscopia Raman

El espectro Raman de la zirconia comercial a diferentes tiempos de calcinación se presenta en la Figura 4.6. La existencia de fases metaestables de la zirconia tetragonal, monoclinica y cúbica puede ser confirmada por esta técnica. La fase tetragonal de la zirconia consiste de las siguientes bandas 48, 263, 325, 472, 608 y 640 cm<sup>-1</sup>, la fase cúbica su banda característica está en 490 cm<sup>-1</sup> y la fase monoclinica son 180, 188, 224, 335, 382, 537, 559, 618 y 640 cm<sup>-1</sup> [Klimova y col., 1998]. La presencia de la fase tetragonal y de la monoclinica confirman los resultados obtenidos en rayos X, donde sólo se observa la presencia de la fase tetragonal y monoclinica. Al aplicar esta técnica a los catalizadores, estos presentaron fluorescencia y no se puede analizar las especies presentes, por ello no se muestran resultados de ellos.



**Fig. 4.6** Espectro Raman de la zirconia comercial sin calcar (a) y calcinada a 500 °C durante 4 (b), 12 (c) y 24 h (d).



## 4.2.5 Actividad catalítica

Los productos de la reacción y reactivos sin reaccionar fueron analizados por cromatografía de gases (GC-FID), donde cada compuesto tiene un tiempo de retención único.

Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor batch, donde a través de un sistema de calentamiento se mantiene a 60 °C, 50 mL de mezcla reactiva (1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT, 1g de 4,6-DMDBT en 1 L de acetonitrilo grado reactivo), 100 mg de catalizador y 0.5mL de agente oxidante, obteniéndose muestras para seguir la reacción a 15, 30, 60, 90 y 120 min. En la ODS, el azufre divalente del DBT se oxida por medio de una adición electrofílica de los átomos de oxígeno que proviene de la descomposición del agente oxidante, con la primera adición del oxígeno se forma el sulfóxido y posteriormente la sulfona.

El resultado de la prueba de ODS realizada con el soporte comercial se muestra en la Figura 4.7 que presenta el perfil típico de la producción de sulfonas, en el cual se realizó con la zirconia comercial como referencia, para obtener la aportación del soporte en el avance de la reacción de oxidación en las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Los resultados muestran que a los 15 minutos de haberse iniciado la reacción, la conversión de los DBT's a sus respectivas sulfonas alcanza sólo el 4% de producción, lo cual hace que la contribución de la zirconia sea baja.

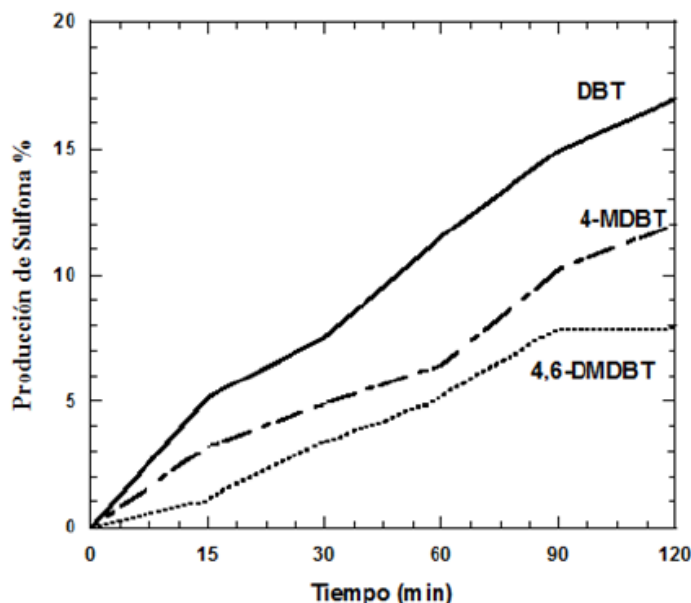
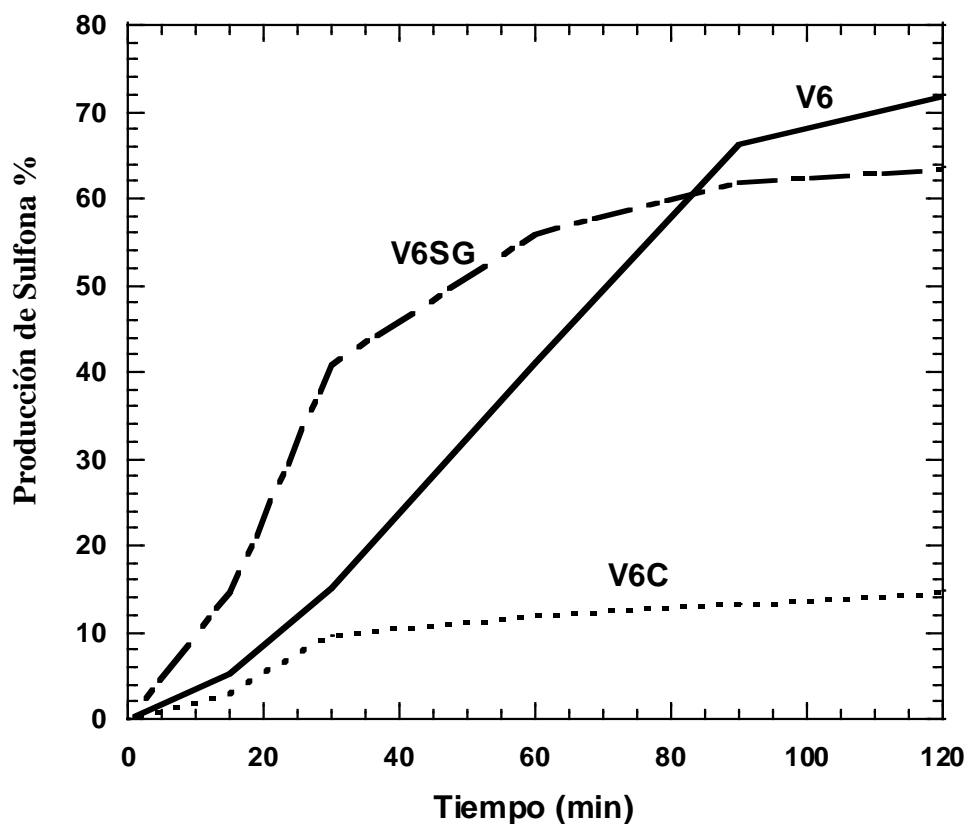


Fig. 4.7 Blanco de ODS con ZrO<sub>2</sub> comercial



En la Figura 4.8 se muestra la variación de la actividad de los catalizadores con 6% peso de V con respecto al tiempo, estos fueron sintetizados por los diferentes métodos y calcinados durante 4 h.

La producción de DBT sulfona a las 2 h. de reacción es la siguiente: 72, 64 y 15 % para V6, V6SG y V6C respectivamente, dando como resultado la siguiente tendencia de los catalizadores en base a su desempeño  $V6 > V6SG > V6C$ , obteniéndose que el método de impregnación proporciona mayor actividad que el de sol-gel ó coprecipitación, indicando que el método de preparación del catalizador influye en los resultados de actividad. Lo cual es congruente a los resultados de TPR (ver Tabla 6, en la sección 4.2.5 donde será discutida esta congruencia). Esta mayor actividad del catalizador por el método de impregnación se le atribuye a la existencia de cristales de  $V_2O_5$  (ver Fig. 4.3).

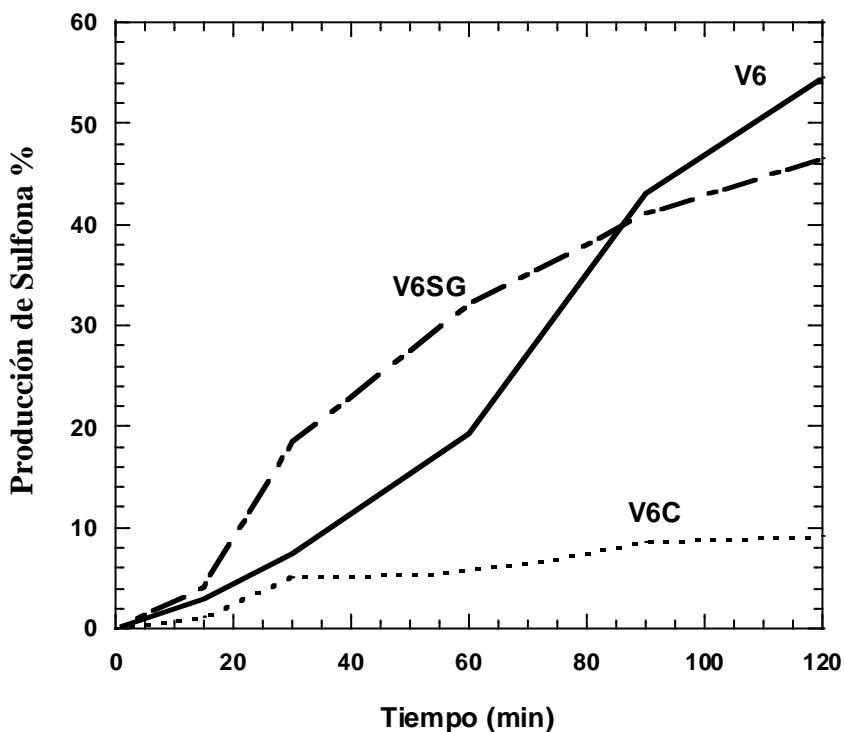


**Fig. 4.8** Producción de DBT sulfona con los diferentes métodos de preparación y calcinados durante 4 h.



Realizando el análisis en la Figura 4.9 y 4.10, donde se presenta la producción de 4-MDBT sulfona y 4,6-DMDBT sulfona, respectivamente, estas nos permiten apreciar que el catalizador V6, nos da mayor producción de 4-MDBT sulfona y 4,6-DMDBT sulfona, 54 y 42 % respectivamente con respecto a los otros métodos de preparación. De igual manera nos permite ver que la reactividad de la serie aumenta con el método de preparación. En el caso del termograma mostrado en la figura 4.19 presenta mayor grado de reducción V6 que V6SG y este a su vez mayor que V6C (ver Tabla 6).

En el gráfico 4.11 se presentan los resultados obtenidos para cada tipo de catalizador en base a diferentes métodos de preparación y calcinados durante 12 h. esto para evaluar el desempeño de ellos en la reacción de ODS, variando el tiempo de calcinación. El método de impregnación da mejor resultado de actividad debido al contacto de la fase activa que se encuentra bien distribuida en el soporte (ver Fig. 4.5) con las moléculas organoazufradas. Sin embargo, comparándolo con el catalizador calcinado durante 4 h (V6 4) presenta mejores resultados de producción de sulfonas (ver. Figs. 4.8, 4.9 y 4.10).



**Fig. 4.9** Producción de 4-MDBT sulfona con los diferentes métodos de preparación y calcinados durante 4 h.



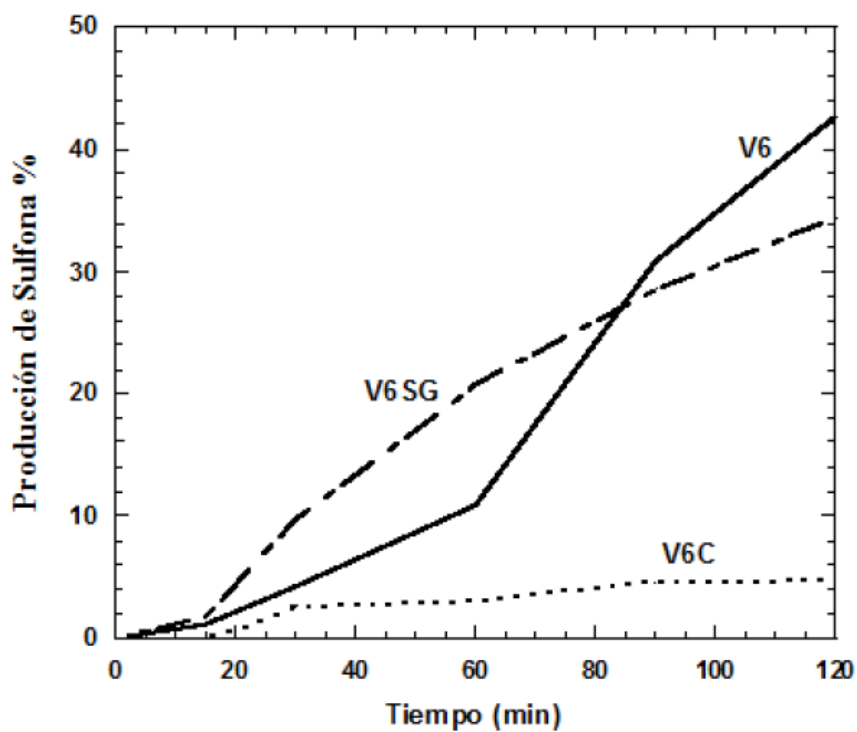


Fig. 4.10 Producción de 4,6-DMDBT sulfona con catalizadores a diferentes métodos de preparación y calcinados durante 4h.

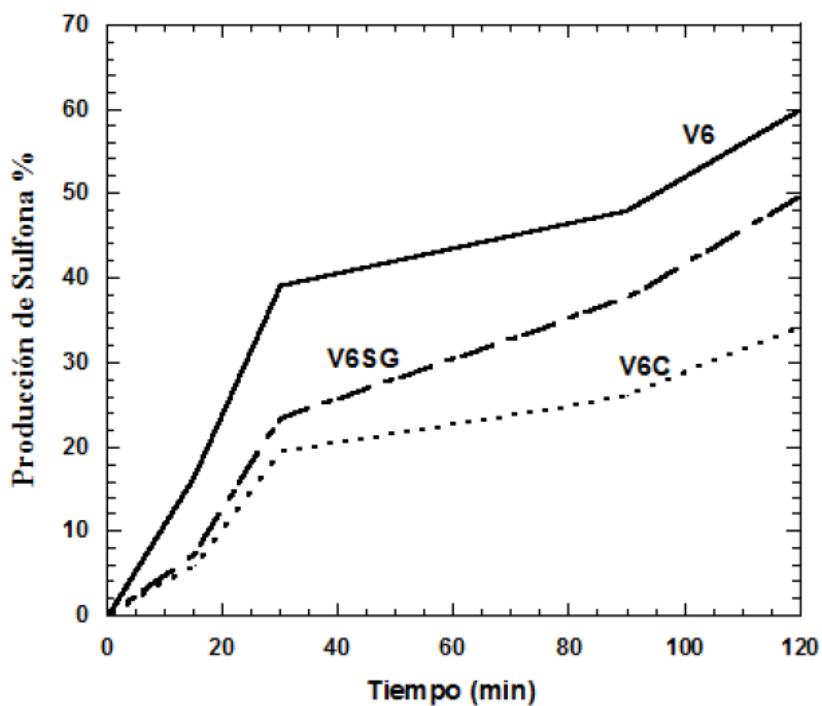
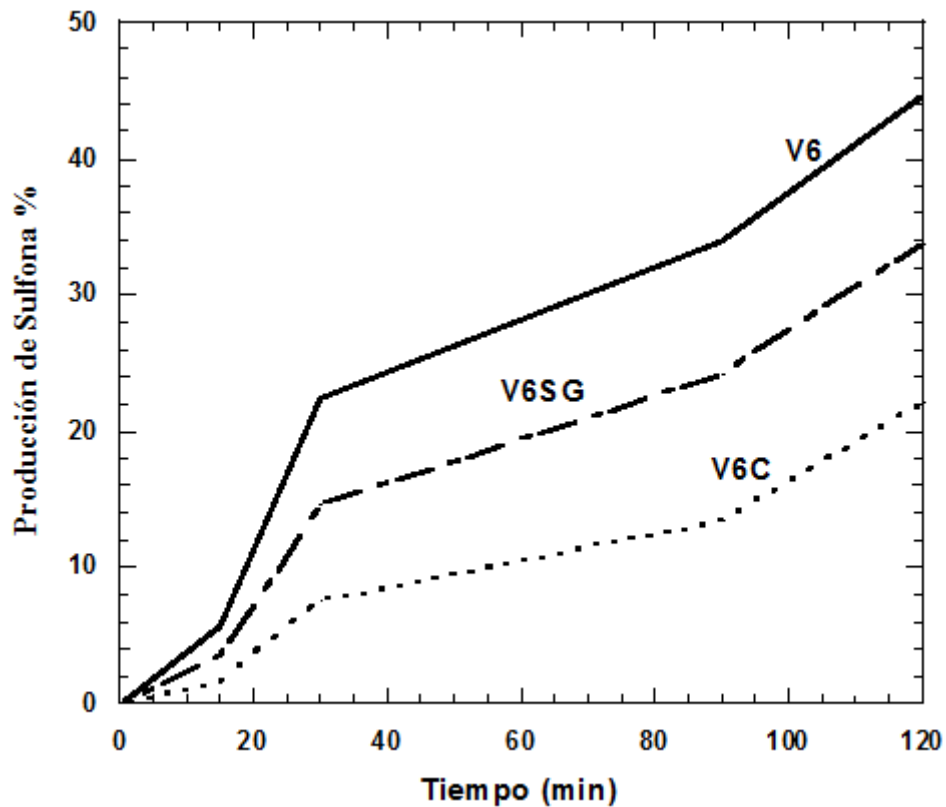


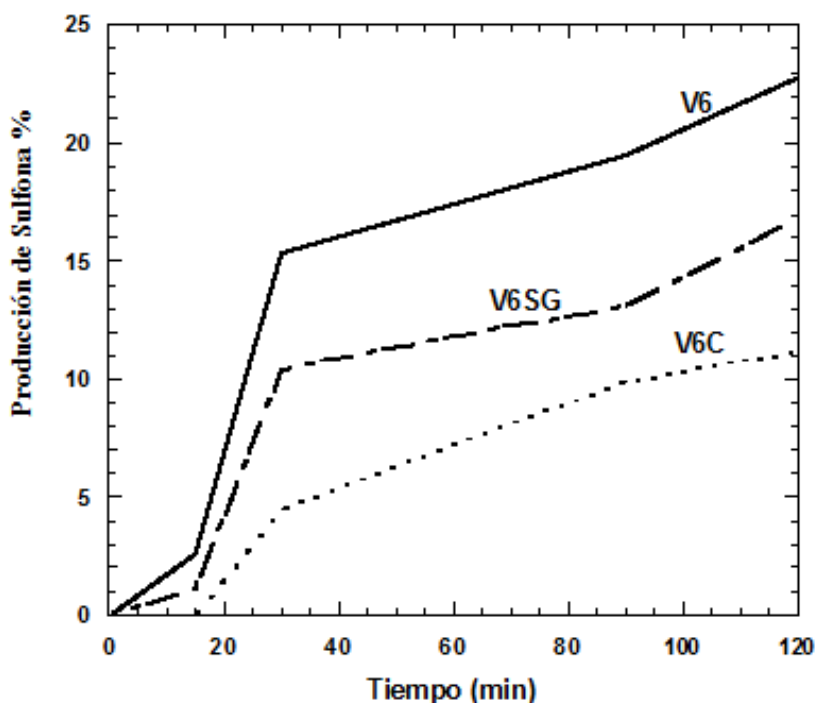
Fig. 4.11 Producción de DBT sulfona con catalizadores a diferentes métodos de preparación y calcinados durante 12 h.



Las Figs. 4.12 y 4.13 presentan una comparación de los resultados de actividad (4-MDBT sulfona y 4,6-DMDBT sulfona, respectivamente) de los catalizadores sintetizados por diferentes métodos de preparación y calcinados durante 12 h. Se observa que los porcentajes de producción de sulfona del 4-MDBT y 4,6-DMDBT son altos en el catalizador preparado por impregnación. Siendo 22 % mayor en producción de 4-MDBT sulfona el V6 con respecto al V6C y 12% más de 4,6-DMDBT de V6 con respecto a V6C.



**Fig. 4.12** Gráfica de 4-MDBT sulfona con catalizadores a diferentes métodos de preparación y calcinados durante 12 h.

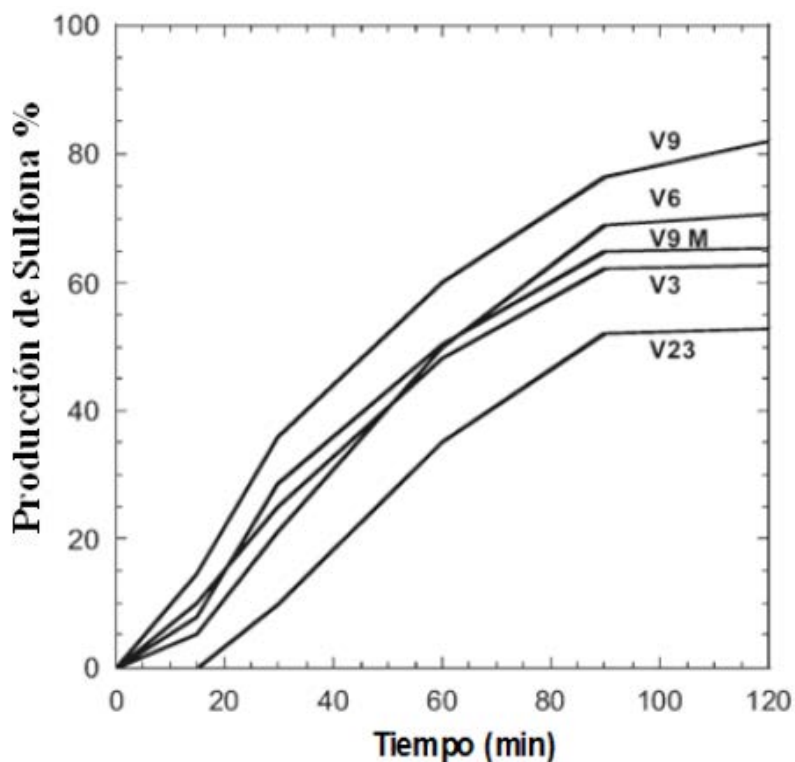


**Fig.4.13** Gráfica de 4,6-DMDBT sulfona con catalizadores a diferentes métodos de preparación y calcinados durante 12 h.

V9M, con la misma carga de V y mayor área específica (ver Tabla 6), solamente logró 65 % de producción de DBT sulfona, indicando que no existe una correlación con el área específica. V3 y V6 alcanzaron 63% y 71% de producción, respectivamente y V23 solamente 53% de DBT sulfona. La actividad de la ODS aumenta como se incrementa la carga de V hasta la monocapa (6-9 % peso de V), donde los resultados de DRX muestran que la presencia de  $V_2O_5$  comienza a aparecer, y posteriormente la actividad de la ODS disminuye. Rack y col. [1996] reportó que la formación  $V_2O_5$  para cubrir la monocapa completa sobre la superficie de  $ZrO_2$  es de 9% en moles, dando 2.3 moléculas de  $V_2O_5/nm^2$ . En nuestro caso, corresponde a 8% peso de V. Además, cuando la carga de V se incrementó, el vanadato de zirconia ( $ZrV_2O_7$ ) se formó considerablemente, esta especie posiblemente no es activa en la reacción de ODS. En este sentido, el  $ZrV_2O_7$  fue evaluado en la reacción de ODS, y los resultados se presentan en la Tabla 6, junto con todos los rendimientos de DBT sulfona de todos los catalizadores. Estos resultados muestran la actividad de  $ZrV_2O_7$  es el más bajo y notablemente menor que el  $V_2O_5$  (másico, sin soportar), mientras que la actividad de la ODS en los catalizadores soportados es considerablemente mayor.

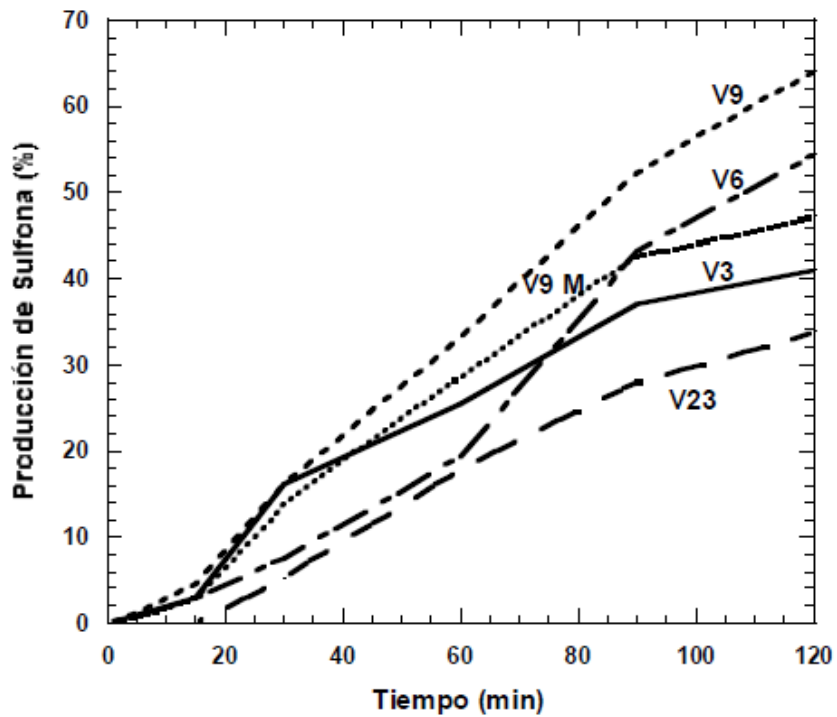


La Figura 4.14 presenta la producción del DBT sulfona de los catalizadores con diferentes cargas de V y calcinados por 4 h., donde se puede observar los resultados de actividad durante 120 min. de reacción. V9 alcanzó la mayor actividad de la serie, con una producción de 82% de DBT sulfona.

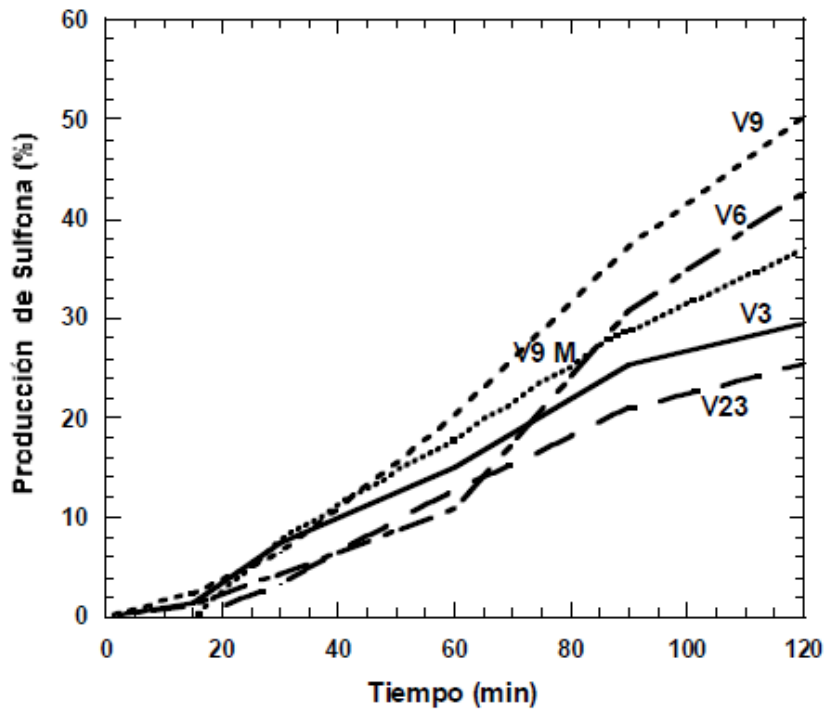


**Fig. 4.14** Producción de DBT sulfona en función del tiempo de reacción con diferentes cargas de V.

Las Figs. 4.15 y 4.16 presentan una comparación de los resultados de actividad de los catalizadores sintetizados por impregnación, con diferentes cargas de V y calcinados durante 4h. Se observa que los porcentajes de producción de sulfona del 4-MDBT y 4,6-DMDBT aumentan conforme aumenta la carga de vanadio, logrando V9 64% y 50% de 4-MDBT y 4,6-DMDBT sulfona respectivamente, aunque para V23 la actividad decrece debida posiblemente a la segregación de  $V_2O_5$  o a la formación de  $ZrV_2O_7$ .



4.15 Producción de 4-MDBT sulfona en función del tiempo de reacción con diferentes cargas de V.



4.16 Producción de 4,6-DMDBT sulfona en función del tiempo de reacción con diferentes cargas de V.



La oxidación del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en presencia de V9 puede ser observado en la Fig. 4.17. Todos los catalizadores muestran tendencia similar en la reacción de ODS, aunque estos no son presentados para los demás catalizadores. Estos resultados muestran que la reactividad de los DBT's disminuye en el siguiente orden: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, esto es consistente con resultados previos como son esperados en catalizadores sólidos [Chica y col., 2006; Cedeño y col., 2008., Gonzalez y col., 2009]. Ishihara y col. [2005] reportó que el orden de reactividad de los DBT's fue invertido entre los experimentos desarrollados en presencia de un catalizador sólido y los desarrollados en ausencia de él, sugiriendo que cuando un catalizador fue utilizado, el parámetro principal que rige la reactividad ya no era la densidad de electrones en el átomo de azufre.

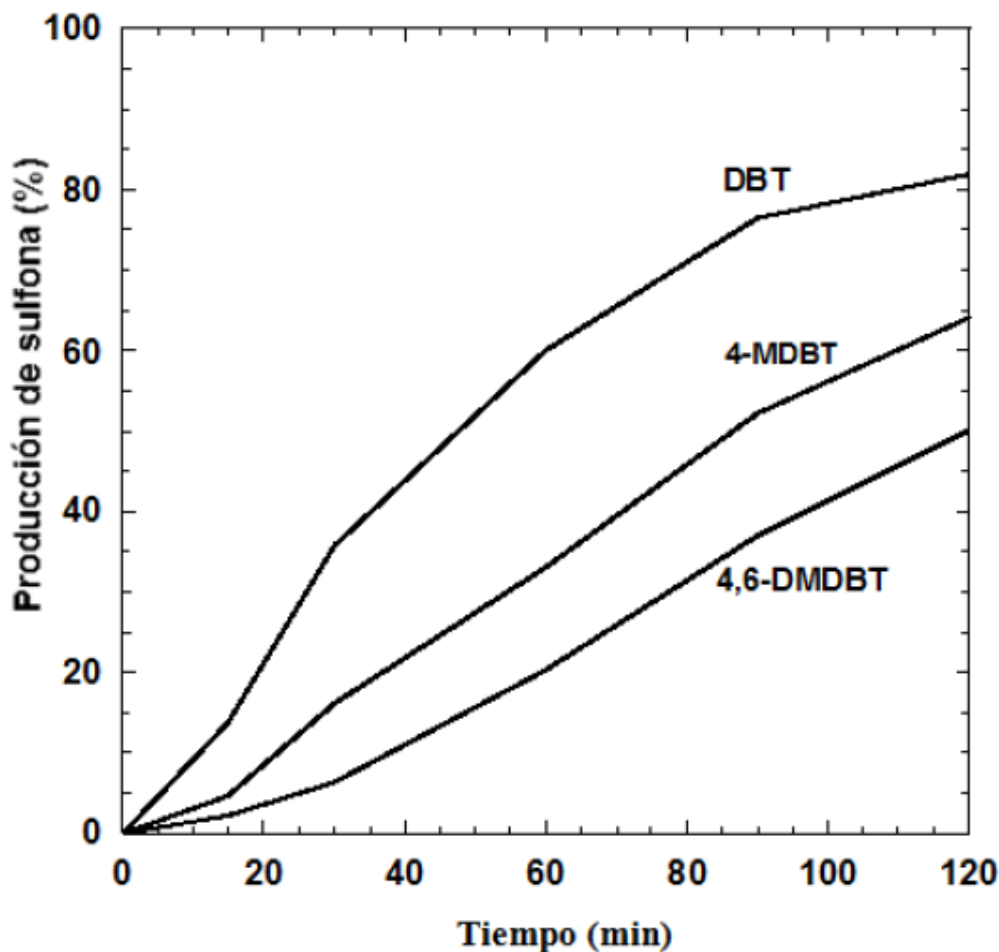


Fig. 4.17 Producción de DBT sulfona en función del tiempo de reacción con V9.



La reactividad de los DBT's en la HDS disminuye en el orden de DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, mientras que para la oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y ácido fórmico en ausencia de un catalizador es exactamente opuesto que la HDS [Ito y col., 2006; Quian, 2008]. De hecho, para DBT, 4-DMDBT y 4,6-DMDBT, la diferencia en la densidad electrónica en el azufre es muy pequeña (5.739, 5.758 y 5.760, respectivamente) y este es el impedimento estérico de los grupos metilo que gobierna la reactividad: los grupos metilo se convierten en un obstáculo para el acceso del átomo de azufre a la fase activa catalítica (en sistemas heterogéneos). Un resultado similar fue obtenido en este estudio, lo que significa que la velocidad de reacción es modulada por el impedimento estérico inducido por los DBT's sustituyentes y no por la densidad electrónica en los átomos de azufre.

La diferencia en la reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos de nuestro sistema catalítico de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puede ser explicada por el impedimento estérico causado por los grupos metilo en el anillo bencénico, que no permiten que la especie oxidante tenga contacto con el átomo de azufre, lo que concuerda con la literatura reportada por Te y col. [2001].

De acuerdo con la literatura [Struckul, 1992], el peróxido de hidrógeno debe ser activado para incrementar su reactividad. Los elementos de transición con configuración  $d^0$ , como el Mo (VI), W (VI), V (V) y Ti (IV) que contienen la unidad M=O (molibdenilo, tungstenilo, vanadilo y titanilo), involucran comúnmente rutas peroxometálicas [Arends y col., 2001], aunque el V (V) puede emplear también rutas oxometálicas dependiendo del sustrato. Las reacciones que usualmente involucran rutas peroxometálicas son epoxidaciones de olefinas y oxidaciones de heteroátomos [Arends y col., 2001]. De acuerdo con esto, se esperaría que la ruta empleada por el vanadio en los procesos de ODS fuese la peroxometálica, pero esto implica que el metal no sufre ningún cambio en su estado de oxidación, lo que está en desacuerdo con los cambios de coloración observados durante la reacción.

#### **4.2.6 Reducción a Temperatura Programada**

La reducción a temperatura programada se realizó con el propósito de evaluar el estado de oxidación del V depositado, el grado de reducción y su posible interacción con el soporte. Los termogramas obtenidos para los catalizadores se muestran en las figuras 4.18, 4.19 y 4.20.



Los resultados cuantitativos del TPR se muestran en la Tabla 6 como grados de reducción. En ella se puede observar que, para los catalizadores preparados por impregnación, la reducibilidad incrementó con el aumento de la carga de vanadio, hasta el catalizador V9, y el grado de reducción disminuyó para V23, mientras que  $ZrV_2O_7$  es menos reducible que  $V_2O_5$ .

**Tabla 6.** Resultados de TPR y reacción de ODS.

Muestra	Grado de reducción(%) <sup>a</sup>	Producción de sulfona (%) <sup>b</sup>			$H_2O_2$ remanente (%) <sup>b</sup>
		DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	
V3	87	63	41	30	29
V6	95	71	54	43	7
V6C	43	15	9	5	95
V6SG	86	63	46	34	19
V9	96	82	64	50	6
V9 M	83	65	47	37	22
V23	79	53	37	21	87
$ZrO_2$	0	17	12	8	97
$ZrV_2O_7$	78	12	5	0	90
$V_2O_5$	100	37	28	23	5

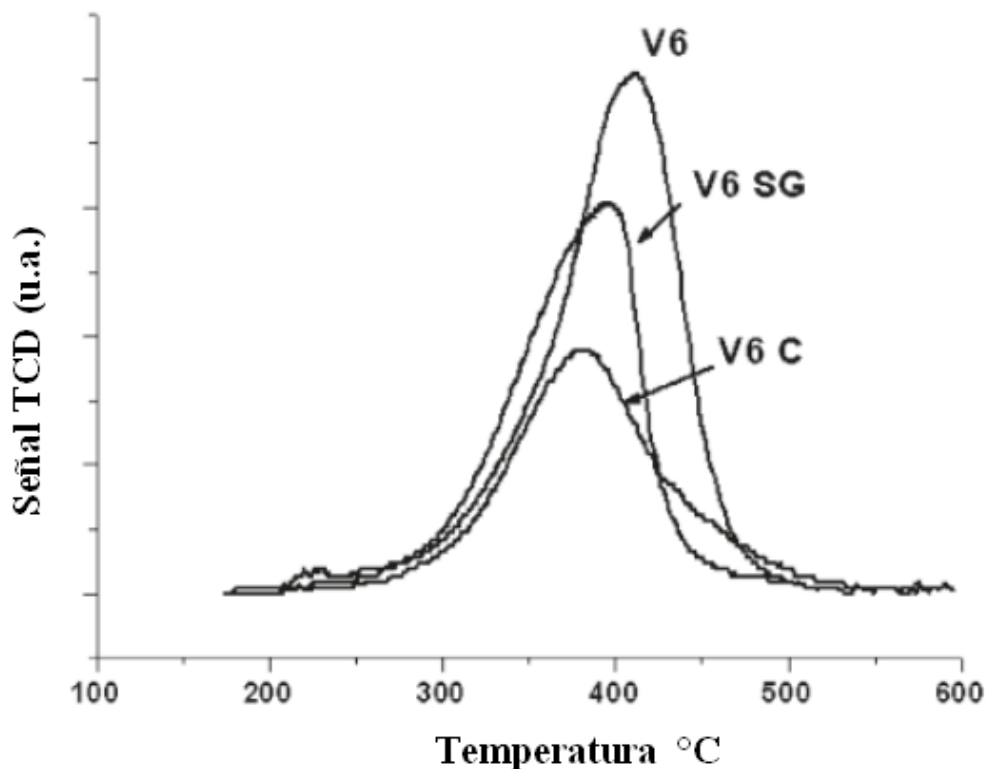
<sup>(a)</sup> Obtenido por TPR. <sup>(b)</sup> después de 2 h. de reacción ODS.

La Figura 4.18 muestra los patrones de TPR de los catalizadores con 6 % peso de V preparado por los diferentes métodos. El catalizador preparado por coprecipitación (V6C) presenta la menor cantidad de especies reducibles, ya que el vanadio es atrapado en la red de la zirconia. En contraste, en V6 los óxidos de vanadio son depositados en la superficie del soporte, así la interacción V-soporte es menor y la reducibilidad de las especies de V es mayor (ver Tabla 6). Mientras que para V6SG, en la que el precursor de V se incorporó en una zirconia sin calcinar, esta fue sintetizada por sol-gel durante la etapa de impregnación, la interacción V-soporte mejoró disminuyendo la reducibilidad de las especies de V. Esta comparación se hace para explicar el desempeño de estos catalizadores en la reacción de ODS, una diferencia encontrada entre estos catalizadores con la misma carga nominal de V se basa en la diferencia de tamaños



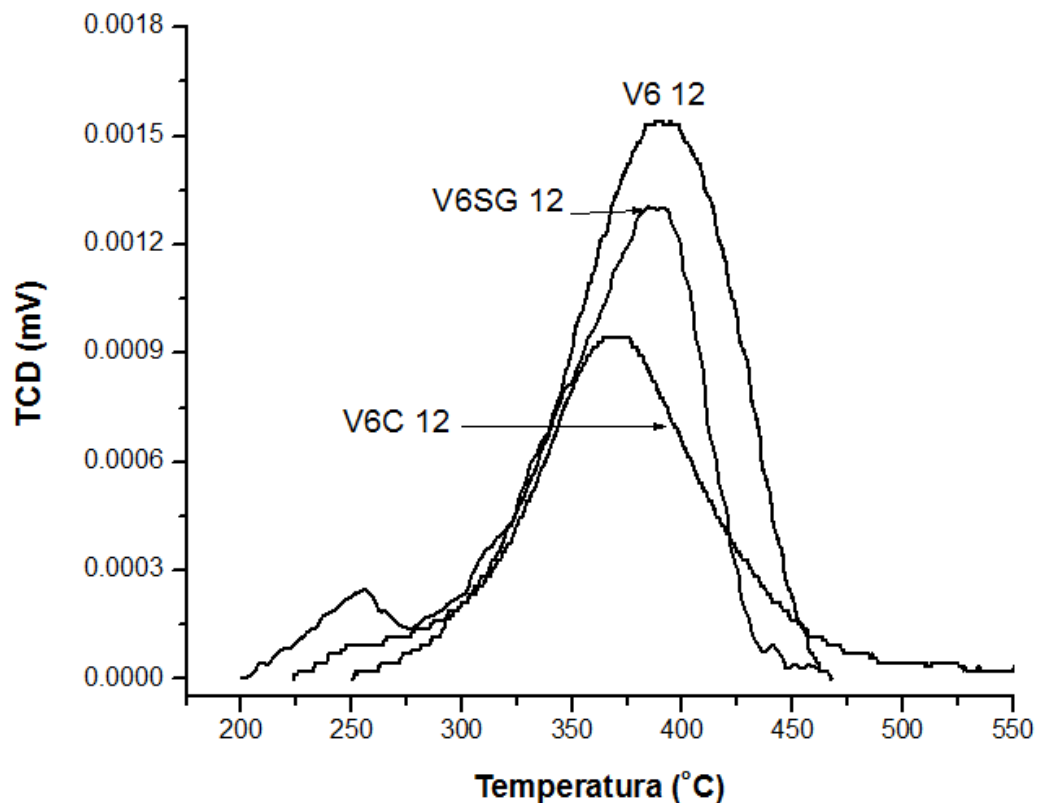


de los cristales, si bien esta variable no fue medida, los resultados de la Fig. 4.3 permite concluir que existe una presencia de  $V_2O_5$  en los catalizadores preparados por impregnación, el cual se le puede atribuir esta actividad.



**Fig. 4.18** Patrones de TPR de los catalizadores preparados por el método de sol-gel (V6SG), coprecipitación (V6C) e impregnación (V6), calcinados a 4 h.

La Figura 4.19 muestra los resultados del comportamiento de los catalizadores con 6% peso de y calcinados durante 12 h. estos presenta el siguiente comportamiento de la reducibilidad de los catalizadores  $V6 > V6SG > V6C$ .

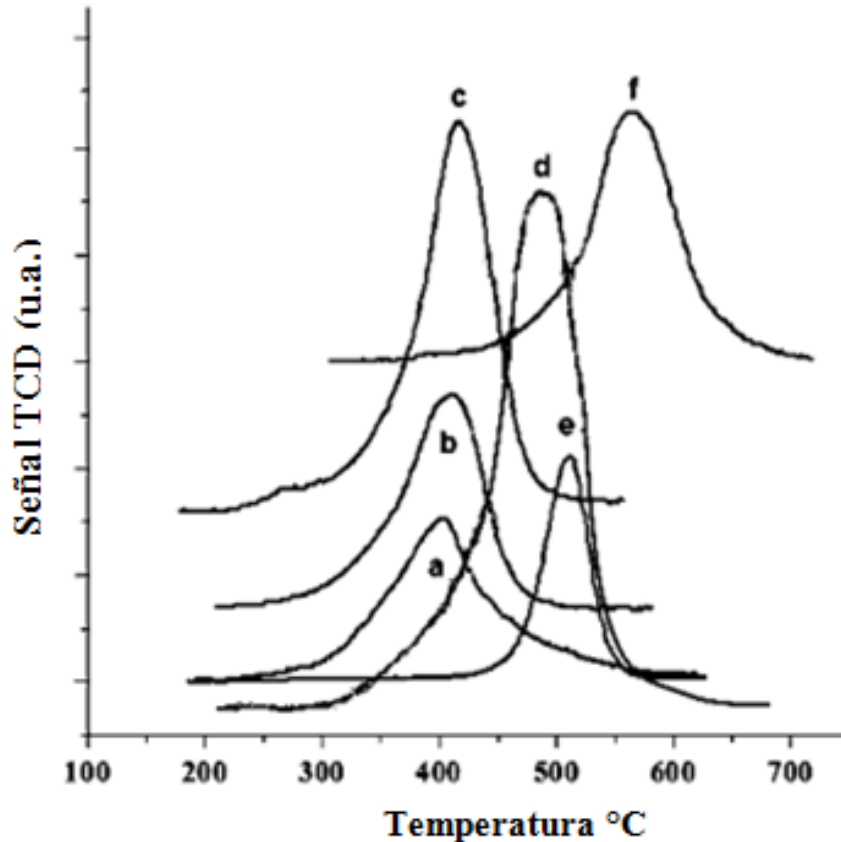


**Fig. 4.19** Patrones de TPR de catalizadores con diferentes métodos de preparación y calcinados durante 12 h.

La Figura 4.20 presenta los perfiles de TPR de los catalizadores con diferentes cargas de vanadio y calcinados a 4 h. La  $ZrO_2$  no mostró proceso de reducción en el rango de temperatura analizado (no se muestra). El  $V_2O_5$  (másico, sin soportar) exhibe un pico de reducción bien definido de 400 a 700 °C, con una temperatura máxima de reducción de ( $T_{max}$ ) a 560 °C. Este pico es asociado a la reducción de las especies  $V^{5+}$  a  $V^{3+}$  [Wachs y col., 2003]. Con bajo contenido de V ( $\leq 9\%$ ) los catalizadores exhiben un pico de reducción dependiendo de la carga de vanadio en los catalizadores y la reducción inicia entre 200 y 250 °C. Este cambio de temperatura puede ser atribuido a la presencia de especies de vanadio más fácilmente reducibles y bien distribuidas en la superficie del soporte y a la interacción especies de V-soporte. Con el incremento de la carga de V, el área del pico de reducción aumentó y la  $T_{max}$  cambió de 400 a 415 °C, esto debido a la interacción V-soporte disminuye la formación de especies poliméricas, V23 muestra un pico asimétrico, que inicia alrededor de 300 °C con



una cola de baja intensidad en el rango de 300-400 °C y una  $T_{max}$  alrededor de 495 °C. Acorde a los resultados de rayos X, V23 contiene principalmente  $ZrV_2O_7$ . El patrón de TPR del  $ZrV_2O_7$  puro, muestra un pico estrecho alrededor de 510 °C, que es similar al TPR de V23. Después de las pruebas de TPR de V23 y  $ZrV_2O_7$ , solamente  $V_2O_3$  y la fase monoclinica de la zirconia fueron identificadas por DRX (no se muestra).



**Fig. 4.20** Patrones de TPR de (a) V3, (b) V6, (c) V9, (d) V23, (e)  $ZrV_2O_7$  y (f)  $V_2O_5$ .

Antes del tratamiento de lixiviación de  $ZrV_2O_7$  (como se hizo referencia en el cap. 3), esta muestra fue sometida a TPR, y su perfil presentó un pequeño pico alrededor de 550 °C, que fue relacionado a la reducción de  $V_2O_5$  en exceso. Adicionalmente, el perfil de TPR en la Figura 4.20 (e) representa la reducción de  $ZrV_2O_7$  puro. Las diferencias en la  $T_{max}$  para V23 y  $ZrV_2O_7$  pueden ser atribuidas a las especies dispersas de  $ZrV_2O_7$  en la superficie de la zirconia y las especies de óxido de V prevalecen en V23.



### 4.2.7 Determinación de contenido de $H_2O_2$ por Yodometría.

Esta prueba consistió en determinar la cantidad de agente oxidante presente a lo largo de la reacción, con la cual es posible valorar la cantidad de peróxido de manera indirecta como se explica en el apéndice A. Acorde a previos resultados [Cedeño y col., 2008; Gómez y col., 2009], se observó que la descomposición del  $H_2O_2$  es diferente con cada catalizador y la mayor de este corresponde a los más altos rendimientos de sulfonas. Sin catalizador y DBT's, el  $H_2O_2$  no fue descompuesto. Los mismos experimentos, en presencia de un catalizador demostraron que la descomposición del  $H_2O_2$  ocurre apreciablemente (ver Tabla 6), mostrando la importancia del catalizador en la generación de especies de oxígeno reactivo. El  $V_2O_5$  y otros metales óxidos de transición realizan esta activación por generación de complejos peroxometalicos y ellos descomponen fácilmente el  $H_2O_2$  en un medio aprótico [Gómez y col., 2005]. Durante la reacción, el contenido de  $H_2O_2$  fue evaluado por titulación de yodometría (ver Anexo A), y los resultados se muestran en la Tabla 6. Se observó que el  $H_2O_2$  se descompone diferente con cada catalizador y la más alta descomposición (menor remanente de  $H_2O_2$ ) correspondió a la más alta producción de sulfona.

Las siguientes figuras muestran la relación O/S en el sistema durante la reacción de oxidación en presencia de los diferentes catalizadores. Los resultados muestran que V9 tuvo mayor capacidad de generar moléculas de oxígeno reactivo para oxidar y por lo tanto obtener una alta producción de sulfona. De los catalizadores con 6% peso de V obtenidos por diferentes métodos de preparación, V6 logró la más alta actividad de ODS, que corresponde a 71 % de DBT sulfona, 54 % de 4-MDBT sulfona y 43 % de 4,6-DMDBT sulfona en 2 h de reacción. Los catalizadores preparados por sol-gel (V6SG) presenta menor actividad catalítica (63, 46 y 34 % respectivamente) que V6. Esto puede ser atribuido a la disolución superficial del soporte durante la etapa de impregnación del precursor de V, modificando la interacción V-soporte, acorde a los resultados de TPR. En este sentido, el catalizador preparado por coprecipitación (V6C) tiene una fuerte interacción V-soporte, donde el V es atrapado en la red del soporte y la actividad de la ODS disminuye apreciablemente alrededor de 15, 9 y 5 % de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT sulfona, respectivamente.



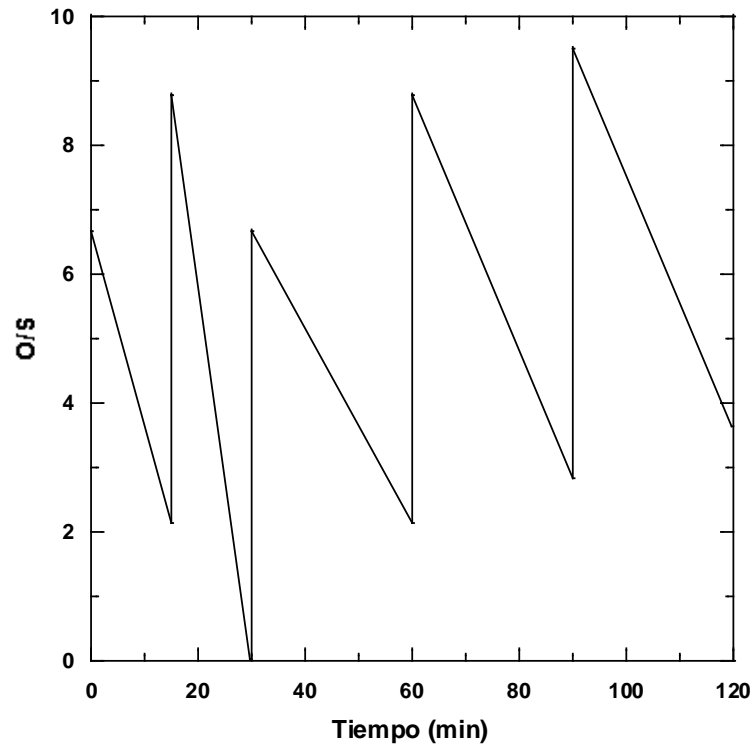
Las diferencias observadas en la actividad de la ODS son atribuidas al método de preparación. En el método de impregnación y sol-gel el precursor de V utilizado fue reducido en una disolución de ácido oxálico y subsecuentemente las especies de V fueron reoxidadas durante el mismo tiempo de calcinación (4 h), esto no podría haber sido suficiente para lograr la misma distribución de las especies de vanadio. La actividad de la ODS muestra una relación con las especies de V reducibles y la capacidad de descomposición del oxidante de los catalizadores, que no es una función de las propiedades texturales. Como fue descrito por González y col. (2009) y Gómez y col. (2009), los catalizadores de vanadio “activan” el  $H_2O_2$  por rutas homolíticas o heterolíticas. En la ruta homolítica los metales de transición catalizan la auto oxidación de radicales libres con un cambio de estado de oxidación.

La ruta heterolítica involucra la formación de complejos de tipo oxo y peroxometálico, donde solo el primero va a un proceso redox. Los catalizadores preparados por el método de sol-gel y coprecipitación mostraron tener una fuerte interacción con la zirconia, como se observó por su baja reducibilidad en las pruebas de TPR (ver Figura 4.9 y Tabla 6). Con estos catalizadores (V6, V6SG y V6C), la cantidad de  $H_2O_2$  en el sistema después de la reacción disminuye a medida que la reducibilidad aumenta, lo que indica que la descomposición homolítica del oxidante no es responsable de la oxidación de los DBT's [Gómez y col., 2009]. Así, acorde a estos resultados, un heterocomplejo de V es la especie oxidante responsable de la oxidación de los DBT's. Se observó también que V9 logra activar más selectivamente con un bajo porcentaje de peróxido y su actividad es mayor que el de V6. Así, los catalizadores promueven la creación de especies reactivas oxidantes, que reaccionan con los DBT's para producir DBT's sulfonas. Por esta razón, la actividad de la ODS depende de la capacidad de los catalizadores en descomponer el oxidante en oxígeno reactivo y que no es función de las propiedades texturales.

A continuación se muestra la relación O/S presente durante el desarrollo de la reacción de ODS. La Figura 4.21 presenta la variación del agua oxigenada en el sistema reaccionante. Se inició con una relación O/S= 6.5, para los 15 min. donde se realizó la primera adición, se observa que se tiene una acumulación de  $H_2O_2$  en este punto de análisis y de forma general, la zirconia genera poca descomposición del  $H_2O_2$ , el cual refleja una acumulación de agente

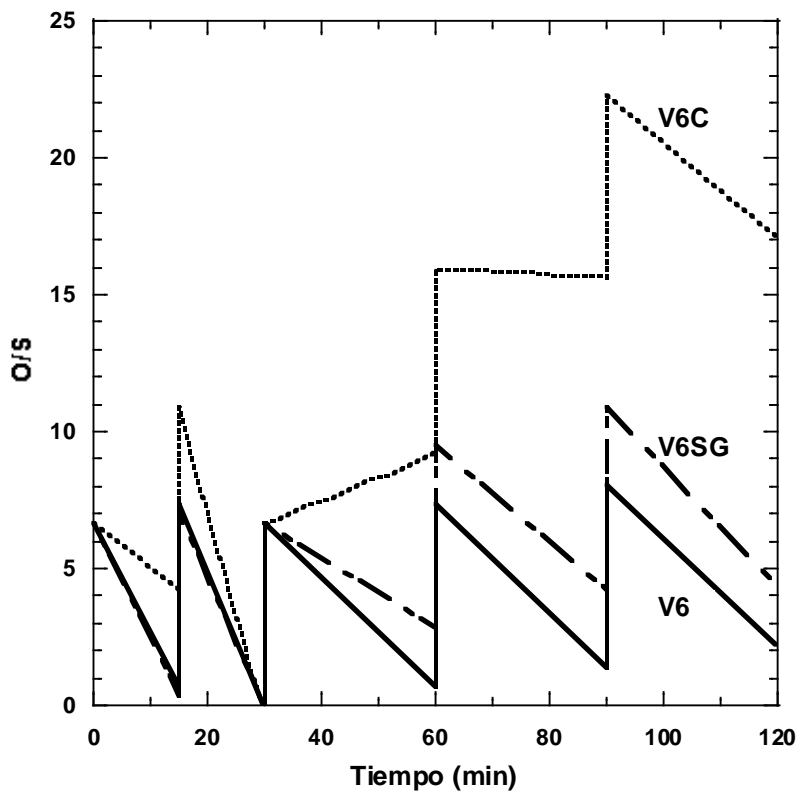


oxidante durante el periodo de reacción y es congruente con los resultados.



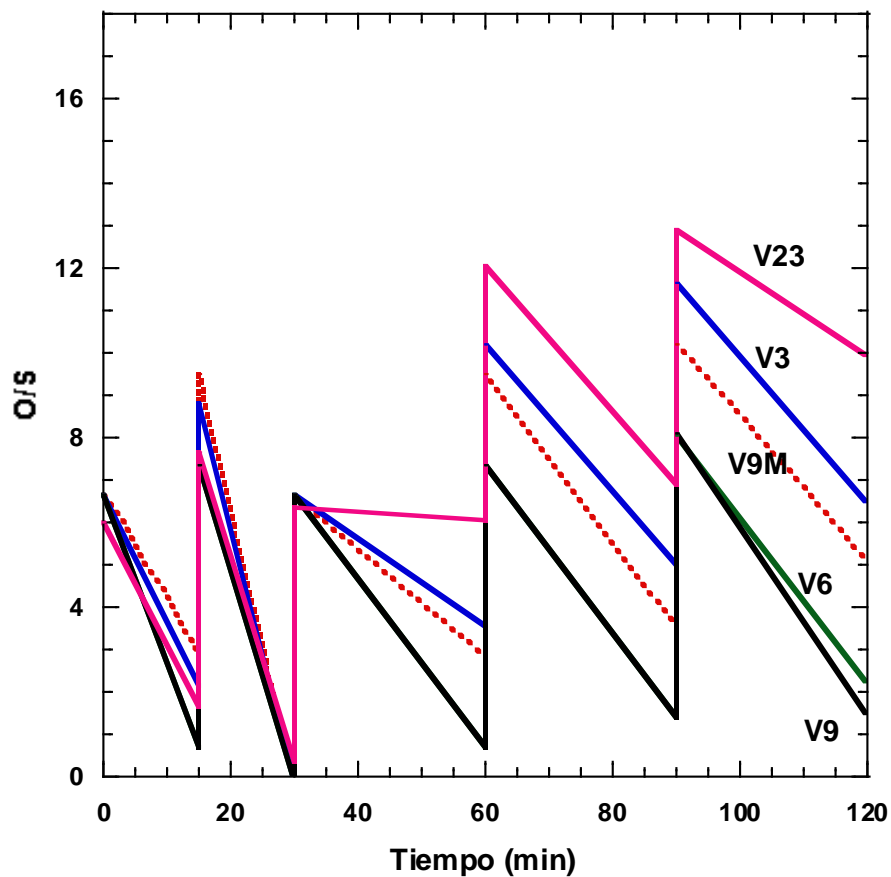
**Fig. 4.21** Yodometría de la zirconia comercial.

La Figura 4.22 presenta la yodometría de los catalizadores sintetizados por diferentes métodos evaluados en la reacción de ODS. En el gráfico se puede apreciar la relación O/S en cada toma de muestra (15, 30, 60, 90 y 120 min.). Con lo anterior se consiguió que no faltara O reactivo con el cual pudiera reaccionar los DBT's para poder formar la sulfona correspondiente. Se observa que la acumulación de  $H_2O_2$  en el sistema sigue el siguiente orden con los catalizadores calcinados a 4 h: V6C > V6SG > V6, el cual es congruente con los resultados de TPR (ver Tabla 6) y actividad catalítica. V6C tiene menor capacidad de descomponer el oxidante en oxígenos reactivos y por consiguiente es menor la conversión de sulfona (ver. Fig. 4.7).



**Fig.4.22** Comparación del contenido de  $H_2O_2$  en la reacción de ODS utilizando catalizadores con 6% peso de V, preparado por diferentes métodos y calcinado a 4 h.

La Figura 4.23 presenta los resultados de yodometría de los catalizadores preparados por impregnación, con diferentes cargas de V y calcinados a 4h. Se observa que V23 tiene menor capacidad de descomponer el agente oxidante y por consiguiente producir menos O reactivo, dando como resultado el siguiente comportamiento de mejor catalizador en descomponer  $H_2O_2$  al menor:  $V9 > V6 > V9M > V3 > V23$ . Observando los resultados de las Gráficas se concluye que la reacción no se vio limitada por falta de agente oxidante, ya que antes de que se terminara, se le adicionó  $H_2O_2$ .



**Fig. 4.23** Comparación del contenido de  $H_2O_2$  en la reacción de ODS utilizando catalizadores diferentes cargas de V y calcinados durante 4 h.

En general estos resultados muestran que la actividad de los catalizadores puede ser asociada a su capacidad para descomponer selectivamente el agente oxidante en especies de O reactivas que promueven la formación de las sulfonas.





### CONCLUSIONES

Una serie de catalizadores de óxido de vanadio soportados en zirconia fueron preparados por el método de coprecipitación, así como el soporte fue sintetizado por sol-gel, utilizando precursores alcóxidos de V y Zr y como referencia se sintetizaron catalizadores por el método de impregnación.

A medida que se va incorporando mayor carga de vanadio, el área específica y diámetro de poro disminuyen. Lo que determina que no existe una correlación del área específica de los catalizadores con la actividad. Los catalizadores preparados por el método de impregnación con 6 % peso de V, dieron como resultado especies de  $V_2O_5$  cristalinas, tal como se detectó por DRX. Aunque de acuerdo al análisis SEM-EDX, no se observa segregación del pentóxido de vanadio, sino que presenta una buena dispersión.

Los resultados muestran que la interacción del V-soporte depende del método de preparación. Un catalizador preparado por coprecipitación (V6C) tiene una fuerte interacción con el soporte, donde el V es atrapado en la red de la zirconia y la actividad ODS es disminuida apreciablemente. Para los otros catalizadores (V6 y V6SG), la actividad ODS mejoró con el método de impregnación, donde la interacción V-soporte fue menor, las especies reducibles de V fueron mayores y la capacidad de descomposición del oxidante por el catalizador se fue incrementando, tanto como una monocapa de especies de V en la zirconia fue aumentando.

En la series de catalizadores preparados con 6 % peso de V y calcinados por 4 y 12 h., la actividad disminuye al aumentar el tiempo de calcinación, esta diferencia puede ser atribuida a la distribución de las especies de vanadio presentes.

Los catalizadores V9 y V6 son los que se reducen en mayor grado (96 y 94 % respectivamente), siendo los más atractivos para la reacción de ODS, y en particular V9 es el que se empieza a reducir a una temperatura menor que el resto de los catalizadores y también, éste resulta ser el más activo en la formación de sulfonas.



En todos los sistemas catalíticos, muestra que los compuestos azufrados presentan el siguiente orden de reactividad:  $DBT > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$ .

Con los resultados de TPR se puede establecer una correlación entre la reducibilidad y el nivel de producción de sulfona. En el método de coprecipitación el V queda atrapado en la red de la zirconia lo que provoca que el V que se encuentra el soporte se reduzca en menor proporción.

Los resultados de la descomposición del agente oxidante demostraron que el catalizador interactúa en la generación de especies oxidantes, probablemente al promover diferentes estados de oxidación del catalizador de los catalizadores a base de V, relacionados con las diferentes coloraciones observadas durante la reacción. Dado que el vanadio es capaz de seguir varias rutas para la activación del oxidante, esto se ve reflejado en los perfiles de descomposición. Esta descomposición del oxidante está relacionada con los niveles de producción de sulfonas.

El precursor y el método de preparación influyen en la actividad del catalizador. El agente oxidante y la relación O/S fueron las adecuadas para el proceso pues se tienen buenas producciones de sulfona y no se tuvo como reactivo limitante el  $H_2O_2$ .



**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Arends I., Sheldon R. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 175–187.
- Cedeño L., Gómez H. Solvent effects on O/E desulfurization of S compounds from fuels. *International journal of chemical reactor engineering* 3-29 (2005) 1-9.
- 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. *Catalysis Today* 107-108 (2005) 564.
- Cedeño L., Navarro J., Gutiérrez A. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction- oxidation process. *Catalysis Today* 116 (2006) 562-568.
- Cedeño L., Gómez H., Frausto A., Guerra, H., Cuevas, R. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catalysis Today* 133-135 (2008) 244-254.
- Chary K., Praveen C., Rajiah T., Srikanth C. Dispersion and reactivity of monolayer vanadium oxide catalysts supported on zirconia: The influence of molybdena addition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 258 (2006) 313–319.
- Chica A., Corma A., Domine M. Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. *Journal of Catalysis* 224 (2006) 299–308.
- Funakoshi y Aida, 1998, US patent 5753102.
- Forte, 1996, US patent 5582714.
- Gazzoli D., Rossi S., Ferraris G., Mattei G., Spinicci R., Valigi M. Bulk and surface structures of  $V_2O_5/ZrO_2$  catalysts for n-butane oxidative dehydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 310 (2009) 17–23.
- Gómez H., Cedeño L., Gutiérrez A. Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalysts: An alternative to deep desulfurization of diesel. *Catalysis Today* 142 (2009) 227–233.



- Gómez H., Cedeño L., Finocchio E., Busca G. An FT-IR study of the adsorption and reactivity of tert-butyl hydroperoxide over oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General* 369 (2009) 27–35.
- González O., Cedeño L. V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catalysis Today* 148 (2009) 42–48.
- 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. *Journal of Catalysis* 198 (2001) 179.
- Ito E., Rob van Veen J. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis Today* 116 (2006) 446–460.
- Klimova, T., Rojas M., Castillo P., Cuevas R., Ramírez J. Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method. *Microporous and Mesoporous* 20 (1998) 293-306.
- Knozinger H., Weitkamp J. Preparation of solid catalysts. Weinheim: Wiley VCH, 1999.
- Komandur V., Chinthala P., Taduri R., Chakravartula S. Dispersion and reactivity of monolayer vanadium oxide catalysts supported on zirconia: The influence of molybdena addition. *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 258 (2006) 313-319.
- Mehran S, Amarjeet B, Argyrios M. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compound in fossil fuels. *Biotechnology advances* 25(2007) 570-596.
- Otsuki S., Takeshi N., Weihua Q., Atsushi I., Toshiaki K. Oxidative Desulfurization of Middle Distillate-Oxidation of Dibenzothiophene Using tertbutyl-hypochlorite. *Sekiyo Gakkaishi*. 44 (1), (2001)18-24.
- Prasad V. V. D. N., Jeong K., Chae H., Kim C., Jeong S. ODS of 4,6-DMDBT and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts. *Catalysis Communications* 9 (2008) 1966–1969.
- Qian, E. Development of novel nonhydrogenation desulfurization process: Oxidative desulfurization of distillate. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 51 (2008) 14-31.
- Rack J., Guk S., Il Y., Hayashi S. Characterization of vanadium oxide-zirconia catalyst. *Journal of Catalysis* 159 (1996) 170–177.
- Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel and jet fuel. *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263.



- Struckul G. in “Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant”. Struckul G. (Ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).
- Su S., Bell A. A study of the structure of vanadium oxide dispersed on zirconia. *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 7000–7007.
- Te M., Craig F., Zbigniew R. 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. *Applied Catalysis A: General* 219 (2001) 267–280.
- Wachs I., Chen Y., Jehng J., Briand L., Tanaka T. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. *Catalysis Today* 78(2003)13-24.
- Weckhuysen B., Keller D. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 78 (2003) 25–46.

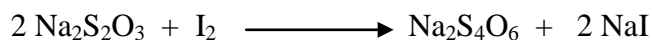


## Yodometría

Cuando se utiliza el peróxido de hidrógeno como agente oxidante, y se requiere determinar la cantidad de éste presente durante la reacción, se utiliza un método indirecto de yodometría. Este método se llama indirecto debido a que primero se hace reaccionar el peróxido de hidrogeno con yoduro de potasio, en ácido sulfúrico (pH=0).



Posteriormente, el yodo formado se hace reaccionar con tiosulfato de sodio, como se indica en la siguiente reacción:



Los reactivos utilizados en la titulación son los siguientes:

- $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Molibdato de amonio
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- Almidón

Preparación de soluciones:

- El ácido sulfúrico se prepara en una relación volumétrica de ácido concentrado y agua destilada de 1:20.
- Para la solución de yoduro de potasio se pesan 4g de KI y se afora a 100 mL con agua destilada.
- La solución de tiosulfato de sodio 0.0463M se prepara pesando 25g y 1 g de sodio anhidro aforados a 100 mL con agua recién hervida para eliminar el gas carbónico. La solución debe almacenarse en un frasco oscuro para retardar su descomposición.



- Como indicadores se utiliza molibdato de amonio al 20 % peso y almidón. El almidón se prepara con 0.1 g aforando a 50 mL de agua hirviendo, la solución se deja en ebullición durante unos minutos y después se deja enfriar.

Procedimiento:

- Colocar en un matraz Erlenmeyer 15 mL de la solución de ácido sulfúrico (1:20)
- Adicionar de 3 gotas de la solución de molibdato de amonio al 20 % peso.
- Agregar una alícuota de 0.5 mL de fase acetonitrilo proveniente del reactor (solución a la que se va determinar su concentración de  $H_2O_2$ ).
- Agregar con una bureta la solución de tiosulfato de sodio al matraz Erlenmeyer. Cuando se detecte un color amarillo pálido, se adiciona 2 mL de solución de almidón.
- Continuar la adición del tiosulfato hasta que se observe el cambio de color, de azul a transparente, éste último determina que se ha alcanzado el punto de equivalencia.
- Finalmente, con el volumen gastado de titulante, calcular la concentración de  $H_2O_2$  en el reactor.



## V Loading Effect on $V_2O_5/ZrO_2$ Catalysts for Oxidative Desulfurization

Lorenzo Fabián-Mijangos and Luis Cedeño-Caero\*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510 México

**ABSTRACT:** Vanadium oxide catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of ammonium metavanadate (AM) on an amorphous zirconia with different vanadium loading, in order to increase the performance in oxidative desulfurization (ODS) of dibenzothiophene compounds present in diesel fuel. In addition, to evaluate the preparation method effect,  $V_2O_5/ZrO_2$  catalysts were prepared by coprecipitation of alkoxide precursors of V and Zr, and by impregnation of AM on a support prepared by the sol-gel method (zirconia or zirconia-alumina mixed oxide). Catalysts were characterized by several techniques: X-ray diffraction, Raman spectroscopy, temperature-programmed reduction, scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray, and  $N_2$  adsorption-desorption. Results showed ODS performance depended upon the superficial V species, vanadium loading, and preparation method of the catalyst. The highest ODS activity was obtained with the catalyst prepared by impregnation on an amorphous zirconia and V loading close to a monolayer coverage.

### 1. INTRODUCTION

The sulfur content in motor and diesel fuels is being continuously regulated to lower levels. The current technology for sulfur removal in industries is mainly hydrodesulfurization (HDS), which requires high temperature and pressure, making HDS a very expensive option for deep desulfurization. HDS is not very effective for removing heterocyclic sulfur compounds such as dibenzothiophene (DBT) and its alkyl-substituted derivatives especially in 4 and 6 positions (4-MDBT and 4,6-DMDBT). There are many research and development efforts on alternative methods to eliminate these refractory sulfur compounds.<sup>1–3</sup> The oxidative desulfurization (ODS) process seems very promising and is receiving increasing attention. ODS can be carried out under very mild conditions compared with the most severe conditions used in the HDS. DBT and its derivatives (DBTs) are oxidized into their corresponding sulfones, which are easily removed by simple liquid-liquid extraction.<sup>2,4</sup> Since DBTs sulfones are more reactive at mild conditions than DBTs in HDS at severe conditions,<sup>5</sup> these refractory sulfur compounds in HDS are the most reactive in the oxidation reaction. Therefore, ODS has great potential to be a complementary process to traditional HDS for producing deeply desulfurized diesel fuel. Sulfur compounds such as disulfides are easy to hydrodesulfurize, but oxidize slowly. For this reason, ODS can be utilized as a second stage after an existing HDS unit, taking a low sulfur diesel (~500 ppm) down to ultralow sulfur diesel (<10 ppm) levels.

ODS on various supported catalysts has been discussed recently in previous publications.<sup>3,5–8</sup> Vanadium-based catalysts with different supports showed high S-removal of an actual Mexican diesel and a model diesel with N-compounds.<sup>9</sup> These catalysts were used to evaluate several effects on ODS, such as those of extraction solvent, oxidant reagent, reaction temperature, and process conditions, and the results indicated that ODS performance depends on the catalytic support used. Several oxide supports were tested, such as ceria, alumina, titania, silica (SBA-15), niobia, and mixed oxides as alumina-titania and silica-alumina. Zirconia is another catalytic support which

presents interesting ODS performance.<sup>10</sup> The efficiency of supported vanadium oxide catalysts mainly depends on the dispersion of the active phase, which in turn depends closely on the supported oxide and the method used for catalyst preparation. But zirconia, as the catalytic support of vanadium oxides for the ODS process, has not been explored yet. In view of the potential use of zirconia as a catalyst support,<sup>11</sup> it was found interesting to explore the behavior of  $VO_x/ZrO_2$  catalysts in the ODS reaction of a diesel model. In this sense, vanadium oxides on zirconia or a mixed oxide of Zr and Al were prepared with several V loadings in order to evaluate the reactivity of DBTs compounds present in diesel fuels.

### 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Materials.** All compounds were purchased from Sigma/Aldrich and used without further treatment. Dibenzothiophene and its alkyl derivatives (DBTs), which represent sulfur species in diesel, were selected to evaluate reactivity in ODS reaction. Acetonitrile (99.9%) was used as solvent of model compounds:<sup>12</sup> dibenzothiophene (DBT, 98%), 4-methyl dibenzothiophene (4-MDBT, 96%), and 4,6-dimethyl dibenzothiophene (4,6-DMDBT, 97%). This model diesel was prepared with 600 S ppmw: 217 of DBT, 198 of 4-MDBT, and 185 of 4,6-DMDBT. Hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ , 30 wt %) was used as oxidant.

**2.2. Catalyst Preparation and Characterization.**  $V_2O_5/ZrO_2$  catalysts, containing 3 (V3), 6 (V6), 9 (V9), and 23 wt % of V (V23) on an amorphous zirconia, were prepared by incipient wetness impregnation of ammonium metavanadate (AM), dried at 100 °C and calcined in air at 500 °C (4 h).  $V_2O_5$  on mixed oxide of Zr-Al (V9M, with 9 wt % of V) was

Special Issue: IMCCRE 2010

Received: March 19, 2010

Accepted: June 1, 2010

Revised: May 27, 2010





Table 1. Textural Properties of Supports and Catalysts

catalyst	V (wt %) <sup>a</sup>	surface area (m <sup>2</sup> /g)	average pore diameter (Å)
ZrO <sub>2</sub>	0	74	71
ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	63	59
V3	3	60	80
V6	6	34	111
V6C	6	47	30
V6SG	6	60	128
V9	9	21	95
V9M	9	47	69
V23	23	11	91

<sup>a</sup> Nominal V loading.

prepared in similar conditions. ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 wt %) was prepared by sol-gel method as described by Klimova et al.,<sup>13</sup> using zirconium propoxide and aluminum isopropoxide as precursors. Then the obtained gel was dried at 100 °C and calcined in air at 500 °C (4 h). Also, catalysts with 6% of V were prepared by three different methods: AM impregnation (V6) as it was described above, coprecipitation of precursors (V6C) zirconium propoxide and vanadium acetyl acetonate, and AM impregnation on uncalcined-zirconia synthesized by sol-gel (V6SG). After that, samples were dried and calcined at the same conditions described above. The catalysts prepared, their nomenclature and textural properties are shown in Table 1. A pure zirconium vanadate (ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) was prepared as a reference. It was obtained from a stoichiometric mixture of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZrO<sub>2</sub>, which was heated in air at 650 °C for 5 days, followed by a final calcination at 710 °C for 2 days.<sup>14</sup> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in excess was removed by leaching with a hot ammonia solution (29 wt %) in a closed vessel under stirring for 24 h.

Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D500 powder diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation. Textural properties were obtained by N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the samples, with 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 3 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 (SEM) in a Jeol JSM-5900 LV microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) elemental analysis system. The FT-Raman spectra of catalysts were taken at ambient conditions in a Thermo-Nicolet Omega Dispersive Raman spectrometer with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and 500 scans per spectrum. Temperature-programmed reduction (TPR) of the samples (250 mg of supported catalysts or 50 mg of bulk samples) was performed using a flow of H<sub>2</sub>/Ar mixture (30% H<sub>2</sub> v/v, 25 cc/min) at atmospheric pressure, and a heating rate of 10 °C/min from room temperature to 700 °C.

**2.3. Catalytic Experiments.** A batch reactor (250 mL), 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 model diesel (50 mL) was introduced to the reactor. Then, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (O/S = 6 initial ratio, mol/mol) and catalyst (100 mg)

were added into the reactor with vigorous stirring. These ODS tests were carried out with a ratio of catalyst weight to volume diesel equal to 2.0 g/L, for all catalysts.

Reaction samples at 15, 30, 60, 90, and 120 min were withdrawn and injected (auto sampler) to the GC-FID after cooling to room temperature. GC-FID analyses were performed with an HP5890 Series II gas chromatograph with a PONA capillary column (methyl silicone gum, 50 m  $\times$  0.2 mm  $\times$  0.5  $\mu$ m film thickness). Reactant and product identifications were achieved by comparing retention times in GC-FID and, from results obtained with a GC-PFPD (Varian CP-3800) and GC-MS (HP5890 Series II with MS detector). 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 results of the supports and catalysts, and then evaluate the ODS activity of model S-compounds (DBTs) prevailing in diesel fuel.

**3.1. Catalyst Characterization.** Table 1 shows the textural properties of support and catalysts. The catalysts present typical results, where the decreasing area is due to penetration of V species in the pores of the support during the impregnation step. It can be observed that the BET surface area of the samples decreases from 74 to 11 m<sup>2</sup>/g, as the vanadium loading increases. But, when coprecipitation or sol-gel methods were used textural properties were improved.

Figure 1 shows SEM-EDX elemental analysis map of V23, where it can be seen a good distribution of V. For all other catalysts, similar elemental distribution was obtained (not shown). Tamman temperature of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is 370 °C and catalysts were calcined at 500 °C, then it causes that V species to become very mobile, which lead to the spreading of vanadium oxides over support.<sup>15</sup>

XRD patterns of the support (ZrO<sub>2</sub>) calcined during 4, 12, or 24 h at 500 °C are shown in Figure 2. As can be noted from this figure, original zirconia is amorphous. Three crystalline structures of ZrO<sub>2</sub>, tetragonal, monoclinic, and cubic phases, have been reported.<sup>16</sup> Calcined samples show diffraction peaks at 2 $\theta$  = 30°, 35°, 51°, and 60° (JCPDS 14-534), due to the presence of the tetragonal phase, and diffraction peaks at 2 $\theta$  = 28.5°, 31.3°, 35.4°, and 40.8°, which indicates the presence of the monoclinic phase (JCPDS 36-420). Tetragonal and monoclinic phases can be noticed since 4 h of calcination. Increasing the calcination times increases the transformation of tetragonal to monoclinic zirconia. These zirconia phases were confirmed by Raman spectroscopy (not shown). According to similar preparations,<sup>13</sup> tetragonal zirconia shows a spectrum consisting of six Raman bands with frequencies at about 148, 263, 325, 472, 608, and 640 cm<sup>-1</sup>, while monoclinic zirconia is expected at 180, 188, 335, 382, 537, 559, 618, and 640 cm<sup>-1</sup>. In our case, zirconia was prepared with increasing calcination times and tetragonal zirconia was gradually transformed to monoclinic zirconia, this transformation is in agreement with XRD results. In catalysts, the original-amorphous zirconia was transformed during thermal treatment when the V precursor was impregnated. As shown in Figure 3, incorporating a small amount of V induces phase transformation of zirconia, achieving a stabilization of the tetragonal phase. Crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Shcherbinaite in 2 $\theta$  = 15, 20, 21.6, 26, and 31°, JCPDS-ICDD 9-387) appears when the vanadium loading increases, and ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (2 $\theta$  = 17, 20, 23, 25, 29, 34, 46, 51, and 54°, JCPDS 16-422) would be formed as a consequence of

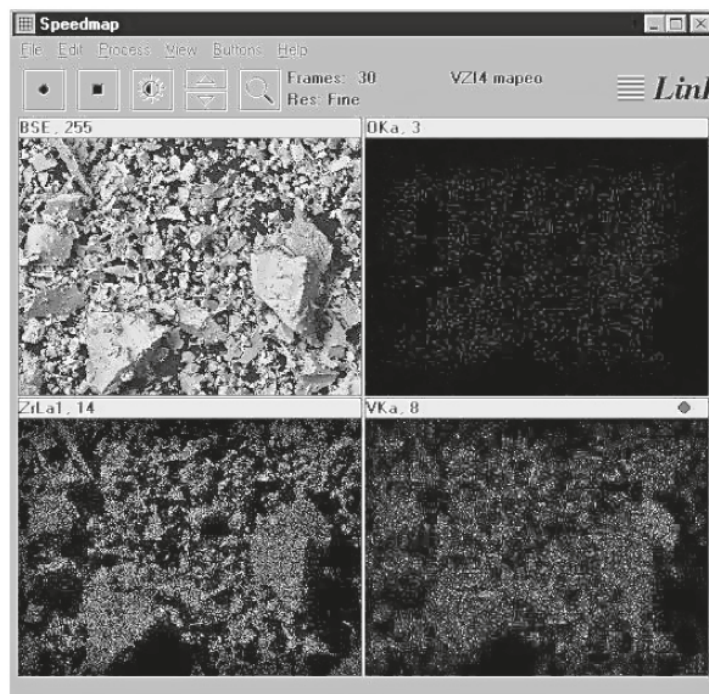


Figure 1. SEM-EDX micrograph of V23, with elemental analysis map of V, O, and Zr.

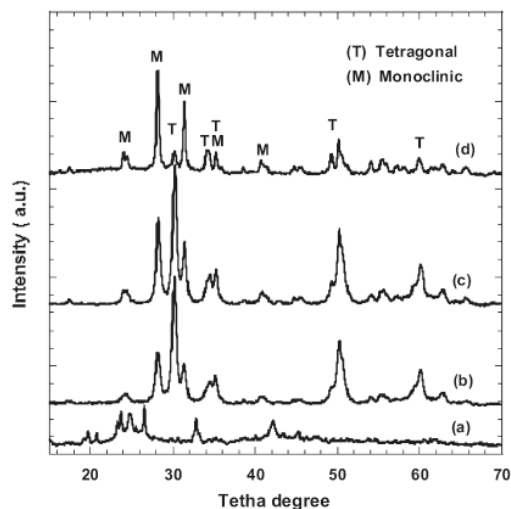


Figure 2. XRD patterns of zirconia uncalcined (a) and calcined at 500 °C during 4 (b), 12 (c), or 24 h (d).

zirconia migration into the  $V_2O_5$  crystallites.<sup>14,17</sup> It should be mentioned that, since the strongest diffraction peaks of  $V_2O_5$  and  $ZrV_2O_7$  overlapped around 20–26°, the two compounds were identified according to their other characteristic peaks. From the different preparation methods, V6SG presents the higher crystallinity of tetragonal zirconia (not shown) and V9M presents a good dispersion of V species, which is attributed to the absence of

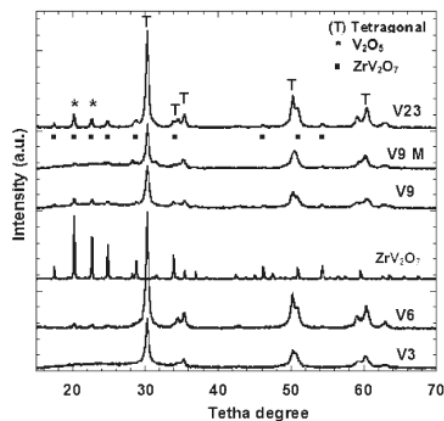


Figure 3. XRD patterns of the catalysts with different V loading, and  $ZrV_2O_7$ .

$V_2O_5$  crystals. At low V content, surface-dispersed vanadium oxide species were formed, which produced the transformation of the  $ZrO_2$  support from amorphous into the tetragonal phase. At higher vanadium oxide contents, a solid-state reaction between  $V_2O_5$  and  $ZrO_2$  occurred, with subsequent formation of the  $ZrV_2O_7$  phase.<sup>18,19</sup>

Temperature-programmed reduction (TPR) was carried out to investigate the reducibility of vanadium-oxide species on the support. TPR data may strongly depend on the experimental conditions and the information obtained is merely comparative, but this technique may help to characterize the reducibility of

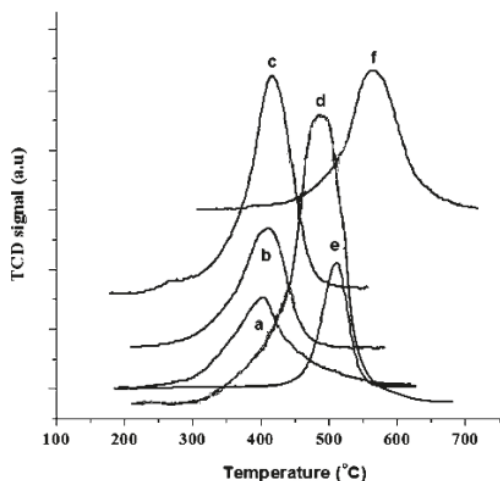


Figure 4. TPR patterns of (a) V3, (b) V6, (c) V9, (d) V23, (e)  $ZrV_2O_7$ , and (f)  $V_2O_5$ .

different species. The thermal conductivity detector (TCD) signal of TPR experiments was calibrated by reduction of a high purity  $V_2O_5$  sample, which is the active phase of these catalysts, and it was taken as reference. Figure 4 shows the TPR profiles of the catalysts with different vanadium loading.  $ZrO_2$  showed no reduction processes in the temperature range analyzed (not shown). Bulk  $V_2O_5$  exhibits a well-defined reduction peak from 400 to 700 °C, with temperature of reduction rate maximum ( $T_{max}$ ) at 560 °C. This peak is associated to the reduction of  $V^{5+}$  to  $V^{3+}$  species.<sup>20</sup> At low V content ( $\leq 9\%$ ) the catalysts exhibit a reduction peak depending on vanadium loading in catalysts and the reduction starts between 200 and 250 °C. These temperature shifts can be attributed to the presence of more easily reducible highly dispersed V species on surface, and the V species-support interaction. At increasing vanadium loading, the reduction-peak area increased and  $T_{max}$  was shifted from 400 to 415 °C, due to V support interaction diminishing as formation of the polymeric V oxides species increases. V23 displayed an asymmetric peak, which starts at about 300 °C with a low-intensity tail in the range 300–400 °C and  $T_{max}$  at about 495 °C. According to XRD results V23 possessed mainly  $ZrV_2O_7$ . The TPR pattern of pure  $ZrV_2O_7$  (see Figure 4) displayed a narrow peak at about 510 °C, which is similar to the TPR pattern of V23. After TPR tests of V23 and  $ZrV_2O_7$ , only  $V_2O_3$  and monoclinic zirconia phases were identified by XRD (not shown).

Before the leaching treatment of  $ZrV_2O_7$ , this sample was subjected to TPR, and its profile (not shown) presented another small peak at about 550 °C, which was related to the reduction of  $V_2O_5$  in excess. And then, the TPR profile in Figure 4 only represents the reduction of pure  $ZrV_2O_7$ . Differences in  $T_{max}$  for V23 and  $ZrV_2O_7$  can be attributed to the dispersed species of  $ZrV_2O_7$  on the zirconia surface and the V oxide species prevailing in V23.

Quantitative results of TPR are shown in Table 2 as reduction degree of the catalysts. In the table it can be observed that, for a catalyst prepared by impregnation, reducibility increases as V loading increases, up to the V9 catalyst, and reduction degree decreases for V23 since  $ZrV_2O_7$  is less reducible than  $V_2O_5$ .

Figure 5 shows TPR patterns of catalyst (with 6 wt % of V) prepared by different methods. Catalyst prepared by coprecipitation

Table 2. Quantitative Results of TPR and ODS Reaction

catalyst	reduction degree (%) <sup>a</sup>	sulfone yield (%) <sup>b</sup>			$H_2O_2$ remaining (%) <sup>b</sup>
		DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	
V3	87	63	41	30	29
V6	95	71	54	43	7
V6C	43	15	9	5	95
V6SG	86	63	46	34	19
V9	96	82	64	50	6
V9M	83	65	47	37	22
V23	79	53	37	21	87
$ZrO_2$	0	17	12	8	97
$ZrV_2O_7$	78	12	5	0	90
$V_2O_5$	100	37	28	23	5

<sup>a</sup> Obtained by TPR. <sup>b</sup> After 2 h of ODS reaction.

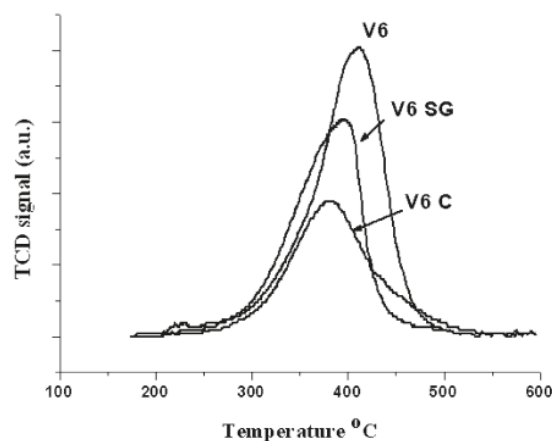


Figure 5. TPR patterns of catalysts prepared by sol-gel (V6SG), coprecipitation (V6C), and impregnation (V6) method.

(V6C) presents the lowest amount of reducible species, since Vis trapped in the zirconia network. In contrast, in V6 the V oxides are deposited on the support surface, then V support interaction is lower and reducibility of V species is higher (see Table 2). While for V6SG, in which the V precursor was incorporated on uncalcined zirconia synthesized by sol-gel during impregnation step, the V support interaction was improved diminishing the reducibility of the V species.

**3.2. Oxidative Desulfurization.** A typical ODS reactive system consists of two phases (diesel and solvent phase) and a solid catalyst (L-L-S system),<sup>9,12</sup> where full oxidation of DBTs was often reached, which results in high yield to sulfones and practically no sulfoxides. The sulfones are highly polar compounds and are easily separated, during the ODS process, from the fuel product by extraction.<sup>21</sup> The sulfones are obtained predominantly in the solvent phase, and activity profiles describe a consecutive process scheme, DBTs being the extracted intermediate “product”. Hence, liquid-phase oxidation of sulfur compounds is the basis of the ODS process, since the extraction step occurs rapidly and oxidation is the rate determining step. For this reason, in this case, the ODS reaction was carried out using



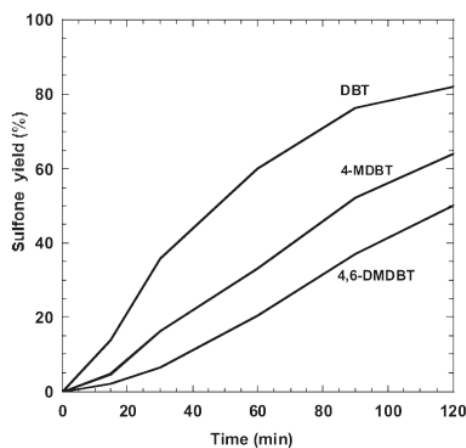


Figure 6. DBT-sulfone yields in function of reaction time with V9.

DBTs in acetonitrile as reactive mixture (L–S system), in order to evaluate only the liquid-phase oxidation.<sup>22</sup>

Oxidation of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT in the presence of V9 can be observed in Figure 6. Since all other catalysts show similar ODS trends they are not presented. These results showed that DBTs reactivity decreased in the following order: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, which is consistent with previous results as expected from solid catalysts.<sup>6,9,12</sup> Ishihari et al.<sup>23</sup> stated that the ODS reactivity order of DBTs was reversed between the experiments performed in the presence of a solid catalyst and the experiments performed in the absence of a catalyst, suggesting that when a catalyst was used the main parameter governing the reactivity was no longer the electron density on the sulfur atoms. HDS reactivity of DBTs decreases in the order of DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, for oxidation with hydrogen peroxide and formic acid in the absence of a catalyst is exactly opposite to that of HDS.<sup>3,5</sup> Indeed, for DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT, the difference in the electron density on the sulfur is very small (5.739, 5.758, and 5.760, respectively) and this is the steric hindrance of the methyl groups that governs the reactivity: the methyl groups become an obstacle for the approach of the sulfur atom to the catalytic active phase (in a heterogeneous system). A similar result was obtained in the present study, meaning that the reaction rate is also modulated by the steric hindrance induced by the DBTs substituents and not by the electron density on the sulfur atom.

Figure 7 shows DBT-sulfone yields of catalysts with different V loading, where it can be observed the ODS activity results during 120 min of reaction. V9 reaches the highest activity of the series, with 82% of DBT-sulfone production. Whereas V9M, with the same V loading and higher specific area (Table 1), only achieves 65% of DBT-sulfone yield, indicating that there is not a correlation with the surface area. V3 and V6 achieved 63 and 71%, respectively, and V23 only 53% of DBT-sulfone yield. ODS activity increases as V loading increases up to the monolayer (6–9% of V), where XRD results show that V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase begins to appear, and after that ODS activity decreases. Rack et al.<sup>16</sup> stated that the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content forming a complete monolayer on the surface of ZrO<sub>2</sub> is 9 mol %, giving 2.3 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> molecules/nm<sup>2</sup>. In our case, it corresponds to 8 wt % of V. Also, when V loading is increased, ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is appreciably formed, and this specie would be inactive in an ODS reaction. In this sense, ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was carried

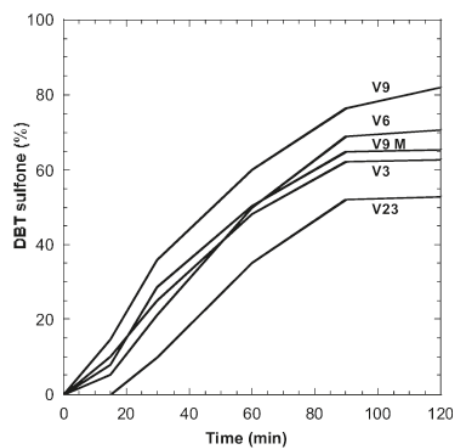


Figure 7. DBT-sulfone yields as a function of reaction time of catalysts with different V loading.

out in ODS reaction, and the results are shown in Table 2, together with DBT's sulfone yields obtained for all catalysts. These results show ODS activity of ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is the lowest and noticeably minor than bulk V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, while ODS activity for supported catalysts is considerably enhanced.

According to previous results,<sup>9,22</sup> it was observed that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposed differently with each catalyst and higher decomposition rates corresponded to higher yields to sulfones. Without both catalyst and DBTs, hydrogen peroxide was not decomposed. The same experiments, in the presence of a catalyst demonstrate that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition occurs appreciably (Table 2), showing the importance of the catalyst in the generation of reactive oxygen species. Vanadium pentoxide and other transition metal oxides accomplish this activation by generating peroxy-metal complexes and they decompose H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> easily in aprotic media.<sup>21</sup> During reaction the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> content was evaluated by iodometric titration, and the results are shown in Table 2. It was observed that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposed differently with each catalyst and higher decomposition (lower H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remaining) corresponded to higher yields to sulfones. These results showed that V9 has greater capacity to generate reactive oxygen molecules to oxidize and thereby to obtain high sulfone production.

From the catalysts with 6 wt % of V obtained by different preparation methods, V6 reaches the highest ODS activity, which correspond to 71% of DBT, 54% of 4-MDBT and 43% of 4,6-DMDBT sulfones, in 2 h of ODS reaction. The catalyst prepared by sol-gel (V6SG) presents lower activity (63, 46, and 34%, respectively) than V6; it can be due to superficial dissolution of support during the impregnation step of the V precursor, modifying the V support interaction according to TPR results. In this sense, the catalyst prepared by coprecipitation (V6C) has a strong V support interaction, where the V is trapped in the support network and ODS activity is diminished appreciably at about 15, 9, and 5% of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT, respectively.

Differences observed on ODS activity could be attributed to preparation method. Since the vanadium precursor used in impregnation and the sol-gel method was reduced in oxalic acid dissolution and subsequently V species were reoxidized during the same calcination time, it could have not been enough to achieve the same distribution of vanadium species.



ODS activity shows a relationship with V species reducibility and oxidant decomposition capacity of the catalysts, which is not a function of the textural properties. In an attempt to explain these results, the probable reaction mechanisms must be addressed.<sup>5,8,23</sup> As it was described elsewhere,<sup>12,22</sup> vanadium-based catalysts "activate" H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by homolytic or heterolytic routes. In homolytic routes transition metals catalyze the free radical autoxidation process and undergo a change in oxidation state. Heterolytic routes involve complex formation of oxometal and peroxometal kind, where only the former undergoes a redox process. Catalysts prepared by the sol-gel and coprecipitation method have been shown to have a strong interaction with zirconia as observed by their low reducibility in TPR (see Figure 5 and Table 2). With these catalysts (V6, V6SG, and V6C) the amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the system after reaction decreased along with increasing reducibility, which suggests that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> homolytic decomposition is not responsible for DBTs oxidation.<sup>22</sup> Hence, according to these results a vanadium heterocomplex is the oxidant specie responsible for DBTs oxidation. It was also observed that V9 seems to activate H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> more selectively as a low percentage of peroxide remains in the system after reaction and its activity is higher than that of V6. In summary, the catalyst promotes the creation of oxidant reactive species, which react with DBTs to produce DBTs-sulfone. For this reason, ODS activity depends on the oxidant decomposition capacity of the catalysts, which is not a function of the textural properties.

#### 4. CONCLUSIONS

A series of zirconia-supported vanadium oxide catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation method (IWI), and as reference by coprecipitation or successive sol-gel method using V and Zr alkoxide precursors. According to SEM-EDX, XRD, and Raman FT-IR a good V dispersion was obtained for all catalysts, but V support interaction depends on the preparation method. A catalyst prepared by coprecipitation (V6C) has a strong V support interaction, where the V is trapped in the support network and ODS activity is diminished appreciably. For all other catalysts, ODS activity was improved with the IWI method, where V support interaction was lower, whereas V species reducibility was higher and oxidant decomposition capacity of the catalysts was increased, as a monolayer of V species on zirconia was reached.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*E-mail: caero@unam.mx.

#### ■ ACKNOWLEDGMENT

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

#### ■ REFERENCES

- (1) Song, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultraclean gasoline, diesel fuel, and jet fuel. *Catal. Today* **2003**, *86*, 211–263.
- (2) Babich, I.; Mouljin, J. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel* **2003**, *82*, 607–631.

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

- (4) Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. *Fuel Process. Technol.* **1995**, *42*, 35–45.

- (5) Qian, E. Development of novel nonhydrogenation desulfurization process: Oxidative desulfurization of distillate. *J. Jpn. Pet. Inst.* **2008**, *51*, 14–31.

- (6) Chica, A.; Corma, A.; Domine, M. E. Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. *J. Catal.* **2006**, *224*, 299–308.

- (7) Prasad, V. V. D. N.; Jeong, K.; Chae, H.; Kim, C.; Jeong, S. ODS of 4,6-DMDBT and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1966–1969.

- (8) 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.

- (9) Cedeño, L.; Gómez, H.; Fraustro, A.; Guerra, H.; Cuevas, R. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catal. Today* **2008**, *133*, 244–254.

- (10) Gómez, H.; Cedeño, L.; Finocchio, E.; Busca, G. An FT-IR study of the adsorption and reactivity of *tert*-butyl hydroperoxide over oxide catalysts. *Appl. Catal., A* **2009**, *369*, 27–35.

- (11) Chary, K.; Praveen, C.; Rajiah, T.; Srikanth, C. Dispersion and reactivity of monolayer vanadium oxide catalysts supported on zirconia: The influence of molybdena addition. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *258*, 313–319.

- (12) Gonzalez-Garcia, O.; Cedeño-Caero, L. V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catal. Today* **2009**, *148*, 42–48.

- (13) Klimova, T.; Rojas, M.; Castillo, P.; Cuevas, R.; Ramírez, J. Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *20*, 293–306.

- (14) Gazzoli, D.; Rossi, S.; Ferraris, G.; Mattei, G.; Spinicci, R.; Valigi, M. Bulk and surface structures of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for *n*-butane oxidative dehydrogenation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *310*, 17–23.

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

- (16) Rack, J.; Guk, S.; Il, Y.; Hayashi, S. Characterization of vanadium oxide-zirconia catalyst. *J. Catal.* **1996**, *159*, 170–177.

- (17) Su, S.; Bell, A. A study of the structure of vanadium oxide dispersed on zirconia. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7000–7007.

- (18) Pieck, C.; del Val, S.; Lopez, M.; Bañares, M.; Fierro, J. Bulk and surface structures of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> systems and their relevance for *o*-xylene oxidation. *Langmuir* **2002**, *18*, 2642–2648.

- (19) Ge, J.; Xue, M.; Sun, Q.; Auroux, A.; Shen, J. Surface acidic and redox properties of V-Zr-O catalysts for the selective oxidation of toluene to benzaldehyde. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *278*, 209–214.

- (20) Wachs, I.; Chen, Y.; Jehng, J.; Briand, L.; Tanaka, T. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. *Catal. Today* **2003**, *78*, 13–24.

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

- (22) Gómez, H.; Cedeño, L.; Gutierrez, 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.

- (23) Ishihara, A.; Wang, D.; Dumeignil, F.; Amano, H.; Qian, E.; 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.