



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de la reactividad de DBT sulfonas en el proceso de HDS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

GABRIEL GARCÍA HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Luis Cedeño Caero
Vocal:	Rogelio Cuevas García
Secretario:	Perla Yolanda Castillo Villalón
1er. Suplente:	María Rafaela Gutiérrez Lara
2do. Suplente:	Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Sitio donde se desarrolló el tema:

UNICAT, Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Química, UNAM
Conjunto E, laboratorio 225



Dr. Luis Cedeño Caero

Asesor del tema

Gabriel García Hernández

Sustentante

AGRADECIMIENTOS

*"Ayer soñé...
...hoy sé que puedo"*

Uma Zoe

A Dios, por la fortaleza y estar siempre conmigo a cada paso que doy, por sus bendiciones y por haberme permitido llegar hasta este momento y poder compartirlo con mis seres queridos.

A mis padres, por apoyarme en todos los aspectos, quienes me dieron las bases y la confianza, y a quienes hoy por hoy agradezco lo que soy. Pero muy en especial a mi madre, quien fue testigo de mis desvelos, quien estuvo al pendiente en todo momento en este camino que parecía interminable, éste logro y todo mi amor es tuyo madre, muchas felicidades!!! TE AMO!!!

A mi mami postiza Elbita, estoy seguro estarás orgulloso de mí como yo lo estoy de ti, gracias por ser esa maravillosa persona que se cruzó en mi camino, llegando a mi vida para quedarte. Te quiero mucho y te extraño!!

A mis hermanos, viviendo bajo el mismo techo, aprendiendo uno del otro y ayudándonos en lo que necesitamos, siempre con la madurez suficiente para afrontar cualquier tipo de problemas. En especial a tí Lizeth quien haz y seguirás siendo un claro ejemplo de madurez y perseverancia, agradezco infinitamente todo el apoyo que me haz dado, te amo.

A mi hermanita Dora, te quiero princesa y agradezco siempre tus muestras de cariño, espero verte pronto. Bendiciones a todos.

A mi prima consentida...hermana y compañera de la infancia, siempre juntos, acompañándonos en cada etapa de nuestras vidas, para mí es un honor compartir este logro contigo, gracias por todo, gracias Laurita... te quiero mucho.

A mis primas hermosas de Acapulco, Miriam, Tania y América, las quiero princesas y les agradezco todo el cariño que me han dado.

Anahí, tú compañía, buenos consejos y apoyo en la realización de este proyecto fueron primordiales, agradezco infinitamente tu amistad y tú confianza, seguimos en el camino. Sigues tú!. Te quiero mucho.

A quien en algún momento dudaba de la amistad eterna, y al encontrarnos en el camino decidimos nunca separarnos y ser lo que ahora somos, dos grandes amigos, y como "Gabo es Gabo" también "Selene es Selene" Gracias por todo, te quiero mucho mi querida Dra.!!!

Tisha hermosa, espero pronto volverte a ver, gracias por estar en mi vida, por cruzarte en esta increíble etapa estudiantil, te extraño mucho

A mis grandes amigos, Omar, Luis, Pepe, Gerardo Andrade, y en especial a Uma, gracias por estar siempre conmigo, por sus bendiciones, gracias por el cariño y la confianza, por su excelente compañía.

Al grupo selecto de I.Q.'S y amigos extraordinarios con quien compartí las más grandes experiencias en la facultad, por su gran compañía y por esos grandes momentos de estupidez (jajaja), va por ustedes: Guillermo, Michelle, Monse (Q.A.), Roberto, Karina (Cuerna), Azpiazu, Gachuz (Q.A.) los quiero.

Y no menos importantes, Josele, Marijo, Elenita, Citlali, Mariano. Gracias mis queridos ingenieros por su grata compañía.

A mis QFBs favoritas, Elvis-cocho, Cinthia "Pumita", Yudibeth, Irene Palacios, las quiero tanto, es un placer haberlas conocido, esto va también por ustedes. Me enorgullece tenerlas como amigas.

A mis Q's número 1, Lupita, Cristina, Keth y Edith, no tengo más que agradecimientos hacia ustedes, primordiales en mi vida, gracias por esos buenos momentos, gracias por su increíble amistad.

A todo el grupo UNICAT, amigos y compañeros, gracias por el apoyo y esos buenos momentos, principalmente a aquellos que me dieron ideas y lograron aclarar algunas dudas en la realización de la tesis, pero sobre todo porque demostraron una gran amistad y compañerismo, Anahí, Francisco Daniel, Marco, Sr Vila, Hugo, Roxana, José Antonio, Gabriel, David, Marcela y Geovani.

A mi asesor de tesis, Dr. Luis Cedeño, por su paciencia, su dedicación, por compartir sus conocimientos y brindarme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo. Muchas gracias.

Gracias al Dr. Rogelio Cuevas y a la Dra. Perla Villalón, por su amable disposición en la revisión de esta tesis.

Al proyecto DGAPA IN116611 y al "subprograma 121" de apoyo a la titulación y estudios de posgrado, por el financiamiento otorgado.

Por último doy gracias a la Facultad de Química y a mi alma mater, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por sentirme orgulloso de pertenecer a esta gran familia universitaria y a quienes agradezco mi formación como profesionista.

"Por mi raza hablará el espíritu"

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO I	
1. Introducción.	3
CAPÍTULO II	
2. Generalidades	4
2.1 Regulaciones ambientales	4
2.2 Desulfuración en refinerías	5
2.3 Hidrodesulfuración (HDS)	6
2.4 Tecnologías alternas a la HDS	9
2.4.1 Adsorción.	10
2.4.2 Destilación reactiva	10
2.4.3 Biodesulfuración	11
2.4.4 Desulfuración Oxidativa (ODS)	11
2.4.4.1 Procesos de ODS	13
2.4.4.1.1 Proceso SulphCo	14
2.4.4.1.2 Proceso Lyondell	15
2.4.4.1.3 Proceso Unipure Corporation	16
2.4.4.1.4 Proceso ASR-2 de Unipure	17
2.5 Objetivos del trabajo	19
2.5.1 Objetivos particulares	19
2.5.2 Hipótesis	19

CAPÍTULO III

3. Desarrollo Experimental.	20
3.1 Preparación de catalizadores	20
3.1.1 V ₂ O ₅ /ZrO ₂	20
3.1.2 V ₂ O ₅ / Syncat 21	20
3.1.3 V ₂ O ₅ Reactivo analítico	21
3.2 Activación del catalizador para HDS	21
3.3 Condiciones de reacción y operación	22
3.3.1 HDS	22
3.3.2 ODS	22
3.3.3 Análisis del avance de la reacción	24
3.4 Resumen de experimentos	24
3.4.1 Pruebas de HDS. Selección del disolvente	24
3.4.1.1 Pruebas de HDS con etanol. Selección de las condiciones de reacción y operación	25
3.4.1.2 Pruebas de ODS. Síntesis de sulfonas	25
3.4.1.3 Pruebas de HDS en sulfonas	26

CAPITULO IV

4. Resultados y discusión	27
4.1 Caracterización de los catalizadores	27
4.1.1 Microscopía Electrónica de barrido (SEM-EDX)	27
4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	32
4.3 Resultados y análisis de las pruebas de actividad catalítica.	34

4.3.1 Esquema general de reacción de ODS y HDS	34
4.3.2 HDS de DBTs	35
4.3.2.1 Selección de las condiciones de reacción y operación	40
4.3.3 ODS. Síntesis de sulfonas	43
4.3.4 HDS de sulfonas	46
CONCLUSIONES	48
REFERENCIAS	49
APÉNDICES	
Apéndice A. Características de los reactivos.	52
Apéndice B. Yodometría	58
Apéndice C. Pruebas de HDS y ODS realizadas	60

Resumen

En el presente trabajo se estudió la reactividad de DBT sulfonas (DBTO₂, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS). Por lo que fue necesario obtener las sulfonas realizando desulfuración oxidativa (ODS) de los compuestos organoazufrados correspondientes.

Se realizó la preparación del catalizador V₂O₅/ZrO₂ para las pruebas de ODS. El método de preparación fue por impregnación en exceso de volumen. Así como también, para el proceso HDS se empleó un catalizador comercial de Ni-Mo/Al₂O₃ "Syncat 21" el cual se impregnó con vanadio por el mismo método de preparación antes señalado. Posteriormente, éste catalizador fue sulfurado para la formación de la fase activa MoS₂.

Los catalizadores Syncat 21, V₂O₅/Syncat 21 y V₂O₅/ZrO₂ fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y por reducción a temperatura programada (TPR).

Se realizaron pruebas para la selección del disolvente para la mezcla modelo del diesel en el proceso HDS. Se probaron diferentes disolventes tales como el decano, hexadecano, butirolactona, acetonitrilo y etanol, para seleccionar el más adecuado para las corridas.

Una vez seleccionado el disolvente, se continuó con el proceso de HDS, en esta ocasión, se eligieron las condiciones de reacción y operación más adecuadas, mismas que ayudaron a tener mejores resultados en cuanto a una mayor remoción de compuestos organoazufrados.

Las sulfonas del 4-MDBT y 4,6-DMDBT se obtuvieron mediante una ODS, mientras que la del DBT se empleó el reactivo analítico. Se utilizó para la ODS los catalizadores de V₂O₅/ZrO₂ y el catalizador másico V₂O₅; el primero fue preparado por impregnación en exceso de volumen, mientras que el segundo fue previamente calcinado para obtener su fase activa. Para monitorear el consumo del oxidante, H₂O₂, se utilizó la técnica de Yodometría

Se realizaron pruebas de HDS con DBTO₂, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂, en las cuales se empleó como mezcla reactiva, la resultante del proceso ODS donde se obtuvo la sulfona.

El avance de la reacción se observó mediante un análisis cromatográfico de todos los compuestos presentes en la mezcla reactiva.

Para completar el estudio, se realizó un análisis comparativo entre la reactividad de los DBTs (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) con respecto a la de las DBT sulfonas (DBTO₂, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂). Los resultados de la reactividad de DBTs sulfonas con respecto a los DBTs en el proceso HDS, muestran una alternativa no muy viable debido al comportamiento que muestran en el sistema reaccionante, es decir, las sulfonas mediante el efecto catalítico se desoxidan para generar nuevamente el compuesto dibenzotiofenico y la desulfuración de éste.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

En algunos procesos utilizados para la desulfuración de compuestos dibenzotiofenicos presentes en el diesel, no se toma mayor importancia a los residuos que estos generan. Para eliminar estos residuos se usa con frecuencia la quema directa que provoca graves problemas medioambientales, ya que produce emisiones de gases que contienen partículas nocivas para el entorno.

Hoy en día el destino que se le dan a las sulfonas provenientes de la ODS, causa una problemática en el ámbito ambiental y económico. Por tal motivo se presenta la necesidad de implementar tecnologías limpias; entonces, el tema de la contaminación ambiental resulta de suma importancia, por las consecuencias negativas hacia el medio ambiente.

La contaminación atmosférica ha presentado un aumento continuo debido al incremento de la población y su correspondiente aumento de demanda energética, cantidad de automóviles, consumo de productos químicos que dañen la capa de ozono y gases liberados a la atmósfera por procesos industriales no limpios. Son factores que influyen en la calidad del aire.

El problema del contenido de azufre en el petróleo representa un gran desafío que enfrenta la ingeniería química, hoy en día; por ello, esta investigación se enfoca en el desarrollo de alternativas que generen una mayor remoción de compuestos azufrados tanto en la gasolina como en el diesel, utilizando los procesos HDS y ODS.

En la ODS, inicialmente, las especies de azufre presentes en el petróleo crudo y diversas fracciones derivadas del petróleo, se oxidan de tal manera que las especies se convierten en sulfonas. La tecnología Marck Cullen es un proceso que emplea las sulfonas para ser llevadas a procesos de hidrodesulfuración convencionales donde se convierten en sulfuros de hidrógeno. [Cullen, 2003].

México se encuentra en una situación que no difiere mucho del contexto internacional, ya que tiene los mismos problemas en torno a la reducción de azufre en combustibles. Actualmente, se está trabajando en una estrategia nacional en la que se busca introducir combustibles con un contenido bajo de azufre (15ppm), tanto en gasolinas como en diesel, los cuales son un requisito para las tecnologías más limpias de automóviles y vehículos pesados. Así mismo, se buscan implementar normas de emisiones más estrictas para todos los automóviles, camiones y autobuses vendidos en México, de tal manera que se asemejen a las normas más exigentes a nivel mundial, además de establecer un programa para



ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

acelerar la renovación de la flota vehicular, y disminuir el contenido de azufre en el combustible usado por las plantas termoeléctricas y las refinerías del país.

Para eliminar los compuestos azufrados presentes en gasolinas y diesel, los combustibles son llevados a diferentes procesos de desulfuración, tales como la HDS y tecnologías alternas como la adsorción, destilación reactiva, alquilación y ODS entre otras.

Para esta investigación se emplean los procesos de HDS y ODS. La HDS consiste en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno, alta temperatura y presión en presencia de un catalizador. De esta manera se obtiene el combustible más limpio con bajo contenido de azufre. La HDS es una de las aplicaciones más importantes del proceso de hidrotratamiento catalítico empleado en las refinerías. La ODS, por el contrario, es un proceso que utiliza condiciones de operación más suaves (presión atmosférica y $T < 100^{\circ}\text{C}$) y no consume hidrógeno. Es importante señalar que los compuestos DBTs que son más refractarios en HDS (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) resultan más reactivos en la ODS y viceversa.

Las sulfonas provenientes del proceso ODS, requieren de un proceso industrial que genere a través de ellas un valor agregado, o la posibilidad de someterlas a procesos de hidrodesulfuración, donde esencialmente todas las sulfonas se convierten en ácido sulfhídrico [Cullen, 2003]. El punto de partida será comprobar que las sulfonas procesadas en HDS, sean más reactivas que los compuestos dibenzotiofénicos. Siendo esto cierto, se podrán emplear condiciones menos severas de operación, cumpliendo con las especificaciones ambientales.

El ácido sulfhídrico es usualmente enviado a un proceso Claus para la recuperación de azufre elemental.

Capítulo II

GENERALIDADES

En este capítulo se describen las regulaciones ambientales que han motivado la mejora, optimización y el desarrollo de nuevos procesos para la desulfuración de fracciones de petróleo, así como también se describen de manera breve, las tecnologías utilizadas actualmente para la eliminación de azufre.

2.1 Regulaciones ambientales

Las nuevas regulaciones ambientales son cada vez más estrictas respecto a los productos contaminantes. Uno de los problemas a que se enfrenta la industria petrolera es la eliminación de azufre presente en el crudo.

Las fracciones del petróleo, que son la base de los combustibles fósiles, son mezclas complejas de hidrocarburos y contaminantes naturales, entre ellos se encuentran los compuestos de azufre. El azufre al estar contenido en el diesel y al quemarse junto con el combustible se convierte en óxidos de azufre que se liberan a la atmósfera. En presencia de agua, los óxidos gaseosos se convierten en ácidos, que se disuelven y precipitan junto con el agua de lluvia. Este proceso se conoce como lluvia ácida.

De aquí surge un interés en la eliminación de los compuestos de azufre y para ello se han establecido normas cuyo propósito es controlar el nivel de estas emisiones. La Norma Oficial Mexicana NOM 086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece que las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles que se comercializan en el país, aplicará en todo el territorio nacional y es de observancia obligatoria para los responsables de producir e importar los productos a que se refiere señalando que; "ésta constituye la medida ambiental de mayor trascendencia para mejorar la calidad del aire en zonas urbanas, desde que se eliminó el plomo en las gasolinas".

En el caso del diesel, que ha tenido una de las modificaciones más importantes dado que es el principal emisor de partículas suspendidas en las zonas metropolitanas, tenemos reducciones que van de 500 a 15 partes por millón de azufre. En la tabla 2.1 aparece la reducción de azufre en gasolinas y el diesel de enero del 2004 a septiembre del 2008, donde se observa cómo ha disminuido notablemente el contenido de azufre en el diesel.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Tabla 2.1. Gasolinas y diesel de bajo contenido de azufre (ppm.)

ANTEPROYECTO NOM 086	2004 ENERO	2005 ENERO	2006 ENERO	2007 ENERO	2008 SEP
PREMIUM	250 prom. 300 máx.		30 prom. 80 máx.		
MAGNA ZMVM	500 máx.	300 prom. 500 máx.			30 prom. 80 máx.
MAGNA RP	1000 máx.				
PEMEX DIESEL	500 máx.		300 máx		15 máx

Los combustibles con ultra bajo contenido de azufre garantizan mayor durabilidad a los sistemas avanzados de control de emisiones, lo que abre la posibilidad de que las armadoras nacionales manufacturen automóviles con tecnología de vanguardia, con niveles de prácticamente cero de contaminación que se mantienen durante toda la vida útil de la unidad. Lo anterior, se traducirá en una reducción de las emisiones vehiculares y de la concentración de contaminantes en la atmósfera, una menor exposición a la población y, por lo tanto, una disminución de los efectos en la salud.

2.2 Desulfuración en refinerías

El petróleo crudo requiere de un proceso de refinación, que consiste en separar la amplia gama de hidrocarburos presentes y remover los contaminantes, para así obtener productos de uso práctico, de mayor valor agregado y que cumplan las especificaciones ambientales y técnicas. Los principales productos de la refinación son los combustibles fósiles, como el gas licuado de petróleo (GLP), turbosina, diesel y gasóleos.

Es importante señalar que la refinación del petróleo requiere de un alto consumo de hidrógeno, así mismo se produce ácido sulfhídrico que es usualmente enviado al proceso Claus para la recuperación del azufre elemental.

El primer proceso durante la refinación del petróleo es la destilación atmosférica, Fig. 2.1, donde las fracciones ligeras, medianas y pesadas se separan mediante corrientes laterales. Esta separación es posible debido a los diferentes puntos de ebullición de cada corte. Las corrientes de salida típicas son gas amargo, gasolina, naftas, destilados intermedios, gasóleos y residuo atmosférico, estas contienen en diversa proporción los contaminantes que posteriormente serán removidos y generalmente las fracciones más pesadas (con alto peso molecular) contienen mayor concentración de compuestos de azufre. [Thompson, 1980].

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

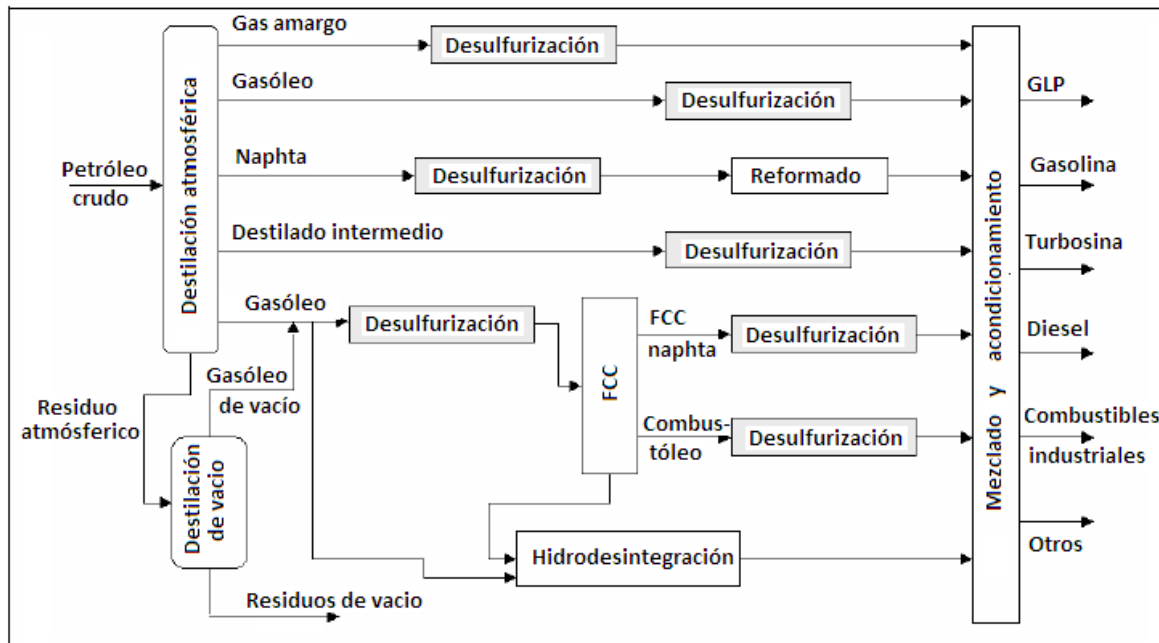


Figura 2.1. Esquema de la refinación del petróleo

La corriente de gas amargo, es una mezcla de ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros y vapor de agua, que pasa por una sección de desulfuración y posteriormente se separan los hidrocarburos (esencialmente metano) que constituyen al gas licuado de petróleo. Los demás compuestos se envían al proceso Claus para la recuperación de azufre.

El proceso Claus, permite recuperar el 96% del azufre contenido en los gases amargos que actualmente se incineran en las antorchas de combustión.

La eliminación de estos gases permite mejorar sustancialmente la preservación del aire, por supresión de emisiones. Por otra parte, permite obtener como producto azufre de alta calidad que se comercializa en el mercado local y que permitirá sustituir las importaciones.

2.3 Hidrodesulfuración (HDS)

En la industria de la refinación del petróleo, la hidrodesulfuración (HDS) catalítica es el proceso utilizado actualmente para reducir el contenido de los compuestos organoazufrados en los productos como el diesel y la gasolina. Pero su principal desventaja está en la utilización de hidrógeno a elevadas presiones para favorecer la estabilidad del catalizador. Otra problemática de la HDS, está relacionada con el tipo y cantidad de compuestos poliaromáticos de azufre como el DBT y los DBT alquil substituidos. Estos últimos son muy poco reactivos en HDS debido al impedimento estérico de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 [Song C., 2003].

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

La HDS incluye la adición de hidrógeno para la remoción del azufre con el empleo de un reactor de gran volumen, tiempos de residencia grandes e insumos adicionales de energía.

La HDS es exotérmica y esencialmente irreversible bajo las condiciones de reacción empleadas industrialmente. Todas las constantes de equilibrio disminuyen al aumentar la temperatura, consistente con la HDS exotérmica.

En presencia del catalizador, normalmente sulfuros metálicos soportados, la mezcla del gas y el crudo reacciona, de manera que los compuestos aromáticos de azufre, nitrógeno y oxígeno se transforman en ácido sulfhídrico, amoníaco y agua.

Los sulfuros de cobalto, níquel y molibdeno son ampliamente utilizados en la industria de refinación como catalizadores para remover azufre y nitrógeno de fracciones del petróleo. El sulfuro de molibdeno es el catalizador más empleado, promovido con cobalto o níquel. El remover azufre y nitrógeno es extremadamente importante, por lo cual, es necesario mejorar el hidrotreamiento, en base a los distintos catalizadores empleados en el proceso de HDS, estos catalizadores usualmente son preparados por impregnación en alúmina (γ - Al_2O_3) o sílice como soporte, con una solución acuosa de sales de cobalto, níquel o molibdeno.

Una de las principales desventajas de la HDS está en la utilización de hidrógeno a elevadas presiones y altas temperaturas. Otra problemática de la HDS, está relacionada con el tipo y la cantidad de compuestos poliaromáticos de azufre como el DBT y los DBT alquil sustituidos. Estos últimos son poco reactivos en HDS debido al impedimento estérico de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6. Para una desulfuración profunda de los combustibles se requiere llevar a cabo la HDS a condiciones más severas que las actuales.

La reactividad de uno a tres anillos con azufre disminuye en el siguiente orden:



La reactividad de las diferentes moléculas de azufre contenidas en el diesel es considerablemente diferente. Los tiofenos (T) y sus derivados alquilados pueden ser desulfurados más rápidamente que los dibenzotiofenos (DBT) y alquildibenzotiofenos (alquil-DBTs). Por ejemplo, resulta más complicado lograr la hidrogenación del DBT a tetrahydrobenzotiofeno (TT-DBT) o hexahydrodibenzotiofeno (HH-DBT) a diferencia del T a tetrahydrotiofeno (THT) y benzotiofeno (BT) a dodecahydro benzotioefeno (DHBT). [Bianchini, 2004].

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Entre los diferentes isómeros de los alquil-DBTs, se encuentran aquellos que contienen grupos alquilo cerca del átomo de azufre conocido como β -DBTs como el 4-MDBT y 4,6-DMDBT que son menos reactivos y más difíciles de desulfurar. La molécula de 4,6-DMDBT es de 4 a 10 veces menos reactiva que DBT sobre catalizadores convencionales CoMo y NiMo soportados en alúmina. [Knudsen y col., 1999, Kabe y col., 1993]. Ver figura 2.2

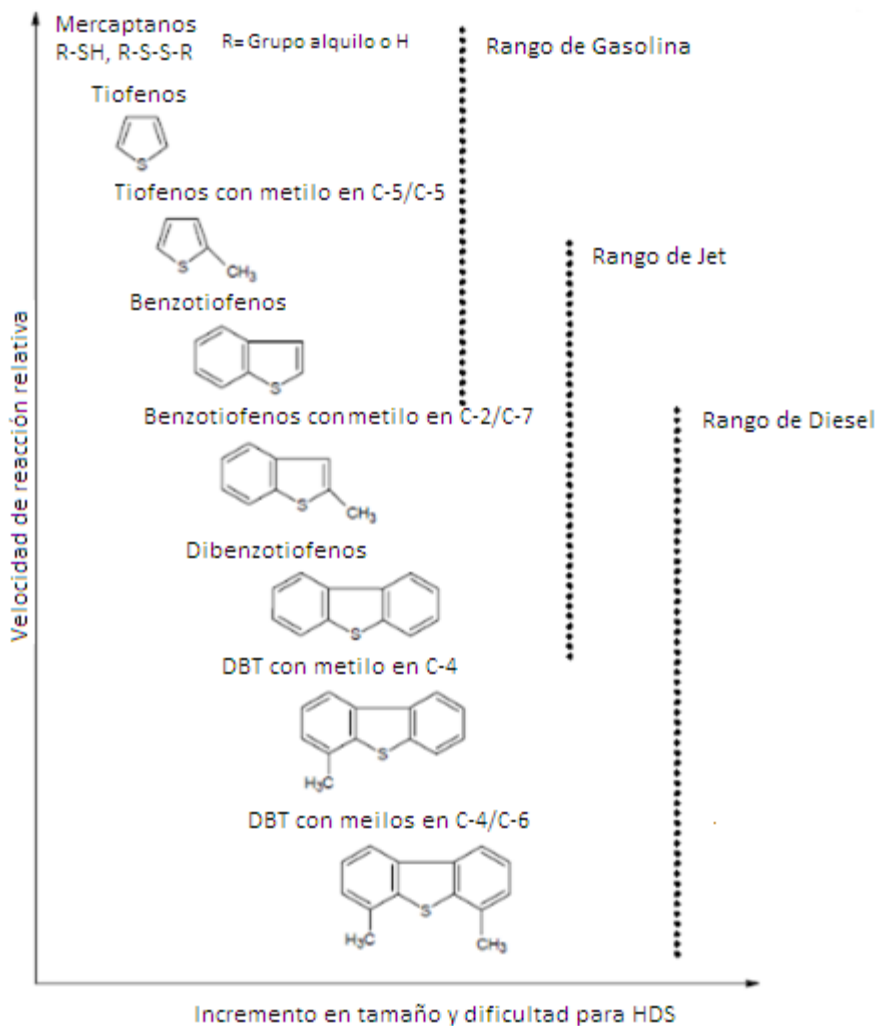


Fig. 2.2. Reactividad de compuestos organoazufrados en HDS en función del anillo aromático y posición de sustituyentes alquilo. [Song., 2003].

El tamaño del grupo alquilo (en las posiciones 4 y 6) cerca del átomo del DBT tiene un gran efecto en la reactividad de alquil-DBTs. Se ha propuesto que la resistencia de este tipo

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

de moléculas a la desulfuración se debe al impedimento estérico de los grupos alquilo, evitando la interacción entre el átomo de azufre y el sitio catalítico.

A continuación se muestra el esquema de reacción para HDS de DBT. Este consta de dos rutas, desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD). La DDS consiste en la eliminación directa del átomo de azufre de la molécula y lleva a la formación de BF y CHB, mientras que la HYD se lleva a cabo mediante la hidrogenación de un anillo aromático seguido de la remoción del átomo de azufre que permite la formación del tetrahidrodibenzotiofeno (TH-DBT), y una molécula azufrada intermediaria, el hexahidrodibenzotiofeno (HH-DBT) que finalmente es desulfurizado a ciclohexilbenceno (CHB) [Wang, H., 2009]. Tal como se muestra en la Figura 2.3.

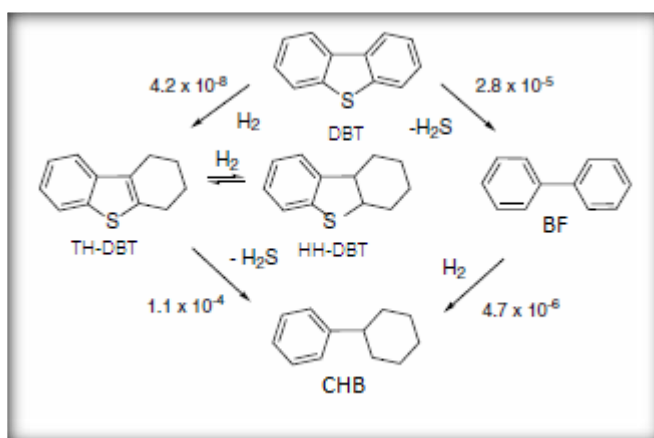


Fig. 2.3. Esquema de reacción HDS. Principales rutas de reacción. [Bianchi y col., 2004]

Las condiciones de reacción para el proceso de HDS son severas (~ 100 atm y $T > 300$ °C); por lo que se buscan medidas alternativas para reducir gastos y obtener mejores resultados en la solución a este problema en las refinerías.

2.4 Tecnologías alternas a la HDS

Durante los últimos años han surgido diversas alternativas para la desulfuración de combustibles, ya que como se mencionó, el hidrotratamiento convencional no representa una alternativa económica para cumplir con las futuras especificaciones. [Babich y col., 2003].

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Aunque el proceso convencional de HDS proporciona los requerimientos de presión de vapor, contenido de benceno, número de octano y cetano entre otros, no satisface los requerimientos de cero contenido de azufre, por lo cual se requiere incrementar la eficiencia de las tecnologías como punto clave para alcanzar las expectativas. [Song y col., 2003, Babich y col., 2003].

Existen diferentes procesos alternativos para la reducción de azufre, algunos de ellos se están desarrollando a nivel planta piloto como lo son: la destilación reactiva, la adsorción y desulfuración oxidativa entre otros, los cuales se describen a continuación:

2.4.1 Adsorción

La adsorción reduce los costos de remoción del azufre en el diesel, en lugar de adicionar hidrógeno para remover el azufre, se usa un proceso químico de adsorción a condiciones de temperatura y presión más bajas que el HDS. Por tanto, requiere de un menor consumo energético, reduciendo significativamente los costos de operación y los costos de capital, por lo cual no requiere de grandes insumos.

El proceso IRVAD desarrollado por Black, Veatch Pritchard y la Industria Química Alcoa es un proceso económico para obtener gasolina con bajo contenido de azufre. El proceso usa un adsorbente de alumina-básica en contacto con hidrocarburos líquido. El adsorbente es regenerado en un reactor de flujo continuo, el cual usa calor para la reactivación del gas. El proceso opera a bajas presiones, no consume hidrógeno ni olefinas saturadas.

La adsorción está basada en la polaridad del azufre, y compuestos nitrogenados presentes en la gasolina. Continuamente se remueve el adsorbente el cual es regenerado usando hidrógeno en una segunda columna, siendo reciclado nuevamente al reactor.

En la columna de la regeneración, se adsorben los diferentes átomos que contiene el petróleo que es aproximadamente el 4% que tratan las refinerías el cual es removido por este proceso. Sin embargo, dado que el proceso se basa en la polaridad, no se espera que sea muy selectivo para los compuestos azufrados que se encuentran en los combustibles líquidos como la gasolina, el diesel y turbosina.

2.4.2 Destilación Reactiva

Es un proceso de reacción química que ocurre simultáneamente con la separación física característica de la destilación. La reacción química puede ser catalizada en forma homogénea o más comúnmente en forma heterogénea. Convencionalmente las reacciones de hidrogenación y HDS se llevan a cabo en configuraciones donde existe un flujo en corriente. Este proceso es desventajoso en muchas ocasiones debido a que este tipo de reacciones son inhibidas por el H_2S formado.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

El proceso consiste en una columna de destilación reactiva, donde existen dos corrientes de alimentación, en una entra el diesel “sucio” y en la otra el hidrógeno, encargado de “atrapar” al azufre para su eliminación. En la zona de la columna de destilación reactiva se produce la eliminación, generándose ácido sulfhídrico (H_2S), que es una especie que “envenena” el catalizador, por lo que es expulsado por el domo de la columna y por la parte del fondo sale el diesel ultralimpio.

2.4.3 Biodesulfuración

El azufre es un elemento esencial para la vida. Aunque el azufre inorgánico es la fuente predilecta de azufre para la mayor parte de los microorganismos, en su ausencia, una variedad de compuestos órganoazufrados pueden ser metabolizados para promover el indispensable elemento. Este hecho es el principio básico de uno de las más interesantes aplicaciones de la microbiología en la industria del petróleo, la biodesulfuración.

El proceso involucra el uso de bacterias para remover los hidrocarburos que contienen azufre de las naftas y las corrientes de destilados. El flujo de abastecimiento de naftas y destilados se combina con una mezcla de bacterias de base agua, sosa cáustica y nutrientes bacterianos. Las enzimas de las bacterias oxidan los átomos de azufre y rompen algunos de los enlaces azufre-carbono para producir un producto sulfuroso que después puede ser utilizado como materia prima comercial para la industria del jabón. Los investigadores pretenden lograr que la biodesulfuración pueda ser usada en combinación con las unidades convencionales de desulfuración de las refinerías. Si bien el proceso ha sido probado en el laboratorio, faltan aún por desarrollarse los diseños de ingeniería y la estimación de costos correspondientes.

Existen dos importantes inconvenientes para la incorporación de éste proceso a nivel industrial. La primera es que, dado que el diesel no es soluble en agua, deben mezclarse grandes cantidades del cultivo bacteriano por porciones del combustible a tratar. Debido a los grandes volúmenes de diesel que se requiere procesar, el mezclado de los fermentadores se vuelve un factor limitante. La segunda es el tiempo requerido para este proceso, demasiado lento para los flujos habituales en una refinería. Una fermentación típica requiere de por lo menos siete días para reducir el 60% del contenido de azufre del diesel. [Castorena y col; 2002].

2.4.4 Desulfuración Oxidativa (ODS)

La ODS es una alternativa para producir diesel con bajo contenido en azufre con menos de 15 ppm. Se lleva a cabo en fases líquido- líquido, líquido-sólido o en un sistema trifásico, se han probado diversos oxidantes y catalizadores.

El proceso de ODS es una alternativa para alcanzar bajos niveles de azufre (S) al llevarse a cabo posterior al proceso de HDS convencional, evitando de este modo emplear condiciones más severas que las actuales para una desulfuración profunda en HDS. La ODS

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

presenta grandes ventajas, dado que opera a condiciones suaves de temperatura y presión, y no requiere de consumo de hidrógeno [Becerra y col., 2006].

Durante la Desulfuración Oxidativa (ODS), el azufre divalente del DBT se oxida por medio de una adición electrofílica de los átomos de oxígeno provenientes en este caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Con la primera adición de oxígeno se forma el sulfóxido correspondiente y posteriormente las sulfonas. Las sulfonas se pueden eliminar por medio de extracción o adsorción. Figura 2.4.

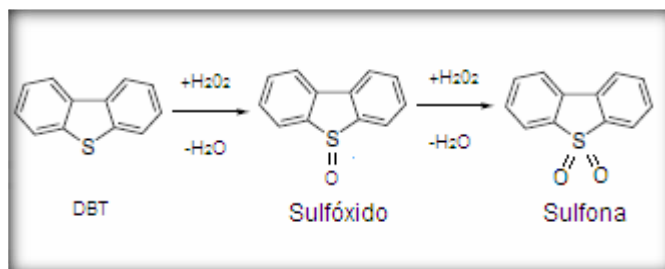
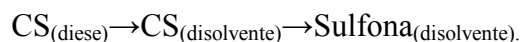


Figura 2.4. Reacción de oxidación del dibenzotiofeno alquil sustituido

La relación estequiométrica entre el oxígeno reactivo y el azufre del dibenzotiofeno es de 2 moles de oxígeno por cada mol de azufre, para poder transformar el compuesto organoazufrado a la sulfona correspondiente.

El proceso de ODS de compuestos benzotiofénicos, en presencia de un disolvente de extracción y con un catalizador sólido, se lleva a cabo en dos pasos básicamente [Gómez y col., 2005]; primero los compuestos de azufre son extraídos y posteriormente oxidados a sus correspondientes sulfonas, conforme al siguiente esquema de reacción consecutivo (CS=compuesto organoazufrado):



La extracción de los compuestos de azufre se logra en pocos minutos (menos de 10 min. a $60^\circ C$), por lo que se considera que el paso determinante es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados [Becerra y col., 2006].

Un factor importante en el proceso de ODS es el disolvente de extracción. La extracción de los compuestos organoazufrados requiere del empleo de un disolvente, el cual tiene como función, crear un medio que facilite la transferencia electrónica entre las especies reactivas involucradas, mejorando así la oxidación. Por ejemplo, para un sistema trifásico, (catalizador, disolvente y DBTs) lo que me interesa es formar la sulfona para poder cuantificarla, entonces será necesario oxidar los DBTs. Para que esto ocurra, los DBTs

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

presentes en la fase no polar de la mezcla de reacción, se difunden hacia la interfase líquido-líquido, donde son extraídos por el disolvente polar para finalmente ser oxidado.

Para que se lleve a cabo la reacción es necesario tener un disolvente polar que sea un buen extractor, es por ello que resulta necesario analizar el comportamiento de varios disolventes para seleccionar el más adecuado. De lo contrario, tendríamos problemas de transferencia de masa limitando la difusión entre los DBTs y la fase polar y en consecuencia, una poca remoción de azufre.

En un estudio previo [Gómez y col., 2005] se seleccionó al acetonitrilo y butirolactona como los mejores disolventes para el proceso. Aunque con ambos la remoción total de organoazufrados fue similar; con acetonitrilo se obtuvo una mayor oxidación a sulfonas, en cambio, con butirolactona el proceso de extracción se ve favorecido. Por lo que, dependiendo del solvente a utilizar se puede favorecer una etapa sobre la otra. [idem Becerra].

En la ODS se han utilizado diferentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, el *tert*-butil hidroperóxido (TBHP), perácidos y ozono. Entre estos reactivos, los peróxidos son muy atractivos ya que con ellos, la reacción se lleva a cabo rápidamente y de manera selectiva, es decir, obteniendo un mayor rendimiento para determinado producto, bajo condiciones suaves de reacción ($\sim 60^{\circ}\text{C}$ y $\sim 1\text{atm}$). La selección del oxidante depende del carácter hidrofílico del catalizador, debido a que la descomposición del peróxido de hidrógeno produce agua, la cual puede inhibir la actividad del catalizador de ODS. [Cedeño y col, 2005].

El agente oxidante más comúnmente utilizado es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y es precisamente el que se empleará en el presente estudio.

Según Collins y col., [1997], en la ODS ocurren reacciones competitivas: la oxidación de los compuestos azufrados y la descomposición del H_2O_2 , teniendo así una reacción rápida entre el catalizador y el H_2O_2 , indicando que la cantidad de oxígeno reactivo puede ser alterado por las condiciones de reacción, recomendando por este motivo un exceso de H_2O_2 .

2.4.4.1 Procesos de ODS

La ODS complementa el proceso de hidrodesulfuración para la remoción de azufre en el diesel, por tal motivo se han desarrollado nuevos procesos que utilizan la ODS como alternativa para la eliminación de compuestos azufrados en el diesel, los cuales son:

2.4.4.1.1 Proceso SulphCo

SulphCo es una tecnología centrada en el desarrollo y comercialización de la ODS. El proceso de ODS SulphCo consiste en la conversión asistida por ultrasonido de los compuestos de azufre a sus análogos oxidados, utilizando su tecnología patentada “Sonocracking” y la posterior eliminación de estos compuestos oxidados por una técnica de separación, la adsorción. Con ello, la tecnología SulphCo Sonocracking™ puede ser una solución económicamente atractiva.

Se han descubierto que los combustibles fósiles, las fracciones de petróleo crudo y en particular residuos del petróleo, se pueden convertir en mezclas con menores puntos de ebullición, por un proceso en el que se aplica ultrasonido a estos materiales en una emulsión acuosa. Toda la distribución del punto de ebullición en un rango de 200° F a 1000 °F (93 a 540°C), se puede cambiar a bajas temperaturas. Los componentes con puntos de ebullición en el intervalo aproximado de 400°F a 800°F (200 a 430°C), por ejemplo, pueden tener durante este proceso puntos de ebullición bajos con un mínimo de 20°F, (11°C). [Gunnerman., 2007].

El ultrasonido SulphCo resulta más eficaz y eficiente que la tecnología de HDS, generando costos de capital más bajos.

En la figura 2.5 se muestra el diagrama de flujo de proceso SulphCo. Donde se observan las posibles opciones tanto en la corriente de entrada de la torre de destilación, como en las de salida como la nafta, keroseno, gasolina, y nuestra corriente de estudio, el diesel.

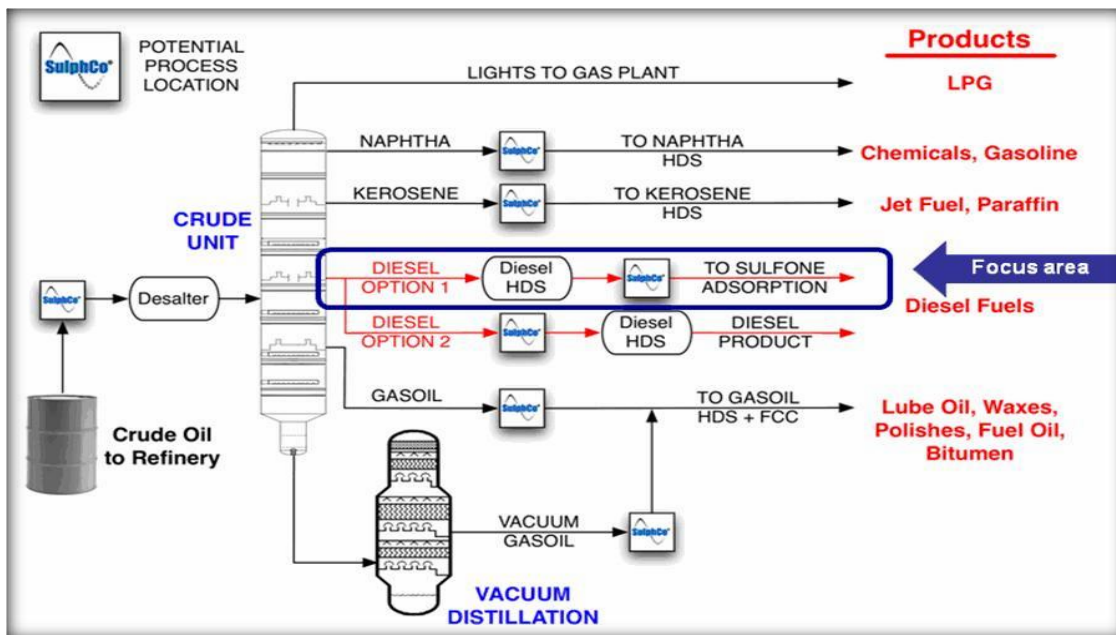


Fig. 2.5 Posibles opciones de ubicación de la tecnología de SulphCo Sonocracking™ en una refinería.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

La figura 2.6 muestra la conversión de los compuestos de azufre durante el proceso de Sonocracking™ en el petróleo crudo tratado. Ésta tecnología aprovecha las ventajas de ambos procesos (HDS y ODS) debido a que la ODS funciona de manera eficiente en los compuestos de azufre más refractarios.

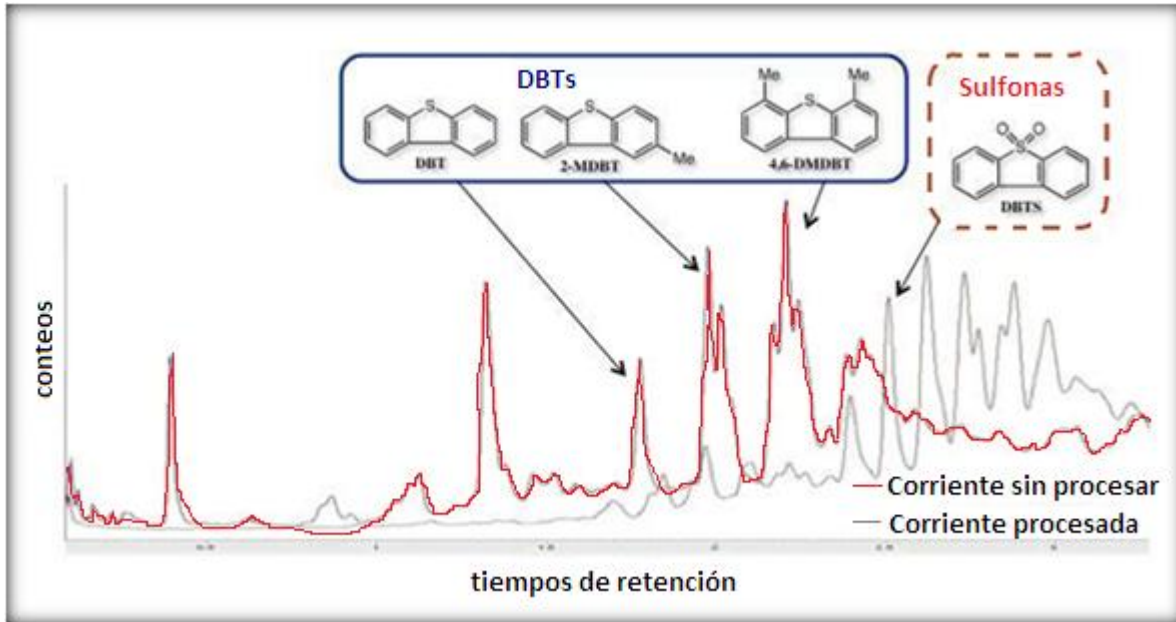


Fig. 2.6. Distribución de las especies de azufre del petróleo crudo tratado y no tratado.

2.3.4.1.2 Proceso Lyondell

La tecnología de proceso que presenta Lyondell para procesar los compuestos de azufre a sulfonas se emplea como oxidante el terbutil hidroperóxido (TBHP).

Durante el proceso ODS, las sulfonas necesitan ser removidas del diesel. Este proceso de separación es fácil debido a la diferencia de polaridad de las sulfonas con la fase diesel, las cuales pueden ser removidas mediante un solvente extractor o vía adsorción.

En la figura 2.7 se muestra el diagrama de flujo del proceso Lyondell. El proceso consiste en alimentar a un reactor de lecho empacado el combustible y el TBHP a temperaturas y presiones moderadas, por debajo de 200 °F y 100 psig requiriéndose una presión mínima para que coexista la mezcla TBHP/diesel. La oxidación ocurre por debajo de los 10 minutos obteniéndose una conversión de tiofenos a sulfonas, en la reacción también se produce terbutanol que es removido fácilmente del diesel en un tratamiento posterior.

En un segundo paso del proceso, el TBHP tiene que ser removido ya que puede descomponer el diesel.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

La extracción del solvente se hace mediante el uso de una torre de destilación (el solvente sale por el domo de la torre y las sulfonas por los fondos). En una planta se tratan 16000 bpd de diesel con un contenido de azufre de 350 ppm a 500 ppm, produciéndose de 50 a 100 bpd de sulfonas.

El terbutanol obtenido como subproducto en la oxidación es recuperado, produciéndose aproximadamente 150 bpd.

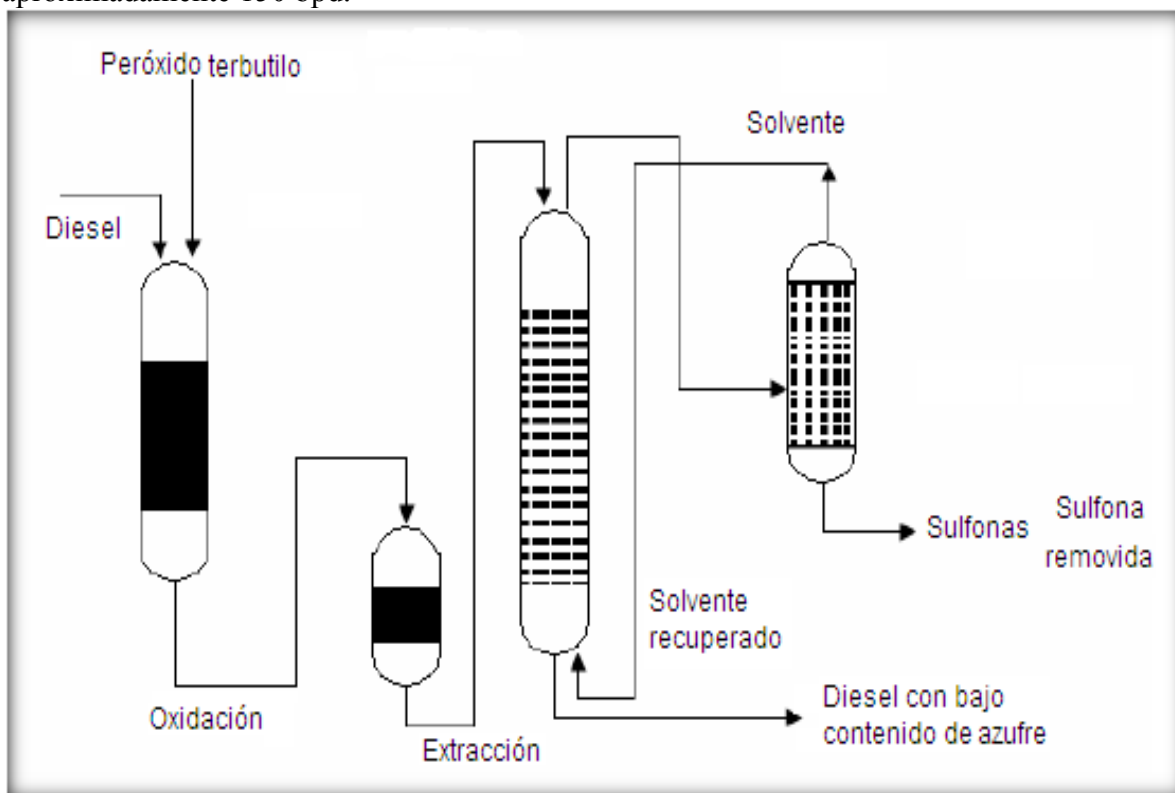


Fig. 2.7 Diagrama del proceso Lyondell

2.3.4.1.3 Proceso UniPure Corporation

El proceso UniPure Corporation es la introducción de un conjunto de tecnologías basadas en la química de oxidación que puede permitir a los productores, refinadores y distribuidores, hacer frente de forma rentable a los desafíos de la eliminación de azufre y nitrógeno. En conjunto con la desulfuración del crudo, el proceso Unipure también reduce la viscosidad del crudo y aumento de los grados API.

En este proceso ocurre la desulfuración de combustibles tales como aceite, diesel y productos del petróleo similares para reducir el contenido de azufre hasta un intervalo de aproximadamente 2 a 15 ppm de azufre. El combustible que contiene azufre se pone en contacto a temperaturas ligeramente elevadas con una solución de oxidación / extracción de

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

ácido fórmico, una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno, y no más de aproximadamente 25% en peso de agua. Finalmente, se da la remoción para la separación de productos de oxidación del combustible.

2.3.4.1.4 ASR-2 de Unipure

Unipure desarrolló un nuevo proceso de desulfuración oxidativa de los productos con ultra bajo azufre. El proceso de ASR-2 que fue comercializado en 2003 y resulta menos costoso en instalaciones y servicios.

Para la tecnología ASR-2 de Unipure, el proceso puede producir combustible diesel y gasolina con 5 ppm de azufre, o menos, a partir de una eliminación de hasta 1500 ppm de azufre. Esto se logra sin hidrógeno, bajo consumo de energía, sin hornos y con pocas emisiones de gases de efecto invernadero.

El proceso ASR-2 de Unipure es un proceso de dos etapas. Las especies de azufre se oxidan a sulfonas usando un oxidante en la fase acuosa con un catalizador líquido. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y temperaturas menores a 250°F.

Esta reacción consume cantidades insignificantes de oxidante, la conversión de los compuestos de azufre en sulfonas ocurre rápidamente (15 min de tiempo de residencia en el reactor). Después de la separación del diesel, la fase acuosa con catalizador gastado y algunas sulfonas se envían a una sección de recuperación. En esta sección se remueven las sulfonas y se regenera el catalizador.

La fase aceitosa, que contienen también algunas sulfonas, se envía a una etapa de extracción que usa un adsorbente sólido. Se usa metanol para regenerar este adsorbente. El producto final es diesel con 5 ppm de azufre. Las sulfonas recuperadas pueden ser procesadas en la coquizadora, también pueden tener un valor petroquímico potencial como surfactantes, o llevadas a hidrotreamiento que es el tema de interés de esta investigación.

En la figura 2.8 se muestra el diagrama de flujo del proceso ARS- 2 de Unipure, siendo esta tecnología un proceso viable al obtener un diesel limpio con menos de 8 ppm.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

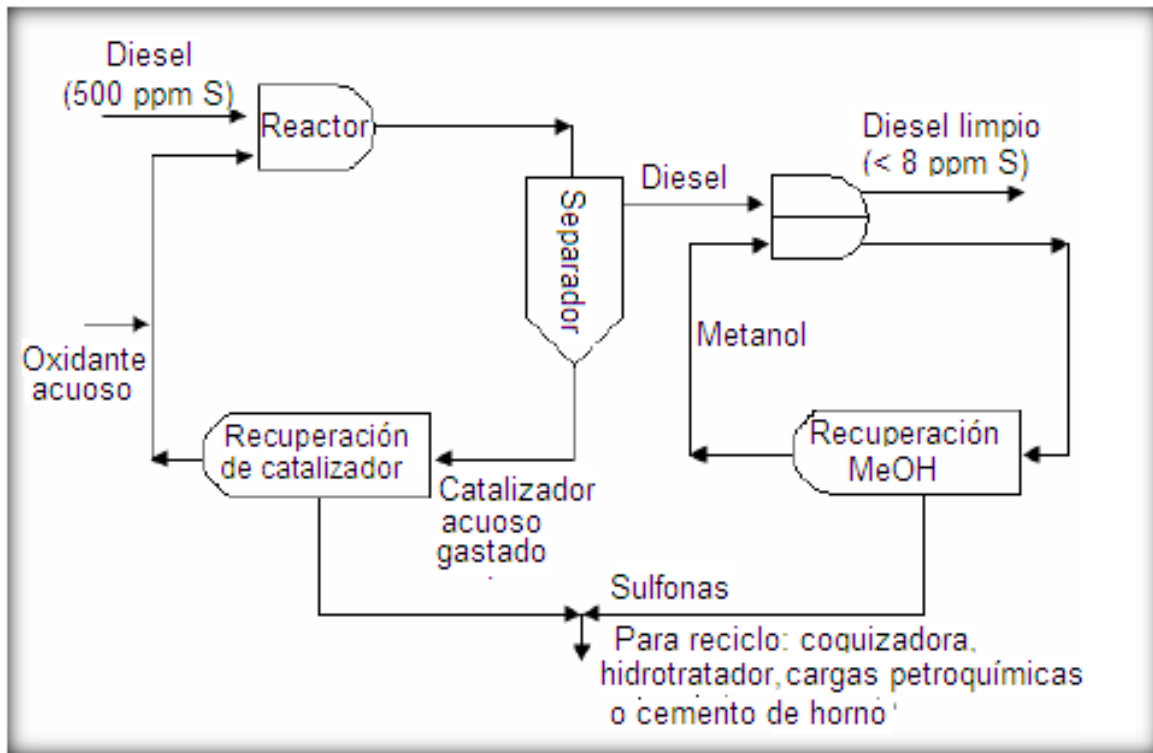


Fig. 2.8 Diagrama del proceso ASR-2 de Unipure

En resumen, las tecnologías alternas a la HDS, resultan de vital importancia para una calidad de vida mejor, sin embargo, muchos son los retos que hay que enfrentar para que estas tecnologías operen de manera adecuada, cuidando los factores tanto ambientales como económicos. Ejemplo de ello se ve reflejado en el destino que se les da a las sulfonas provenientes del proceso ODS.

Las alternativas son varias, sin embargo, habría que ver que resulta más conveniente para evitar condiciones severas de operación. La tecnología ASR-2 de Unipure propone una opción para el destino de estas sulfonas, de entre las más viables resulta atractiva realizarles un hidrotratamiento. Este es el punto de partida de esta investigación en la cual se señalan los siguientes objetivos:



2.5 Objetivos

2.5.1 Objetivo general

Estudiar la reactividad de las DBT sulfonas en el proceso HDS y comparar su reactividad con respecto a la de los dibenzotiofenos (DBTs) precursores.

2.5.2 Objetivos particulares

- Seleccionar el disolvente adecuado para una mezcla reactiva modelo para la HDS y ODS.
- Obtener los 4-MDBTO₂ y 4,6 DMDBTO₂ a partir del proceso ODS.
- Evaluar la reactividad de los DBTs (DBT, 4MDBT y 4,6 DMDBT) y de sus respectivas sulfonas en el proceso HDS.

2.5.3 Hipótesis:

Se espera que la reactividad de las sulfonas en la HDS sea mayor que la de los compuestos dibenzotiofenicos. De esta manera si no se tiene un uso adecuado de las sulfonas, estas serían hidroprocesadas a condiciones menos severas.

Capítulo III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestran todas las pruebas realizadas, donde se especifican las condiciones de reacción y operación de cada una de ellas. Partiendo de la preparación de catalizadores, elección del disolvente a utilizar, hasta la síntesis de sulfonas y reacción de éstas en el proceso de HDS.

3.1 Preparación de los catalizadores

Se prepararon los catalizadores V_2O_5/ZrO_2 , $V_2O_5/$ Syncat 21 para las reacciones de ODS. Usualmente para las reacciones de ODS se emplean como catalizadores, óxidos de metales de transición, como el V, Mo, Ti, W, etc. [Smith M., 1994].

El catalizador más común para HDS es MoS_2 soportado en alúmina y promovido con Ni o Co. Para este caso y con fines prácticos, se empleó un catalizador comercial (Syncat 21), de Ni-Mo soportado en alúmina. Cabe aclarar que el uso de este catalizador no fue elegido bajo el criterio de cuál resulta más activo durante las reacciones, sólo había que utilizar un catalizador que nos garantizará la desulfuración del proceso en HDS, dado que el análisis fue de tipo cualitativo.

3.1.1 V_2O_5/ZrO_2

Se elaboró el catalizador de V_2O_5/ZrO_2 por el método de impregnación en exceso de volumen. Se preparó una solución de ácido oxálico 2M, la solución fue calentándose hasta lograr la completa solubilidad del ácido, posteriormente se fue agregando poco a poco el precursor, metavanadato de amonio (NH_4VO_3), a fin de lograr el contenido de V deseado. La solución al final presentó una coloración azul, característico de la especie de vanadio V^{+4} , se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se añadió 5 g de soporte, se dejó madurar por 24 h, con el objetivo de depositar la mayor cantidad de la fase activa en los poros del soporte, posteriormente la muestra es secada a 100 °C por 24 h y calcinada a 500 °C por 6 h.

3.1.2 V₂O₅/ Syncat 21

Se utilizó el catalizador comercial Syncat 21, el cual se impregnó con una solución de metavanadato de amonio NH₄VO₃ por el método de impregnación por exceso de volumen. Las condiciones de preparación fueron las mismas que se emplearon para el catalizador de V₂O₅/ZrO₂.

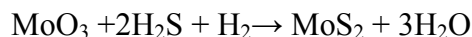
3.1.3 V₂O₅ Reactivo analítico.

Se empleó como catalizador de ODS el V₂O₅ R.A., marca *J.T. Baker*®, el cual fue calcinado a una temperatura de 500°C en un tiempo aproximado de 40 h.

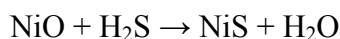
3.2 Activación del catalizador para HDS.

Antes de la prueba de reacción, el catalizador comercial de Ni-Mo/Al₂O₃ “Syncat 21” fue sometido a un proceso de activación con el objeto de formar la especie activa que propicie la hidrosulfuración. Dicha especie es el sulfuro de molibdeno (MoS₂).

En la activación el Mo se reduce de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺, de acuerdo a la siguiente reacción:



El níquel presente como NiO se sulfura acorde a la siguiente reacción:



El Ni debe de estar sobre los bordes del MoS formando la fase NiMoS.

Para ello se colocó 0.1 g. de catalizador en un reactor de vidrio en forma de “U” y se hizo pasar una mezcla de H₂S (15%)/H₂ con un flujo continuo de 40 mL/min, posteriormente se calentó a 400°C (temperatura de sulfuración) y se mantuvo el reactor isotérmico durante 4 horas a presión atmosférica.

Al término de esas 4 horas de sulfuración se procedió al enfriamiento del reactor lentamente hasta 80 °C aproximadamente y por último, se hizo pasar una corriente de N₂ que actuó como atmósfera inerte hasta alcanzar temperatura ambiente.

3.3 Condiciones de reacción y operación

3.3.1 HDS

La reacción de HDS se llevó a cabo a las siguientes condiciones de operación 100 atm. y 320 °C. Para dicha operación fue necesario hallar un disolvente; el que mejor se adaptara a las condiciones de reacción y de operación del sistema, ya que uno de los factores más importantes para la remoción de compuestos de azufre es el disolvente a emplear, ello depende de que tan soluble resulte el diesel modelo mediante factores como la polaridad entre ellos.

La evaluación catalítica se realizó en un reactor por lotes marca Parr de acero inoxidable, de 300 cc. provisto de un termopar, una válvula de presión, una parrilla de calentamiento y un puerto de muestreo. Ver figura 3.2.

Una vez que el catalizador Syncat 21 es sulfurado, se trasvasó al reactor donde previamente se colocó la mezcla reactiva.

El reactor se ensambló y se presurizó con hidrógeno hasta alcanzar la presión de trabajo requerida. La reacción se llevó a cabo a diferentes condiciones de temperatura y presión, dependiendo el disolvente empleado.



Fig. 3.1. Reactor Parr

3.3.2 ODS

En las pruebas de actividad catalítica se utilizó un reactor de vidrio con tres bocas (Fig. 3.2) equipado con un condensador, mecanismo de agitación magnética y un puerto de muestreo. Para mantener el sistema isotérmico, el reactor se encuentra enchaquetado y se hace recircular agua para mantener la temperatura constante.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

En las pruebas de actividad catalítica se emplearon mezclas de DBTs (DBT (98%), 4-MDBT (98%) y el 4,6DMDBT (96%), disueltas por separado en etanol. El reactor es cargado con el diesel modelo: DBTs, etanol como disolvente y el catalizador de V_2O_5/Al_2O_3 . Se utilizó como agente oxidante el H_2O_2 . Las pruebas se realizaron a $60^\circ C$, presión atmosférica y con 0.1g de catalizador. La relación diesel a disolvente fue de 1 (30/30ml). Se realizó la reacción por 3 h. con adiciones periódicas de agente oxidante (0.5 ml de H_2O_2 a los 0, 15, 30, 60 y 90 min.) con una relación de oxígeno azufre de 6.

Para monitorear el consumo del oxidante, H_2O_2 , se utilizó la técnica de Yodometría. El monitoreo se realizó cada 5 ó 10 minutos durante la reacción de oxidación para ver la disminución del agente oxidante. Ver Apéndice B.

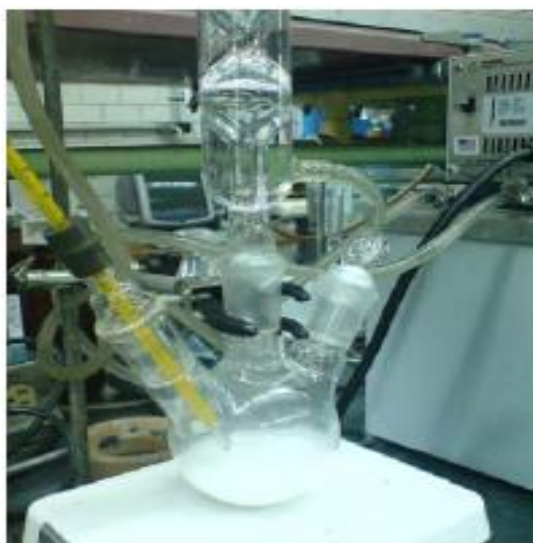


Fig. 3.2 Reactor de vidrio con tres bocas

3.3.3 Análisis del avance de la reacción

Las muestras obtenidas durante las reacciones de ODS y HDS, se determinaron por medio de un análisis cromatográfico de todos los componentes en ambas fases (diesel y disolvente que estaban dentro del reactor). Se empleó un cromatógrafo de gases (HP/5890 Series II) con una columna capilar PONA (Methyl Silicone Gum, 50m x 0.2mm x 0.5 μm de grosor de película). Los reactivos y productos de reacción se identificaron por sus tiempos de retención y por espectroscopía de masas, utilizando un equipo HP GCD System Plus G1800B. El análisis de la concentración del agente oxidante se evaluó por yodometría.

En estas condiciones de reacción (para el caso de la ODS), no se observa la formación de sulfóxidos y los productos de oxidación son sólo las sulfonas correspondientes.

3.4 Resumen de experimentos

3.4.1 Pruebas de HDS. Selección del disolvente

Se realizaron diferentes pruebas de HDS, con una mezcla de 654 ppm de DBT y DBTO₂ en diferentes disolventes. Los disolventes fueron los siguientes: decano, hexadecano, butirolactona, acetonitrilo y etanol. Uno de estos disolventes sería el indicado para las pruebas posteriores.

En la tabla 3.1 se muestran las condiciones de reacción llevadas a cabo para la selección del disolvente, misma que será de referencia para elaborar las siguientes pruebas donde intervengan ambos procesos (ODS y HDS).

Tabla 3.1. Condiciones de reacción de las pruebas realizadas para la selección del disolvente empleando el catalizador comercial Syncat 21

Mezcla reactiva	Tiempo(h)	T (°C)	P (psia)
DBT/decano	6	320	1350
DBTO ₂ /decano	5	320	1300
DBTO ₂ /acetonitrilo ⁽¹⁾	4	300	2000
DBT/butirolactona	5	300	1450
DBT/hexadecano ⁽²⁾	4	320	1250
DBT/hexadecano ⁽³⁾	7	300	1300
DBTO ₂ /etanol	4	230	1600
DBT/etanol	4	170	1750

⁽¹⁾ Se requirió mucho tiempo para alcanzar la temperatura deseada de 300°C (~2h) y después continuó la reacción a temperatura constante por el tiempo indicado.

⁽²⁾ Se intentó disolver el DBT en caliente y la solución medio precipitada se agregó al reactor.

⁽³⁾ Se agregó por separado al reactor el DBT y el hexadecano.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

3.4.1.1 Pruebas de HDS con etanol. Selección de las condiciones de reacción y operación

De las pruebas realizadas con anterioridad se seleccionó como el disolvente al etanol, pues el objetivo era hallar el disolvente que mejor se adaptará a las condiciones de reacción y operación del sistema para las corridas de HDS.

Una vez seleccionado el disolvente, se prosiguió a la selección de las condiciones de reacción y operación más adecuadas para remover los compuestos organoazufrados presentes en el diesel. En la tabla 3.2 se muestra el resumen de pruebas realizadas para dicha selección.

Mezcla reactiva	Tiempo (h)	T (°C)	P (psia)	Catalizador
DBTO ₂	5	170	1200	Syncat21
DBTO ₂	8	200	1500	Syncat21
DBTO ₂	8.5	230	1650	Syncat21
DBT	8.5	230	1700	Syncat21
DBTO ₂	8	230	1800	V ₂ O ₅ /Syncat21
DBTO ₂	7	230	1775	s/catalizador
4-MDBT	5	230	1700	Syncat21
DBT-DBTO ₂	6	230	1800	Syncat21

Tabla 3.2. Selección de las condiciones de reacción y operación para las pruebas de etanol en HDS.

3.4.1.2 Pruebas de ODS. Síntesis de sulfonas

Se realizaron pruebas de ODS de 4-MDBT y 4,6-DMDBT empleando diferentes catalizadores, ello para determinar que tan reactivas resultan las sulfonas en ambos compuestos dibenzotiofénicos. En la tabla 3.3 se señalan las condiciones de reacción y operación en los diferentes catalizadores empleados para cada mezcla reactiva.

Tabla 3.3. Condiciones de reacción y operación para la síntesis de sulfonas. A 60°C y 11.3 psia

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Mezcla reactiva	Tiempo (h)	Catalizador
4-MDBT	3	V ₂ O ₅ /ZrO ₂
4-MDBT	3	V ₂ O ₅ /Syncat 21
4-MDBT	3	V ₂ O ₅ /ZrO ₂
4-MDBT	3.5	V ₂ O ₅ /Syncat 21 ⁽¹⁾
4-MDBT	5	V ₂ O ₅
4,6-DMDBT	3.5	V ₂ O ₅ /Syncat 21

⁽¹⁾ Se empleó la mezcla reactiva resultante de la prueba 84 y se duplicó la cantidad de catalizador (0.2 g)

3.4.1.3 Pruebas de HDS de sulfonas

Las mezclas reactivas de 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂, (resultantes del proceso de ODS), fueron llevadas al proceso de HDS, para ver qué tan reactivas resultan en este proceso. En la tabla 3.4 aparecen las pruebas realizadas para las reacciones de HDS.

Tabla 3.4. Pruebas de HDS de sulfonas con Syncat 21 a 230°C

Mezcla reactiva	Tiempo (h)	P (psia)
4-MDBTO ₂	4	1700
4,6-DMDBTO ₂	5.3	1800
4-MDBTO ₂	5	1800

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presenta la caracterización de los catalizadores empleados para las pruebas de ODS y HDS. Así como también los resultados de las pruebas descritas en el desarrollo experimental, y se detallan los avances de reacción para cada una de las especies presentes y el análisis de los mismos.

4.1. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores Syncat 21, V_2O_5 /Syncat 21 y V_2O_5/ZrO_2 fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y por reducción a temperatura programada (TPR). Estos métodos proporcionan información sobre el contenido de las especies presentes en el catalizador, así como el conocer qué tan dispersas se encuentran y en casos donde sea necesario conocer la cantidad de fase activa y verificarla con la que fue agregada al catalizador al momento de ser preparado, generando a raíz de los resultados un análisis más contundente sobre el comportamiento del catalizador.

4.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

Con el propósito de estimar la dispersión del vanadio en la superficie del catalizador, los catalizadores fueron analizados por SEM-EDX. Debido a que se presenta segregación o aglomeración existe una buena distribución del vanadio sobre la superficie de los soportes. En la tabla 4.1 se muestra el contenido elemental para cada uno de los catalizadores empleados.

Tabla 4.1. Contenido elemental de los catalizadores Syncat 21, V_2O_5 /Syncat 21 y V_2O_5/ZrO_2

Porcentaje másico de cada elemento para diferentes catalizadores						
Catalizador	Al	P	Ni	Mo	V	Zr
Syncat 21	42	0.22	1.6	7	-----	-----
V_2O_5 /Syncat 21	34	0.32	1.62	5.31	23	
V_2O_5/ZrO_2	-----	-----	----	----	7.5	63.6

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

En las figuras 4.1-4.9 se muestra la micrografía, la dispersión de especies y la distribución elemental de los catalizadores empleados para las pruebas que se llevaron a cabo:

- Análisis del catalizador Ni-Mo/Al₂O₃ “Syncat21”.

En la figura 4.1 se muestra una amplificación del catalizador Syncat 21,

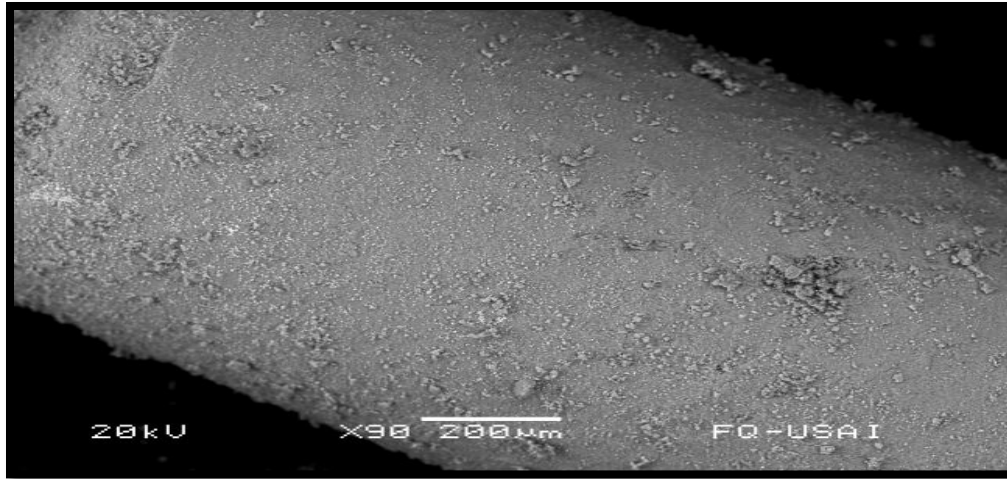


Fig. 4.1. Micrografía a 200 nm catalizador Syncat21

En la figura 4.2, se muestra la distribución elemental del catalizador Syncat 21. Cada pico muestra el área de cada elemento y la energía requerida para su separación, los picos representan el área de cada elemento.

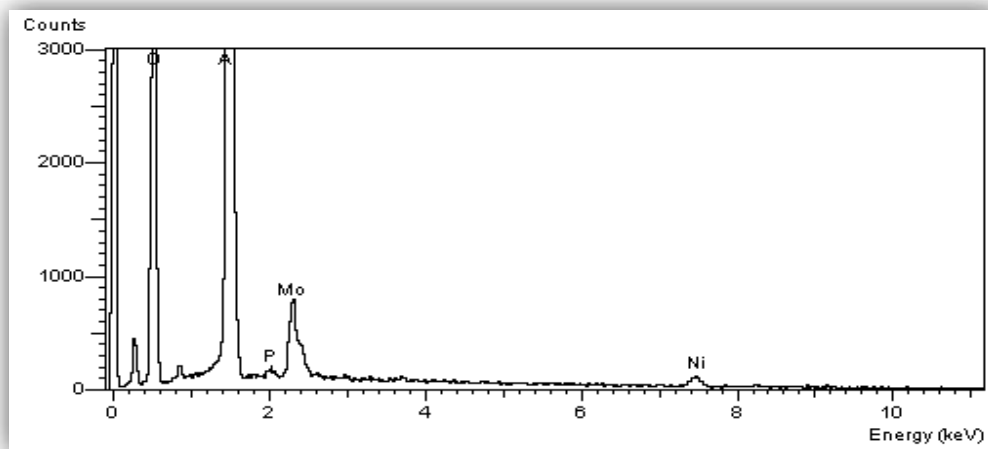


Fig. 4.2. Energía de dispersión de Syncat 21

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

En la figura 4.13 notamos claramente la distribución elemental del catalizador Syncat 21, donde cada recuadro sombreado representa la especie que está distribuida sobre el soporte del catalizador.

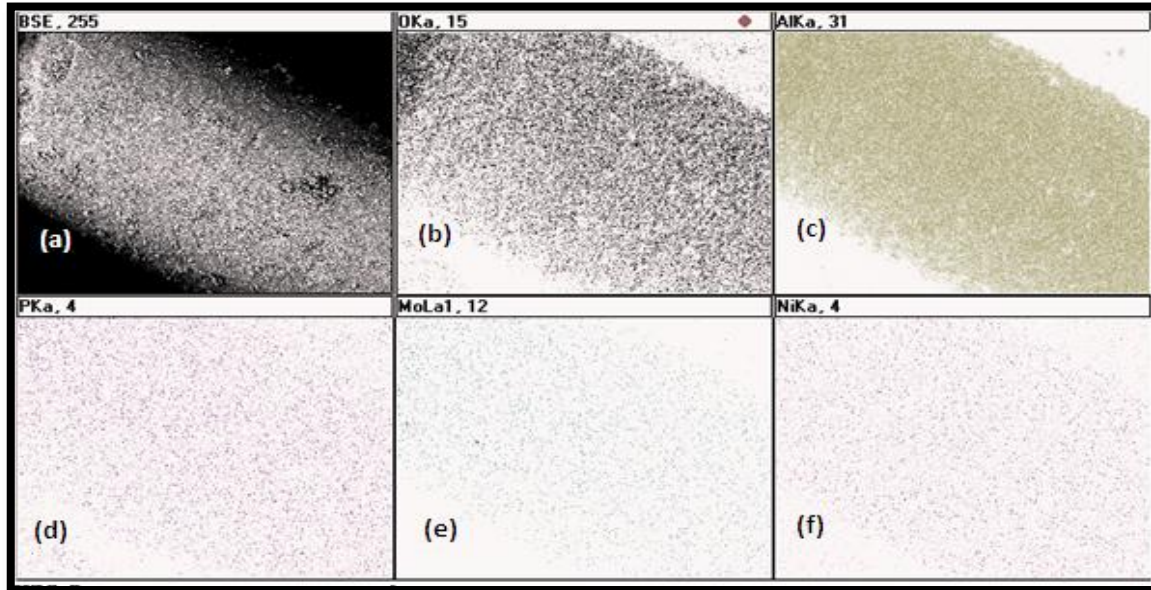


Fig.4.3. Distribución elemental en el catalizador Syncat 21, obtenida por SEM-EDX. (a) Micrografía del catalizador y mapeos por análisis elemental de (b) O, (c) Al, (d) P, (e) Mo y (f) Ni.

- Análisis del catalizador de V_2O_5 /Syncat21

En la figura 4.4 tenemos otra micrografía, pero esta vez para el catalizador de V_2O_5 /Syncat21, donde notamos la estructura aumentada del catalizador mostrado en la figura 4.1 pero esta vez impregnado con vanadio.

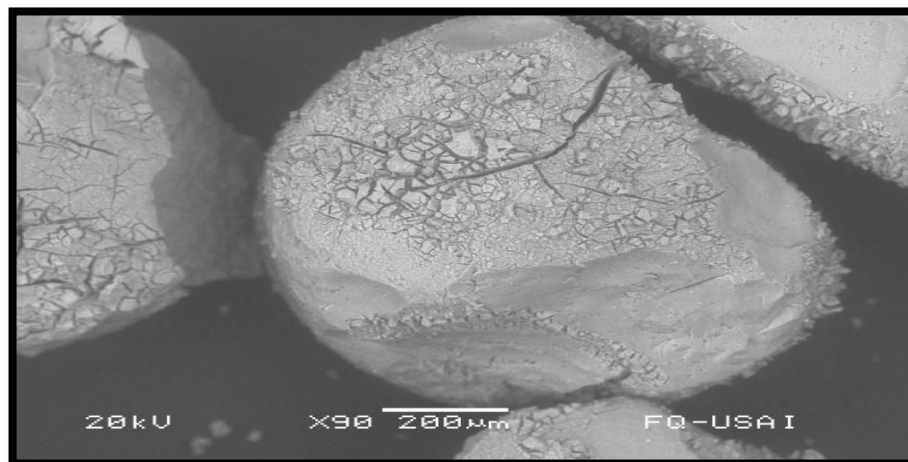


Fig. 4.4. Micrografía a 200 nm catalizador V_2O_5 /Syncat21

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

En la figura 4.5 se muestra la energía de dispersión que se requiere para identificar cada elemento presente en el catalizador de V_2O_5 / Syncat 21, donde vemos las especies principales como lo son el V, Ni, Mo y la alúmina como soporte.

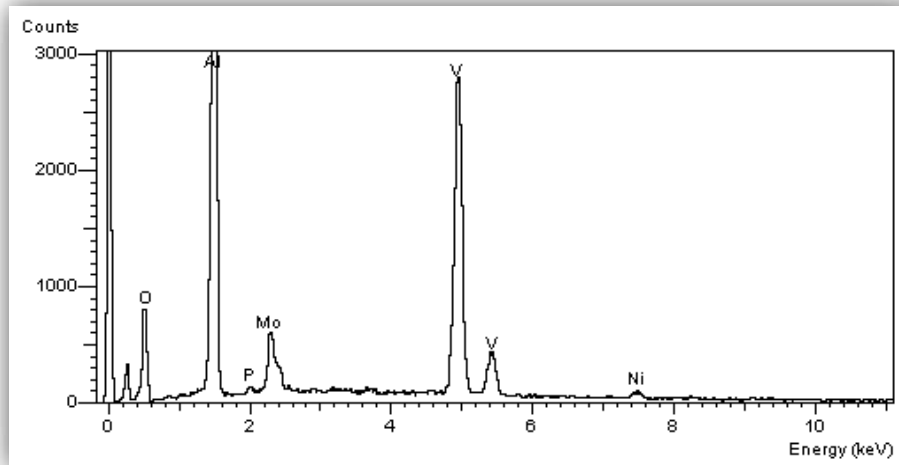


Fig. 4.5. Energía de dispersión de V_2O_5 / Syncat 21

En la figura 4.6 vemos claramente la distribución de especies presentes sobre la superficie del catalizador V_2O_5 / Syncat 21

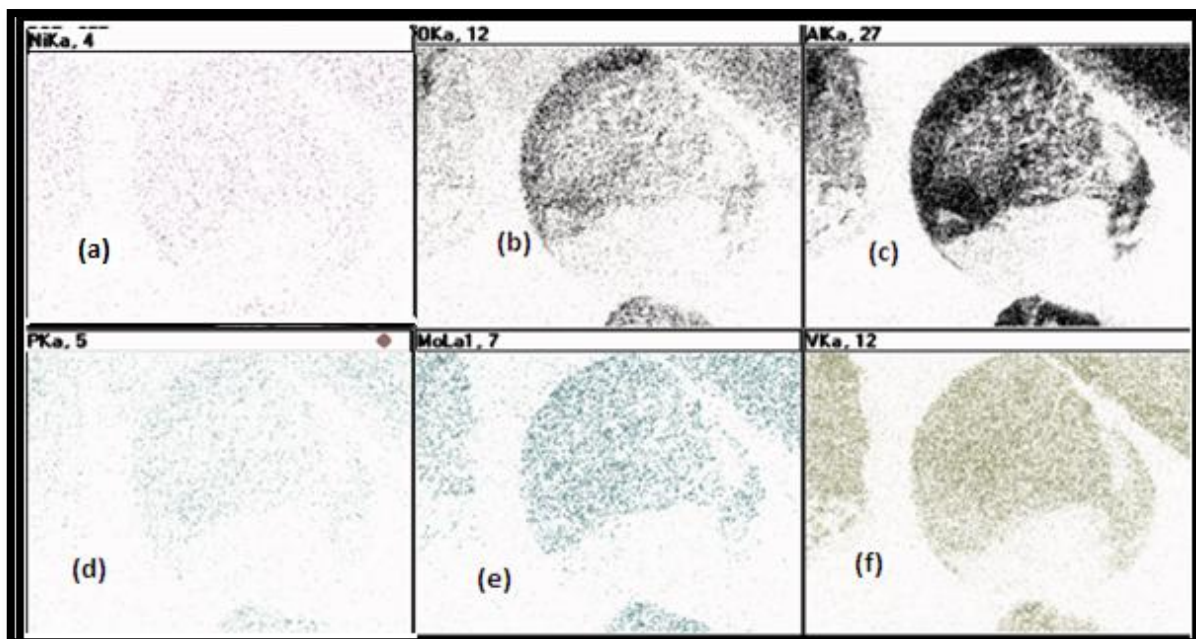


Fig. 4.6. Distribución elemental en el catalizador V_2O_5 / Syncat 21, obtenida por SEM-EDX. Mapeos por análisis elemental de (a) Ni (b) O, (c) Al, (d) P, (e) Mo y (f) V

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

- Análisis del catalizador de V_2O_5/ZrO_2
En la figura 4.7 se observa el mapeo del catalizador en polvo del V_2O_5/ZrO_2

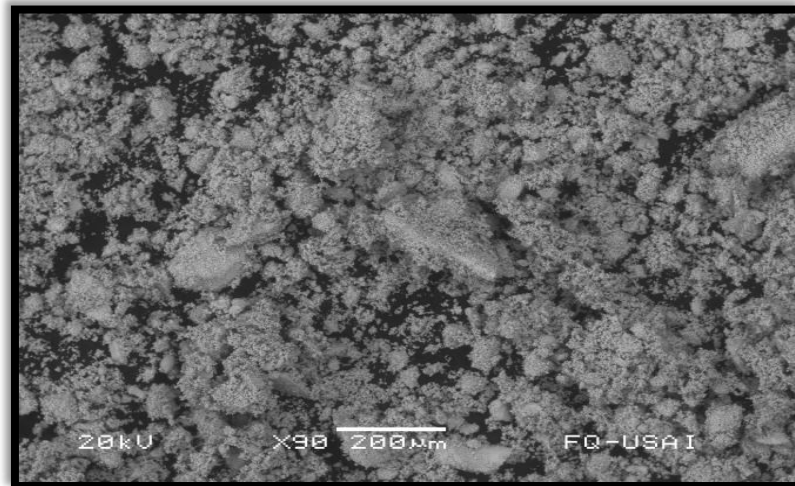


Fig. 4.7. Micrografía a 200 nm catalizador V_2O_5/ZrO_2

En la figura 4.8 se muestra la energía de dispersión que se requiere para identificar cada elemento presente, en este caso al vanadio y la zirconia.

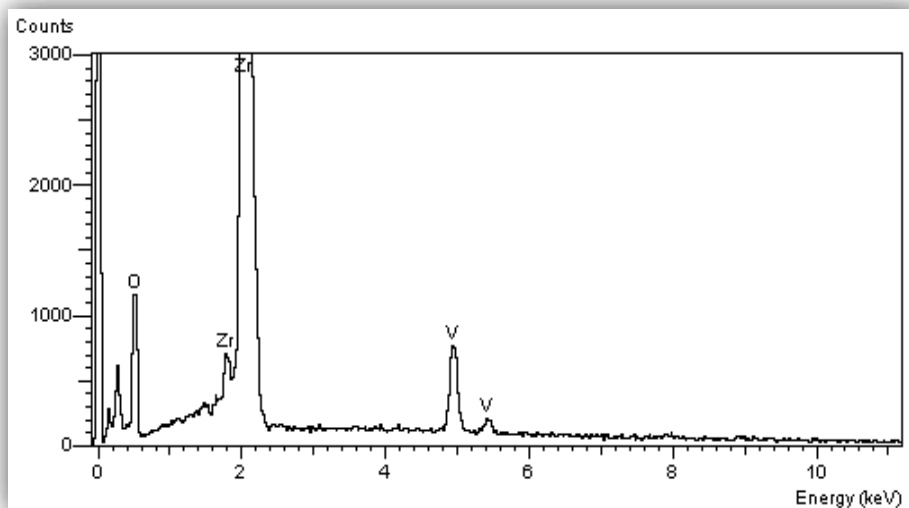


Fig. 4.8. Energía de dispersión de V_2O_5/ZrO_2

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

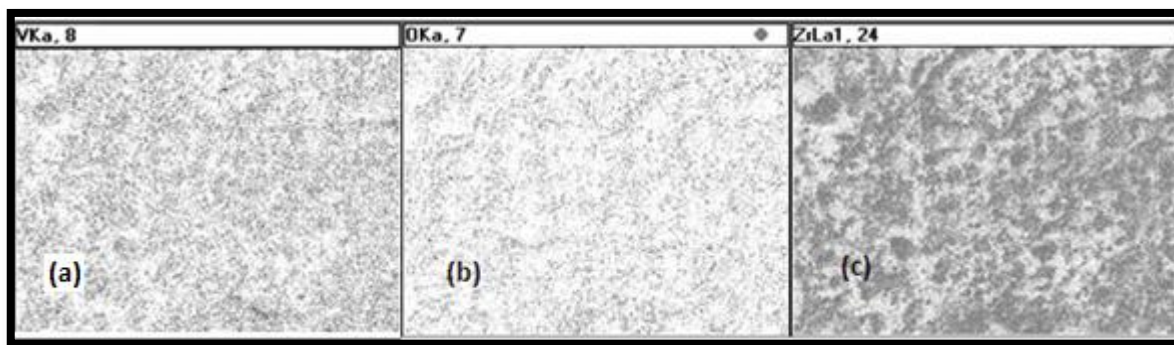


Fig. 4.9. Distribución elemental en el catalizador V_2O_5 / ZrO_2 , obtenida por SEM-EDX. Mapeos por análisis elemental de (a) V (b) O y (c) Zr.

En la figura 4.9 se muestra el análisis del catalizador de V_2O_5/ZrO_2 en donde no existe aglomeración de fases, algo parecido ocurre con los demás catalizadores, lo cual indica que existe una buena distribución de los elementos. Se observó una buena distribución de vanadio, lo que asegura que su preparación fue la correcta.

4.1.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) proporciona información sobre la naturaleza y la fuerza de interacción entre especies soportadas y el soporte, demostrando ser una técnica sensible para el estudio de reducibilidad de las especies de vanadio (Cedeño y col., 2008).

Para llevar a cabo la reducción se utiliza una mezcla de H_2/Ar (30% H_2 v/v) con un flujo de $25\text{ cm}^3/\text{min}$. a presión atmosférica.

En la figura 4.10 se muestra la reacción que se efectúa al reducir el catalizador de V_2O_5/ZrO_2 . Observamos que el vanadio (V) se reduce a vanadio (III) en presencia de una corriente de hidrógeno.

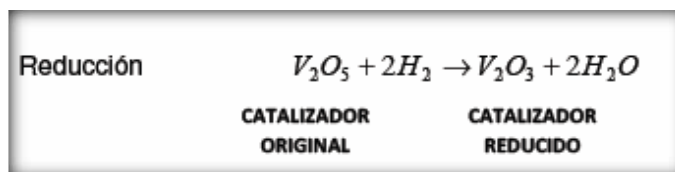


Fig. 4.10. Reducción del catalizador

En la figura 4.11 se observa el termograma con los catalizadores de $V_2O_5/Syncat\ 21$, V_2O_5/ZrO_2 y el catalizador másico (V_2O_5). Para el catalizador V_2O_5/ZrO_2 , la reducción empieza a la temperatura de $\sim 250^\circ\text{C}$ y termina a $\sim 450^\circ\text{C}$. La reducción alcanza una

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

temperatura máxima (T_m) de 330°C . Para el caso del catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Syncat 21}$, la reducción empieza a la temperatura de $\sim 200^\circ\text{C}$ y termina a $\sim 450^\circ\text{C}$ y para el de V_2O_5 , la temperatura de reducción es mayor a las anteriores, la inicial es a $\sim 350^\circ\text{C}$ y la final a $\sim 650^\circ\text{C}$ con una T_m de $\sim 480^\circ\text{C}$. La diferencia de área en los termogramas indica la facilidad de reducción del catalizador. Mientras mayor sea el área, mayor será la capacidad de reducirse

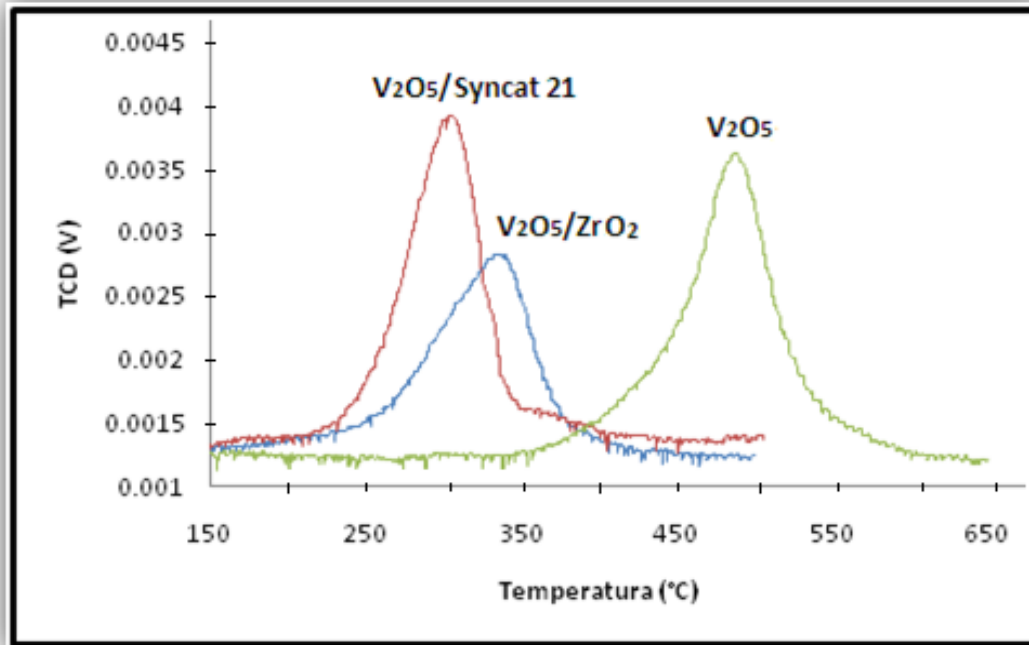


Fig. 4.11. Termograma con los catalizadores de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Syncat 21}$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ y V_2O_5 (catalizador másico)

Para el cálculo de área bajo la curva del termograma, se tomó como ejemplo sólo a uno de los tres que aparecen en la figura anterior, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$. El hidrógeno consumido durante la reacción lo relacionamos con la cantidad de vanadio presente en el catalizador. Para determinar la cantidad de vanadio, fue necesario comparar esta área con la del reactivo analítico (AgO) como referencia, mediante un factor ya conocido correspondiente a la oxidación y reducción de plata.

El factor f es:

$$f = 2.9488 \frac{\text{mmolH}_2}{\text{V}^\circ\text{C}}$$

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Dada la relación estequiométrica 1:2 mostrada en la figura 4.10, y conociendo la cantidad de hidrógeno, se pudo determinar la cantidad de fase activa, en este caso la de vanadio.

Con la ayuda del programa *Origin* en la herramienta para el cálculo de área y con el procedimiento antes señalado, fue posible conocer la cantidad de vanadio presente en el catalizador, con un porcentaje másico del 8.3, esto para el análisis TPR que comparado con el análisis SEM-EDX, tenemos un porcentaje másico del 7.5.

La diferencia de porcentajes anteriores comparado con el dato del 9% (cantidad de vanadio que se le añadió al catalizador) nos da un error experimental de aproximadamente 8 y 16 % respectivamente. La diferencia entre ambos porcentajes radica en que son técnicas diferentes ya que para el caso del SEM.EDX, el análisis se da sobre la superficie del catalizador, mientras que para el TPR obtenemos la cantidad de vanadio reducible actuando en el interior del catalizador.

4.3 Resultados y análisis de las pruebas de actividad catalítica

Con el objetivo de evaluar la reactividad de los DBTs y de sus respectivas sulfonas, se consideró un análisis cualitativo para las siguientes pruebas, por lo que los gráficos mostrados a continuación están reportados en términos de conteos sin considerar un balance de materia.

4.3.1 Esquema general de reacción ODS y HDS

En las pruebas reportadas para la selección del disolvente, condiciones de reacción y operación en HDS, se emplean las sulfonas del DBT del reactivo analítico. Las sulfonas del 4-MDBT y 4,6-DMDBT se obtienen por ODS para mandarlas a HDS y poder comparar la reactividad entre ambas.

Resulta importante conocer el esquema general de ambos procesos, mostrados en la figura 4.12, y al compararlo con el esquema de reacción resultante de estas pruebas, se logró concluir qué resulta más conveniente para el destino de las sulfonas.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

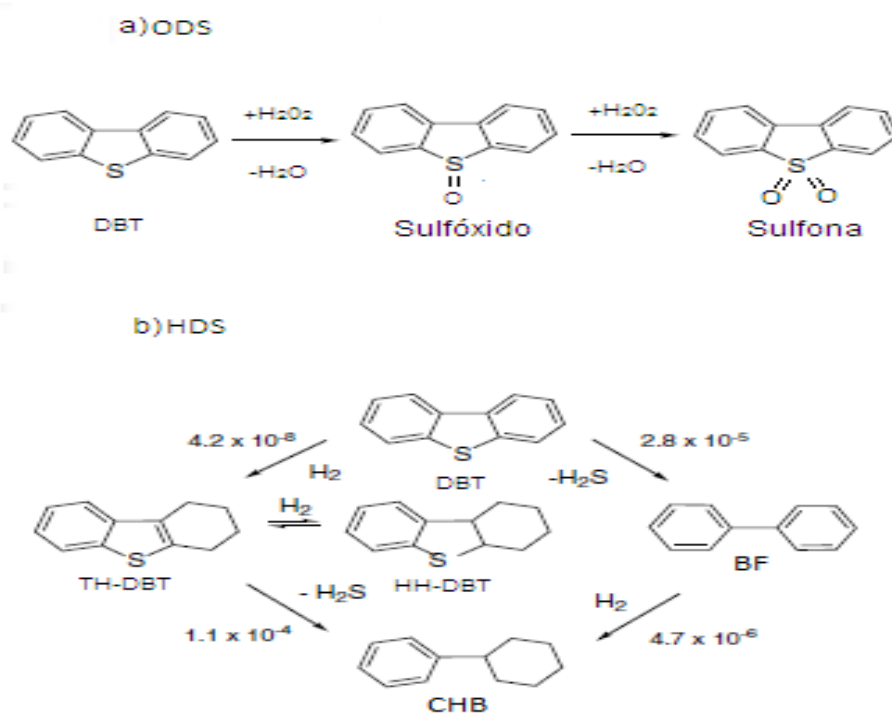


Fig. 4.12. Esquema general de reacción. a) ODS y b) HDS

4.3.2 HDS de DBTs

Se realizaron pruebas con diferentes disolventes (acetonitrilo, butirolactona, decano, etanol, etc.) para estudiar el efecto de éstos en las pruebas de HDS. La selección del disolvente fue el punto de partida para la mezcla reactiva a utilizar en los procesos de ODS y HDS, pues la mezcla resultante de la ODS con las DBT sulfonas requeridas, se decantó y se traspasó a un reactor por lotes para su posterior HDS.

Los resultados de las pruebas realizadas para la selección del disolvente se muestran en las figuras 4.13 a 4.20, donde para estas corridas se empleó el catalizador de Syncat 21, a las condiciones de reacción reportadas en la parte experimental.

En la primera prueba se trabajó con el DBT y el decano, figura 4.13. En general esta prueba no presentó problemas de solubilidad entre el DBT y el disolvente, facilitando así el consumo del DBT hasta un 100%, y a partir de éste, la formación del bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB) con aproximadamente un 80 % y 30% respectivamente.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

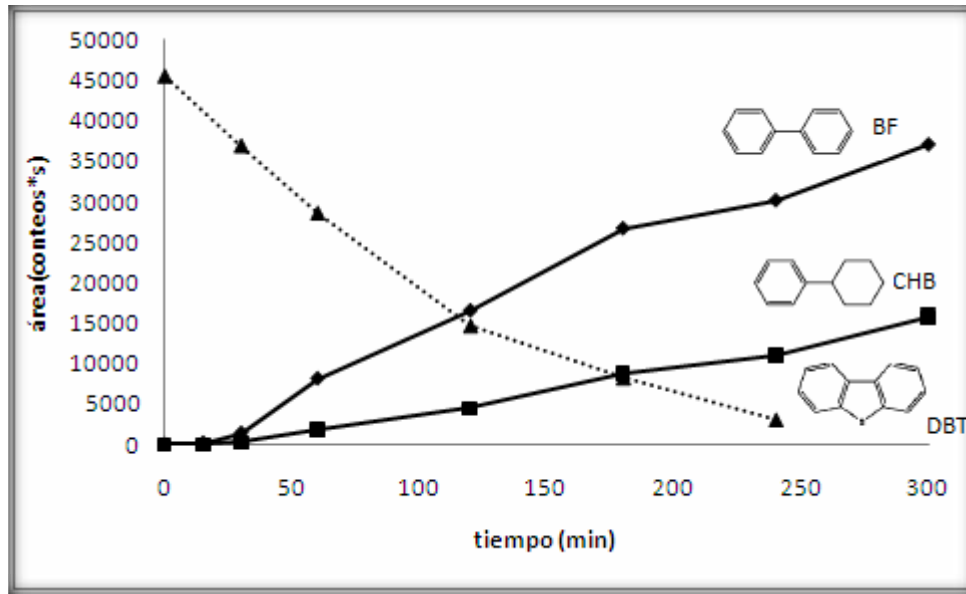


Fig. 4.13. HDS de DBT/decano, @320°C, 1350psia, Syncat 21, 654 ppm.

Posteriormente, se empleó como mezcla reactiva la DBT sulfona disuelto en el disolvente anterior. A la hora de muestrear, la sulfona queda precipitada y no se detecta en el análisis cromatográfico, ello genera que se produzca un pequeño número de conteos (menos de 500) para el BF y CHB, por lo que la reacción se vio interrumpida en el minuto 120. Debido a ello, no fue posible hacer una comparación con los resultados de la prueba anterior. Se anexa el grafico en la figura 4.14.

Con ello se descarta la posibilidad de emplear este disolvente, pues la parte medular de este trabajo es trabajar con la sulfona y posteriormente ser llevada a HDS.

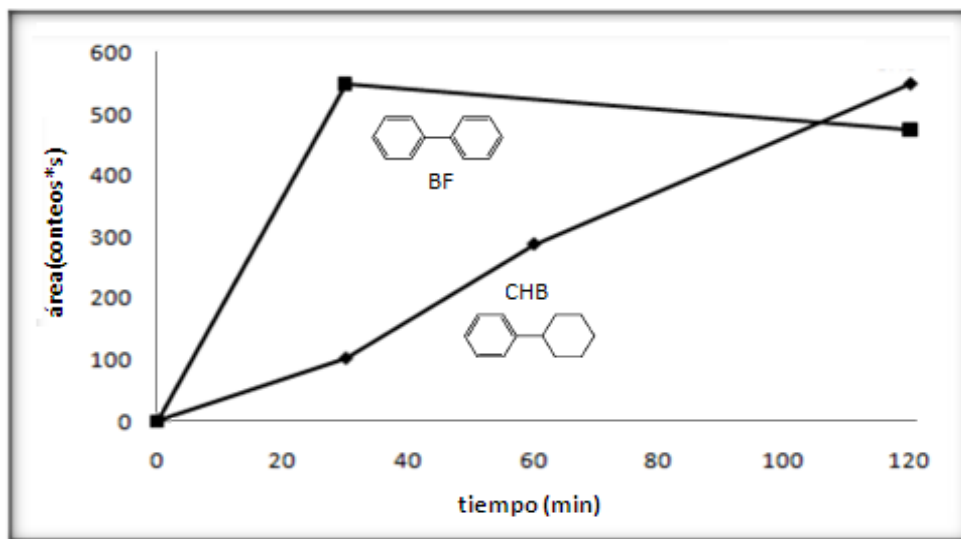


Fig. 4.14. HDS de DBTO₂/decano, @320°C, 1300psia, Syncat 21, 654 ppm.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

El acetonitrilo ha resultado en muchos casos un buen disolvente para ODS pues de acuerdo con Gómez y col. [2005] con acetonitrilo y butirolactona se obtienen altas remociones de DBTs de 90 a 100% dependiendo del organoazufrado, pero la producción a sulfonas es diferente, favoreciéndose la oxidación en presencia de acetonitrilo.

Razón por la cual, se decidió emplear el acetonitrilo en HDS y determinar el efecto a otras condiciones de operación, temperatura y presión de 300°C y 100 atm aproximadamente, sin embargo, al realizar esta prueba se tuvieron problemas en cuanto a las propiedades del acetonitrilo, pues al operar a condiciones severas, el acetonitrilo se descompuso en otras especies, lo cual complicó el sistema de reacción. Pese a ciertas complicaciones en el modo operativo, en la figura 4.15 se observa el consumo de la sulfona a un 100% para generar el DBT a un 80%, y a partir de este los productos correspondientes de BF y CHB con aproximadamente un 3 y 20% respectivamente.

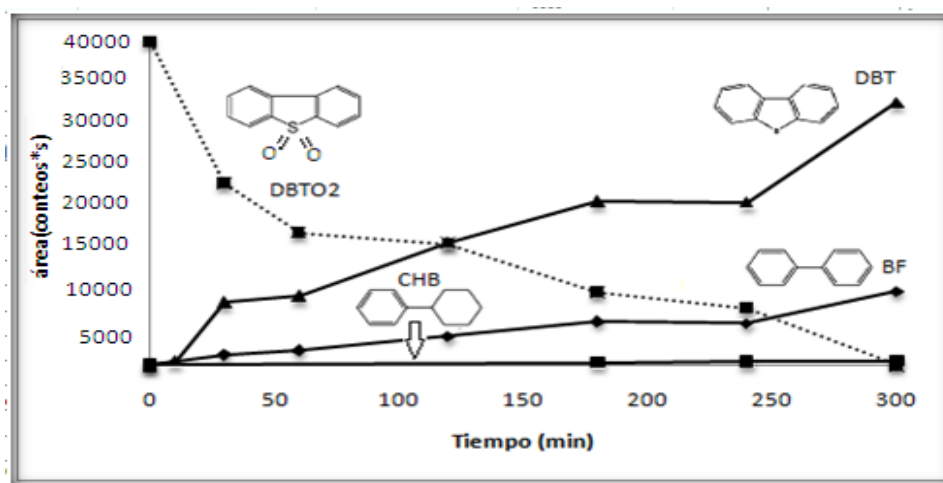


Fig. 4.15. HDS de DBTO₂/acetonitrilo, @320°C, 2000psia, Syncat 21, 654 ppm.

Al ver que en el acetonitrilo no se tuvieron resultados favorables, se decidió probar esta vez con la butirolactona.

En la figura 4.16 se observan los conteos finales de la formación del BF y CHB con 800 y 1300 respectivamente, cantidades despreciables si consideramos que los conteos iniciales del DBT se comportan prácticamente constantes durante la reacción, con un contenido inicial de 9000 conteos aproximadamente. Estos últimos correspondientes al DBT, no se reportan en gráficas debido a la diferencia elevada en la escala del gráfico.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

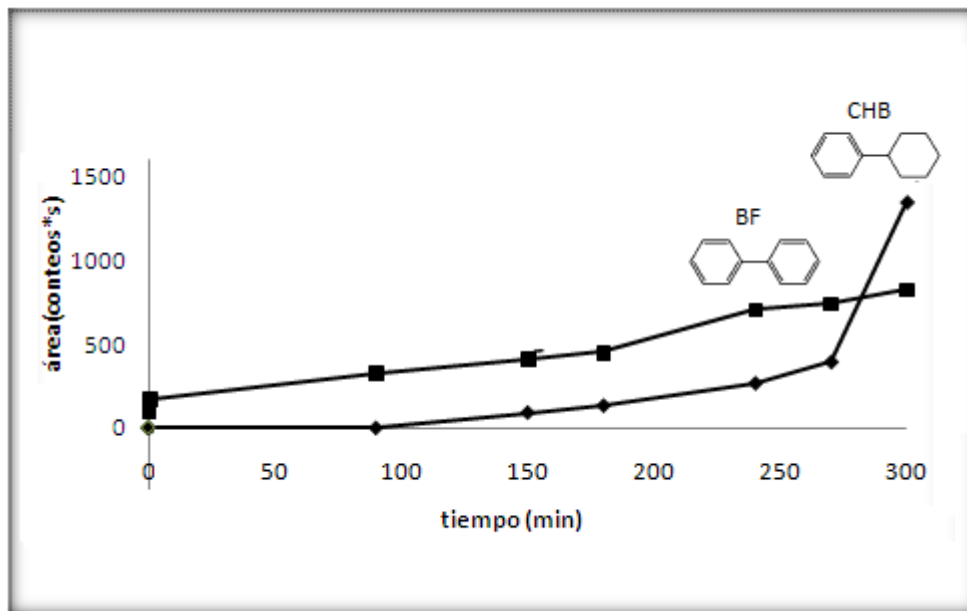


Fig. 4.16. HDS de DBT/butirolactona, @300°C, 1450psia, Synocat 21, 654 ppm.

El comportamiento que presentaron el acetonitrilo y la butirolactona era de esperarse debido a las altas condiciones de operación que se manejaron (320°C y aprox. 100 atm) con respecto a las habituales (60°C y 1 atm), condiciones que modificaron las propiedades de los disolvente, los cuales sufrieron descomposición térmica.

Se empleó otro disolvente, esta vez el hexadecano, este hidrocarburo es comúnmente utilizado ya que se asemeja a las características del diesel, motivo por el cual resulta soluble en la mezcla modelo de diesel siempre y cuando sea previamente calentado para su disolución con el DBT, dada las características de su punto de congelación (15°C).

Cabe aclarar que hubo problemas con el hexadecano en las condiciones de operación del reactor, desde la preparación de la mezcla reactiva hasta la toma de muestra, causa de ello fue reflejada en la temperatura de congelación del hexadecano. Esta situación se vio afectada principalmente en la toma de muestra, ya que el puerto de muestreo estaba recubierto de hielo para poder condensar los vapores de disolvente, sin embargo estos se solidificaban limitando la cantidad de muestra para ser analizada en el cromatógrafo.

Lo problemas antes presentados, dieron tendencias muy extrañas en cuanto a conteos elevados de uno de los productos de la reacción, BF, por lo cual se omitió su gráfica, sin embargo, la tendencia se asemeja a las pruebas 4.17 y 4.18 en cuanto a las especies generadas y el consumo del DBT.

Respecto al consumo del DBT, se tiene aproximadamente un 70%, mientras que para el CHB y BF, se genera un porcentaje aproximado del 30 y 90% respectivamente.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

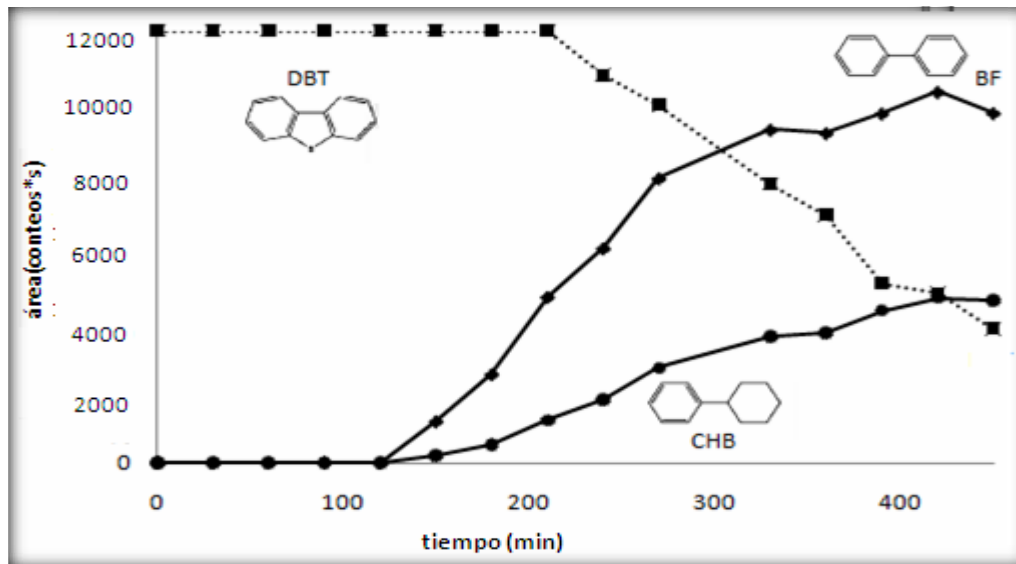


Fig. 4.17. HDS de DBT /hexadecano, @300°C, 1250psia, Syncat 21, 654 ppm.

Se prosiguió a la elección del disolvente, esta vez con el etanol. De acuerdo con la experimentación realizada por Sánchez y col. [2005], se encontró que los solventes extractores que favorecen la reacción de oxidación de DBT, en un sistema bifásico con un catalizador WO_x/ZrO_2 tienen el siguiente orden: etanol>acetonitrilo>metanol. Por tanto había que probar si los resultados son favorables para las reacciones de HDS.

En la figura 4.18 podemos notar el consumo del 100% de DBT, con la formación del 75% de BF con respecto a un 40% de CHB. Datos satisfactorios si tomamos en consideración que no existieron complicaciones a la hora de operar el reactor.

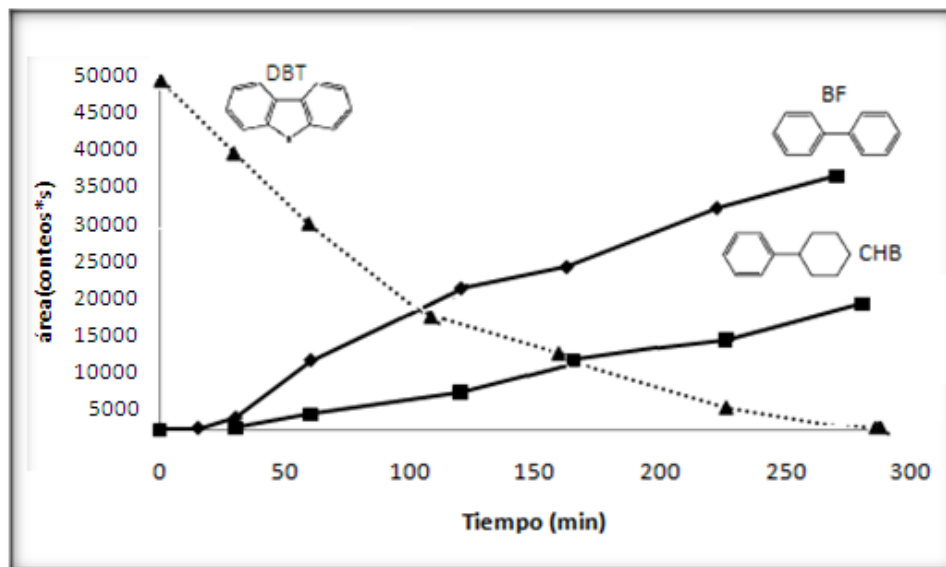


Fig.4.18. HDS de DBT/etanol, @170°C, 1750psia, Syncat 21, 654 ppm.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Aquí un resumen de los resultados de los diferentes disolventes empleados:

Los disolventes empleados para cada una de las pruebas de HDS sufrieron modificaciones, provocando algunas complicaciones antes y después de operar el reactor. En algunos casos se presentaron problemas de solubilidad, por otra parte descomposición térmica, factores que complicaron el sistema reaccionante limitando las posibilidades de operar sin complicaciones. Se concluye que el disolvente que mejor se adapta a las condiciones de operación del sistema reaccionante es el etanol. (Figura 4.19) Aquí una lista de las propiedades que hacen de este disolvente el adecuado: estabilidad térmica y alta solubilidad con respecto al DBT y las sulfonas para ambos sistemas.

4.3.2.1 Selección de las condiciones de reacción y operación.

Ya seleccionado el disolvente se puede hacer uso de éste en las pruebas de ODS para la síntesis de sulfonas y su posterior hidrotreatmento.

Antes de ello, resulta importante fijar las condiciones de reacción y operación más adecuadas que garanticen la extracción de compuestos organoazufrados en la fase disolvente.

En las figuras 4.19 y 4.20 se reportan los resultados de las pruebas donde se evaluó el efecto de la temperatura de reacción. La formación de DBT se ve afectada por la temperatura de trabajo, a una temperatura menor (170°C) se obtienen menores porcentajes de área, mientras que para una temperatura mayor (230°C) se obtienen mayores porcentajes. Cabe mencionar que la temperatura de 170°C no se reporta debido a su baja actividad catalítica.

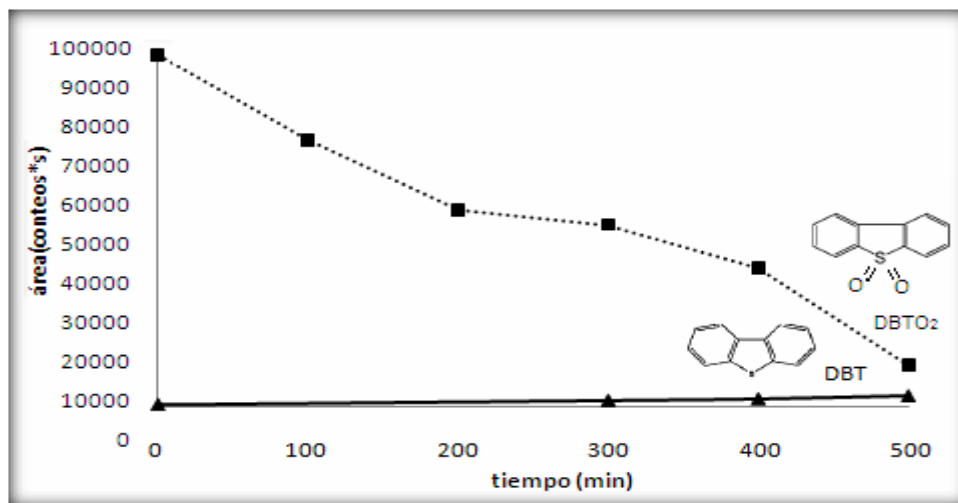


Fig. 4.19. HDS de DBTO₂/etanol empleando como catalizador @ 200°C , 1500psia, Syncat 21 , 654 ppm.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Se consideró que la temperatura adecuada de trabajo sería la de 230°C, esta fue la máxima para las corridas, pues si ésta aumentaba, se corría el riesgo de que la presión se elevara drásticamente y sobrepasaría la presión máxima de operación (2000 psia). Figura 4.21.

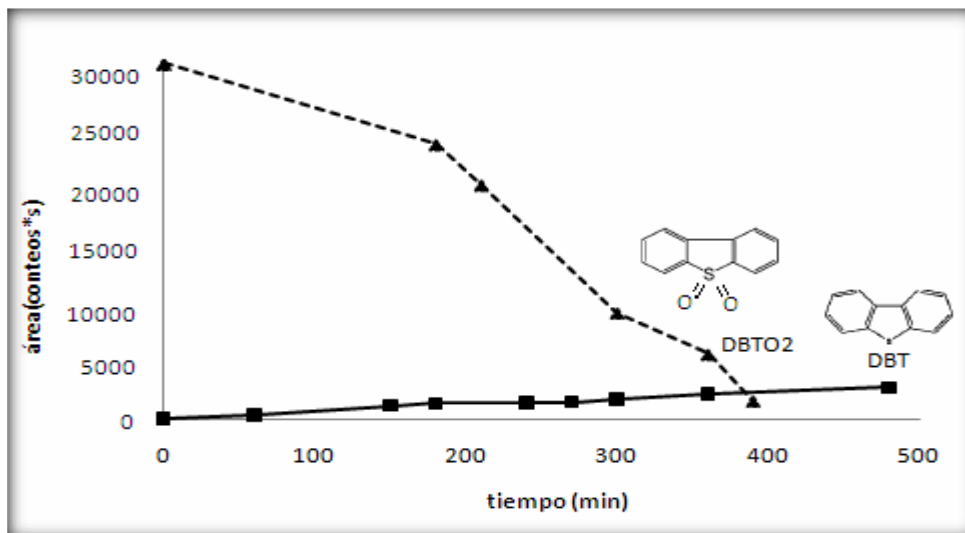


Fig. 4.20. HDS de DBTO₂ en etanol @ 230°C, 1650psia, Syncat 21, 654 ppm.

En las figuras 4.21 a 4.23 se muestran los resultados donde se varió el tipo de catalizador empleado, para determinar el efecto catalítico que tienen sobre la reacción y poder garantizar la desulfuración de las especies sulfuradas.

En la figura 4.21 se observa la conversión del DBT, mismo que terminó de consumirse al minuto 200 de la reacción, notándose la presencia del BF con una tendencia prácticamente constante.

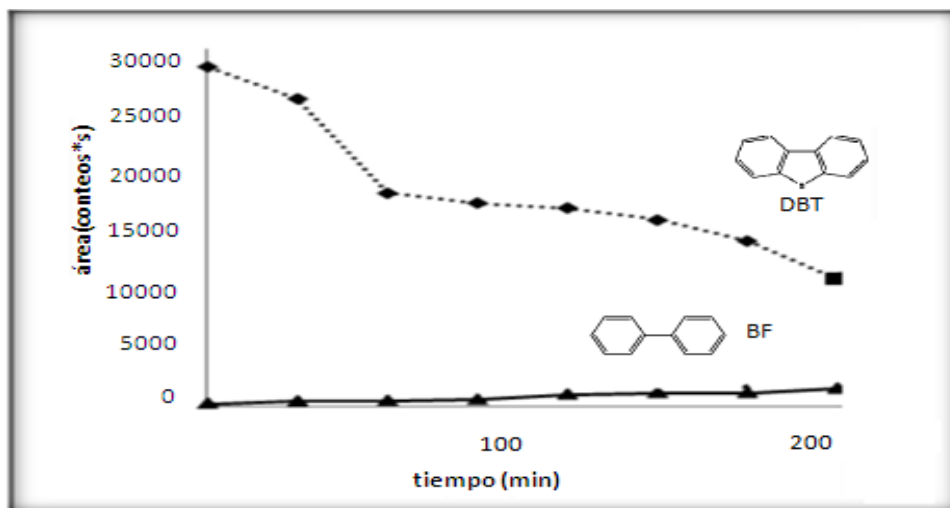


Fig. 4.21. HDS de DBT/etanol, 230°C, 1500psia, Syncat 21, 654 ppm.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

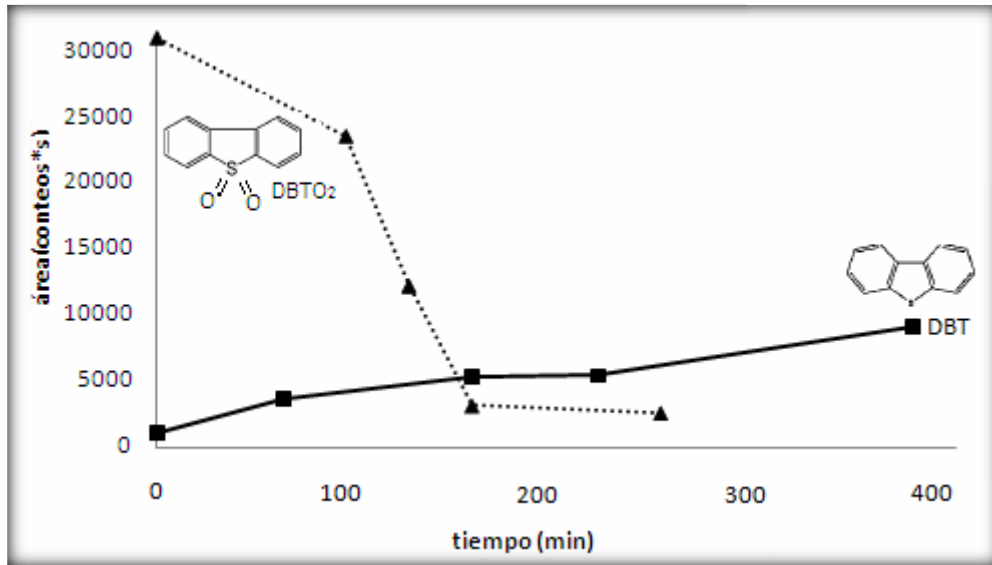


Fig. 4.22. HDS DE DBTO₂/etanol, @ 230°C, , 1800psia, V/Syncat 21, 654 ppm.

En la figura 4.23 correspondiente a la HDS de DBT sulfonas, en ausencia de catalizador, tenemos una formación del 30 % de DBT respectivamente y prácticamente el consumo total de la sulfona. Para la misma mezcla reactiva, pero ahora con catalizador Syncat 21 se tiene un comportamiento muy similar a la prueba anterior, por lo cual se omite su gráfica.

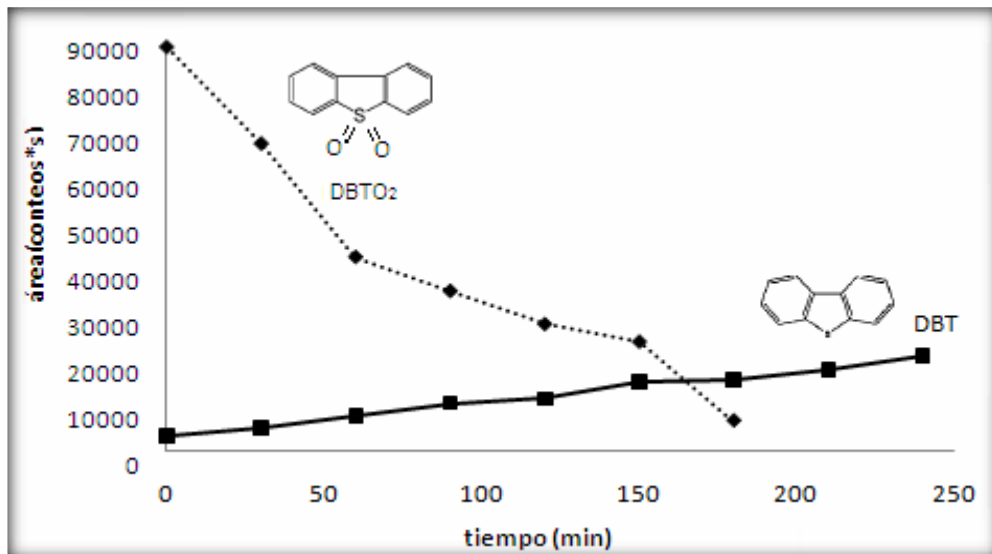


Fig.4.23. HDS de DBTO₂/etanol, @ 230°C, 1750psia, sin catalizador, 654 ppm.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

En la figura 4.23, a diferencia de la prueba anterior, se decidió no utilizar catalizador, ello para determinar si existe formación de productos simplemente por efecto térmico o por efecto no catalítico.

Cabe mencionar que en el transcurso de la reacción la sulfona se precipitó, arrojando en el análisis cromatográfico una cantidad excesiva de DBTO₂ en comparación con la de DBT.

Nuevamente la cantidad de DBT está muy por debajo de la sulfona y no aparece algún producto de la reacción como el BF y el CHB, lo cual indica que no ocurre desulfuración.

Con estos resultados, correspondientes a la selección del catalizador se decidió seguir empleando el Syncat 21 pues es el único donde el compuesto DBT se desulfura.

4.3.2 ODS. Síntesis de sulfonas

En este apartado se presentan los resultados de las pruebas realizadas correspondientes al proceso de ODS, en el cual se detallan los avances de reacción para cada una de las especies presentes, el principal objetivo de estas pruebas fue sintetizar las sulfonas a partir de los compuestos dibenzotiofénicos (4-MDBT y 4,6-DMDBT), dado que estos compuestos no se pueden adquirir, a diferencia de DBTO₂ que se puede obtener de Sigma-Aldrich®. Se trabajó a las condiciones de reacción mencionadas en el capítulo 3.

Empleando durante la reacción el catalizador de V₂O₅/ZrO₂, observamos en la figura 4.24, que la cantidad de sulfona es muy pequeña en comparación con lo que se consume del compuesto tiofénico, en este caso 4-MDBT, donde se consume solo el 50%. Esta diferencia entre formación y consumo puede ser atribuida a problemas difusionales entre el catalizador y la mezcla reactiva, o en el caso más certero, el emplear un compuesto más refractario se complica la producción de sulfona debido al impedimento estérico que se genera entre los grupos metilos.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

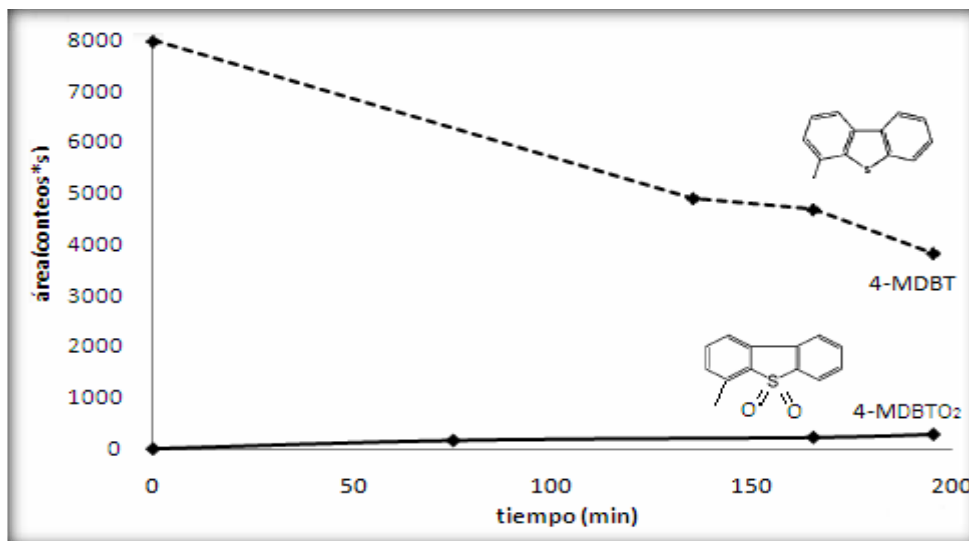


Fig. 4.24. ODS de 4-MDBT/etanol @ 60°C , 11.3psia, V₂O₅/ZrO₂, 654 ppm.

Del análisis cromatográfico de esta corrida se notó la presencia de otras especies a tiempos de retención pequeños (de 5 a 6 min). Por lo que se realizó una prueba de ODS de etanol empleando agua oxigenada como agente oxidante y el catalizador de V₂O₅, con la finalidad de confirmar que estas especies se trataran de productos de la oxidación del etanol.

Los resultados mostraron efectivamente la presencia de estas especies que fueron producto de la reacción del etanol con el H₂O₂ a los tiempos de retención antes señalados, tales como etil acetato, etano y 1,1-dietoxy. Cabe aclarar que estas especies no afectan al sistema reactivo en estudio.

Se decidió trabajar a condiciones de reacción similares a la prueba de la figura 4.24, en este caso empleando como catalizador V₂O₅/Synocat21. Los resultados se presentan en la figura 4.25

Podemos apreciar la misma tendencia que la anterior, a diferencia que lo que se consume de 4-MDBT es aún mayor (86%) mientras que lo que se genera de sulfona es una cantidad muy pequeña (18%).

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

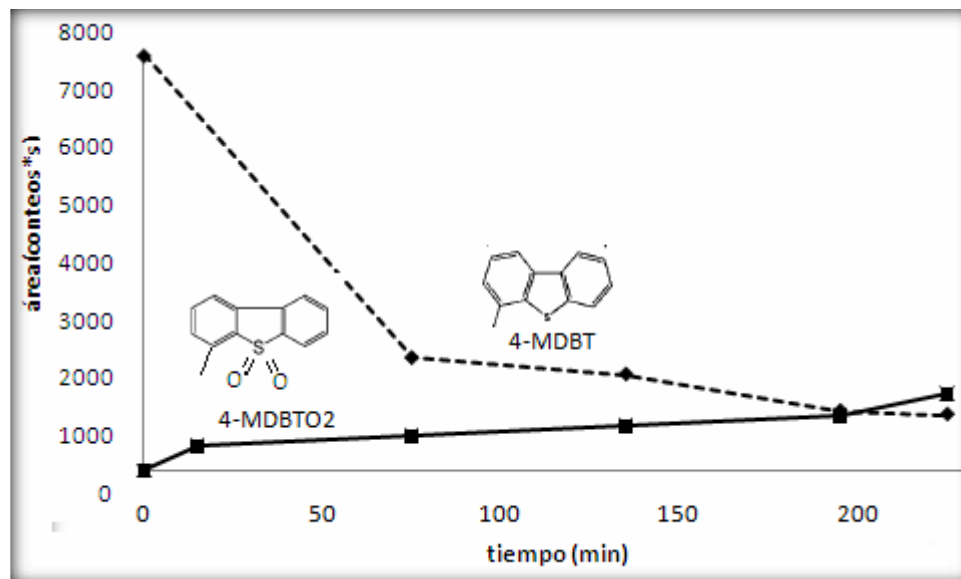


Fig. 4.25. ODS de 4-MDBT/etanol, @ 60°C, 11.3psia, V₂O₅/Syncat 21, 654 ppm.

Estos resultados llevaron a la necesidad de seguir probando con otros catalizadores, esta vez con el V₂O₅ reactivo analítico.

Como vemos en la figura 4.26 la tendencia mostrada difiere de las anteriores pruebas, haciendo notar un alto porcentaje de formación de sulfona (83%) con respecto a la conversión del 93% del compuesto tiofénico. De lo anterior se tiene que el catalizador de V₂O₅ fue el que mejores resultados presentó con respecto a la producción de sulfona. Obviamente ahora se trata de un catalizador másico, y el contenido de V es mucho mayor, sin embargo, el objetivo es obtener las sulfonas más que optimizar el catalizador.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

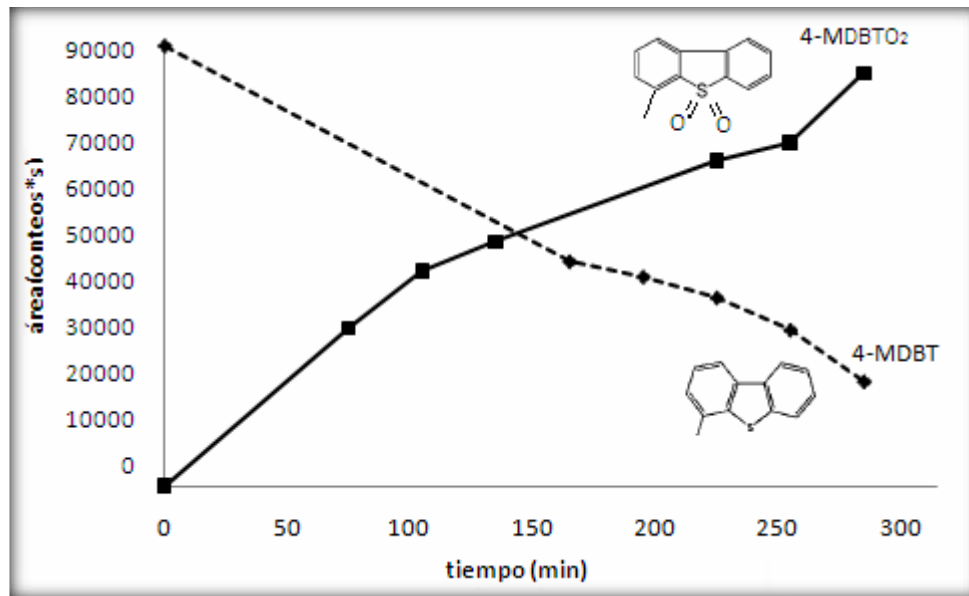


Fig. 4.26. ODS de 4-MDBT/etanol, @ 60°C, 11.3psia, catalizador máscicoV₂O₅, 654 ppm.

4.3.4 HDS de sulfonas

Podemos observar en la figura 4.27, la sulfona de 4-MDBT, se desoxida para generar nuevamente el 4-MDBT, sin embargo se esperaría que a partir del 4-MDBTO₂ se generaran nuevos productos como el CHB y el BF alquil substituidos, pero no se logró.

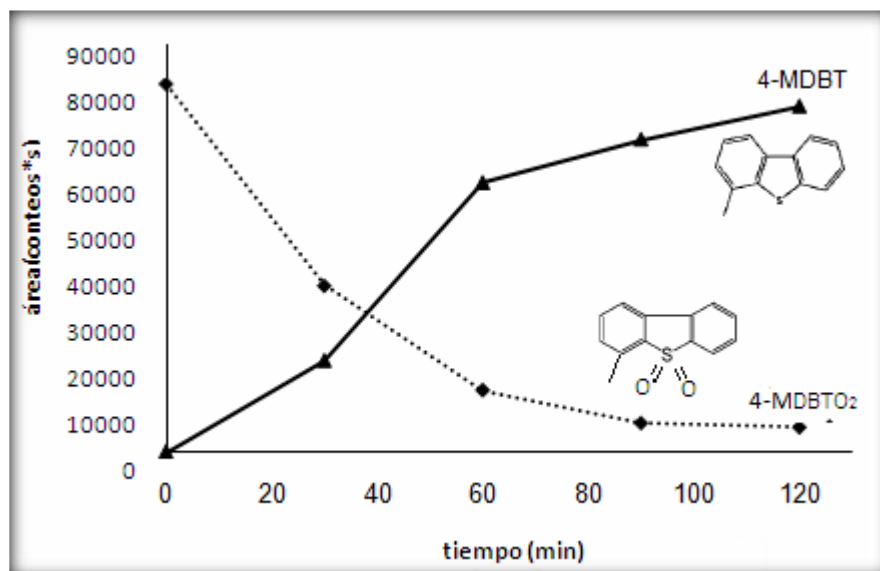


Fig. 4.27. HDS de 4-MDBTO₂/etanol, @ 230°C, 1700 psia, Syncat 21, 654 ppm.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Se hizo una prueba con 4,6-DMDBT/etanol en ODS para obtener la sulfona, la reacción se llevó a cabo a 60°C y 11.3 psia, empleando un catalizador de V_2O_5 /Syncat 21 sin embargo, la reacción se detuvo a las 3 horas de reacción, pues se elevó la cantidad de la muestra reactiva y no se generó la sulfona. Esta misma mezcla se hizo reaccionar nuevamente pero ahora en HDS a 230°C, 1800 psia y el catalizador Syncat 21, no se observaron resultados contundentes, pues los conteos del 4,6-DMDBTO₂ se mantuvieron constantes durante las 6 horas de reacción. Por tal motivo se omiten las gráficas.

Para la última reacción ocurrió algo similar a la prueba anterior, pero esta vez con el 4-MDBTO₂/etanol a 230°C, 1800 psia y el catalizador Syncat 21. La sulfona resultó poco reactiva sin consumirse por completo, por lo tanto, se generó poca cantidad del compuesto 4-DMDBT.

En la figura 4.28, se muestra el esquema de las reacciones involucradas en ambos procesos (ODS y HDS). A manera de recordatorio, lo que se realizó fue la síntesis de la sulfona por ODS a partir del compuesto dibenzotiofénico (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT), a las condiciones de reacción antes señaladas. Posteriormente se realizó la HDS, con el objetivo de convertir la sulfona y a su vez generar otros productos, como por ejemplo, el CHB y el BF, según fue el caso.

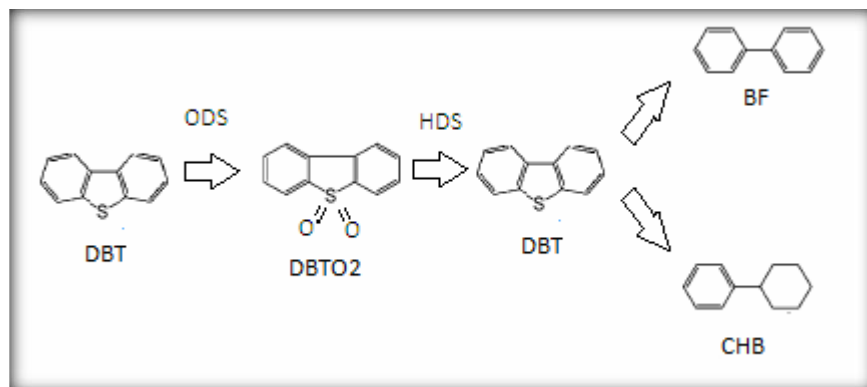


Fig. 4.28. Esquema de reacción resultante de las reacciones de ODS e HDS



CONCLUSIONES

- El etanol fue el disolvente adecuado para las reacciones realizadas en ambos procesos empleados (ODS y HDS). Usando etanol se pudo remover con menores problemas los compuestos organoazufrados presentes en el diesel, y a diferencia de otros, no se degradó como el acetonitrilo y la butirolactona. El etanol se adapta a las condiciones de operación y arranque del sistema reaccionante, debido a su estabilidad térmica a ambas condiciones de reacción.
- En la reacción de HDS, la DBT sulfona se desoxidó generando el DBT, que finalmente fue desulfurado a sus respectivos productos, BF y CHB. Por otro lado, las sulfonas 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂ presentan un comportamiento similar, pero siendo estas moléculas las más refractarias para la HDS a estas condiciones, 230°C y 100 atm de H₂, los productos de desulfuración no fueron apreciables.
- Los DBTs en la HDS presentan un comportamiento similar a las DBT sulfonas, siendo las del DBT más reactivas, contrario a lo que se había previsto.

REFERENCIAS

- Babich, I., Moulijn, J. (2003). "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel*. 82, 607-631.
- Bataille F., Lemberon J-L. (2000). Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism, *Journal of Catalysis* 191(2), 409-422.
- Becerra, J., Gómez, H. (2006). Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofenicos con catalizadores soportados de V_2O_5 , *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 5(3), 301-310.
- Bianchini, C., Meli, A., Vizza, F. (2004). Role of single-site catalyst in the hydrogenation of thiophenes from models systems to effective HDS catalysts, *Journal of Organometallic Chemistry*. 689. 4277-4290.
- Broderick D., Gates B. (1981). Hydrogenolysis and Hydrogenation of dibenzothiophene catalized by sulfided $CoO-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$: The reaction Kinetics, *AIChE Journal*. 27(4), 400-408.
- Castorena G., Suárez., Váldez I., Amador G., y Le Borne S. (2002), Sulfure-Selective desulfurization of dibenzotioephene and diesel oil by rewly isolated *Rhodococcus* sp. strains, *Fem Microbial. Lett.* 215. 157-161.
- Cedeño, L., Hernández, E. (2005). 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. 564-569.
- Cedeño, L., Gomez H. (2008). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part III. Support effect on vanadium-based catalysts, *Catalysis Today*, 133-135. 244-254.
- Collins, F., Lucy, A. (1997). Oxidative desulphurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis, *Journal of molecular catalysis A: Chemical*. 117(1-3). 397-403.
- Cullen, Mark, 411796, Abril 11, 2003, USA.



ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

- Gunnerman, R., W. US 7,300,566 B2, Noviembre 27, 2007, USA.
- Gómez H., Cedeño, L. (2006). “Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofenicos del diesel”, Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5(3), 269-277
- Houalla M., Nag, A. (1978). “Hidrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/g-Al₂O₃: The Reaction Network,” AIChE Journal 24, 1015.
- Kabe, T., Ishihara, A., Zang, Q. (1993). Deep desulfurization of light oil. Part 2: hidrodesulfurization of dobenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, Appl.Catal. 24(30).
- Knudsen, K. G., Cooper, B. H., Topsøe, H. (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel, Applied Catalysis A: General 189, 205–215
- Lecrenay, E., Sakanishi K. (1997) Catalytic hidrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMoand NiMo catalysts: Activity and reaction scheme, Catalysis Today. 39(1-2) 13-20.
- Navarro, F; Gómez H. (2006) Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en el diesel y turbosina como catalizador de V₂O₅ soportados, Revista mexicana de Ingeniería Química. 5(3), 293-300.
- NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. (2006). Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental, Diario Oficial, lunes 30 de enero de 2006.
- Otsuki, S., Nonaka, F. (2000). Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction, Energy and Fuels, 14, 1232-1239.
- Shafia, R., Hutching, G. J. (2000). Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview, Catalysis Today 59 423–442.
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, Catalysis Today. 86. 211-263.



ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

- Suárez, V.A, Santana, G., Hernández, L.F., Ramirez J.A., de los Reyes, F., López, E y Murrieta F. (2005). "Oxidación del dibenzotiofeno en catalizadores heterogéneos WO_x/ZrO_2 . Efecto de parámetros de reacción", Memorias del XXVI Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en la Ingeniería Química (en CD), Clave CAT 11, Acapulco, Gro., México.
- Thompson C.J. (1980). Identification of sulfur compounds in petroleum fractions and alternative fossil fuels, Int. Symp. Org. Sulfur Chem. 189-208.
- Wang, H., Prins, R. (2009). Hidrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃, Journal of Catalysis, 264, 31-43.

APÉNDICE A. Característica de los reactivos

ACETONITRILLO



Marca: J.T. Baker

Pureza: 99.9%

Fórmula: CH₃CN.

Peso Molecular: 41.05 g/mol

Aspecto: Líquido incoloro

Olor: Característico

Punto de ebullición: 81°C

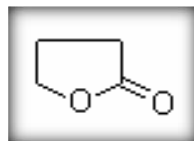
Punto de fusión: -45°C.

Presión de vapor: 9.6 kPa (20°C)

Densidad: 0.79 g/cm³.

Miscibilidad: Agua, metanol, metil-acetato, etil.acetato, acetona, éter, soluciones de acetamida, cloroformo, tetracloruro de carbono cloruro de etileno, así como hidrocarburos insaturados y saturados.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

BUTIROLACTONA

Marca: Aldrich

Fórmula: C₄H₆O₂

Peso molecular: 86.09 g/mol

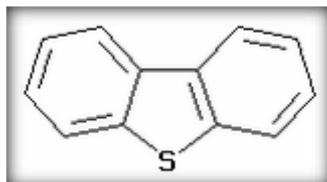
Olor. Característico

Aspecto: Líquido incoloro, aceitoso e hidróscopico

Punto de ebullición: 204°C

Punto de fusión: -44°C

Densidad: 1.129 g/cm³

DIBENZOTIOFENO (DBT)

Marca: Aldrich

Pureza: 98%

Fórmula química: C₁₂H₈S

Masa molecular: 184.25 g/mol

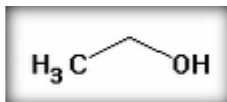
Punto de ebullición: 332°C

Punto de fusión: 97°C

Polaridad: Esta molécula es ligeramente polar pues existen electrones libres del átomo de azufre que genera un momento bipolar.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Estado físico: Polvo blanco, de olor característico.

ETANOL

Marca: Sigma-Aldrich

Pureza: 99%

Fórmula: C₂H₆O

Peso molecular: 46.07 g/mol

Olor. Característico

Aspecto: Líquido incoloro

Punto de ebullición: 78°C

Punto de fusión: -117°C

Densidad: 0.785 g/cm³

Miscibilidad: Miscible con líquidos no polares e hidrocarburos saturados.

HEXADECANO

Marca: Sigma-Aldrich

Pureza: 99%

Fórmula: C₁₆H₃₄

Peso molecular: 226.45 g/mol

Aspecto: Líquido incoloro

Punto de ebullición: 287°C

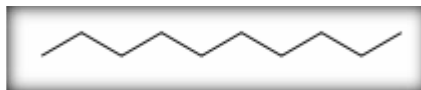
Punto de fusión: 18°C

Presión de vapor: 1.11 Hpa (20°C)

Densidad: 0.733 g/cm³

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Miscibilidad: Miscible con líquidos no polares e hidrocarburos saturados.

DECANO

Marca: Sigma-Aldrich

Fórmula: C₁₀H₂₂

Peso molecular: 142.29 g/mol

Aspecto: Líquido incoloro

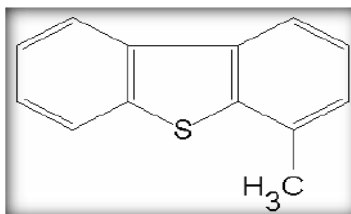
Punto de ebullición: 173-174°C

Punto de fusión: -28.15°C

Presión de vapor: 134°C

Densidad: 0.73 g/cm³

Miscibilidad:

4- METILDIBENZOTIOFENO (4-MDBT)

Marca: Sigma – Aldrich

Fórmula química: C₁₃H₁₀S

Pureza: 96%

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

Peso molecular: 198.28 g/mol

Punto de ebullición: 298°C

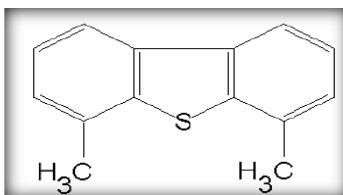
Punto de fusión: 64-68°C

Densidad relativa (agua=1): 0.84

Polaridad: Esta molécula genera un momento bipolar por los electrones libres del azufre, además de la descentralización del grupo metilo respecto a los anillos.

Estado físico: Polvo blanco de olor característico

4,6- DIMETILDIBENZOTIOFENO (4,6- DMDBT)



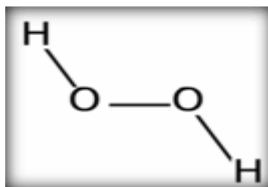
Marca: Sigma – Aldrich

Pureza: 97%

Peso molecular: 212.31 g/mol

Punto de fusión: 153 – 157 °C

Polaridad: es una molécula que genera un momento bipolar por los electrones libres del azufre, además de la descentralización de sus dos grupos metilo respecto a los anillos.

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H₂O₂)

Marca: Petroquifin

Pureza: 30%

Fórmula: H₂O₂

Peso Molecular: 34.01g/mol

Aspecto: Líquido incoloro

Olor: Característico.

Punto de ebullición: 107°C

Punto de fusión: -26°C

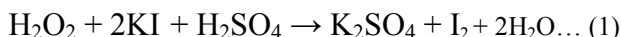
Presión de vapor: 18 HPa (20°C)

Densidad: 1.11 g/cm³

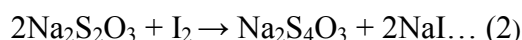
APÉNDICE B. Yodometría

Cuando se utiliza peróxido de hidrógeno como agente oxidante y se requiere determinar la cantidad de este durante la reacción, se utiliza un método indirecto, la yodometría.

Este método se llama indirecto pues primero se hace reaccionar el agente oxidante con yoduro de potasio en un medio ácido (H_2SO_4 ; Ph=0).



Posteriormente el yodo formado se hace reaccionar con tiosulfato de sodio de acuerdo a la siguiente reacción:



Una vez realizada la valoración se conoce el volumen de tiosulfato gastado así como su concentración y tomando en cuenta la estequiometría de la reacción es posible determinar la cantidad de yodo formado y con ello la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en la alícuota valorada.

La solución a valorar no presenta una coloración muy intensa y para poder apreciar más clara el cambio de color en el punto de equivalencia se utiliza almidón como indicador, el cual genera un complejo con el yodo de color azul intenso.

Dicho indicador se agrega cuando la coloración de la solución es muy tenue para poder apreciar el término de la reacción.

Soluciones empleadas en la Yodometría

- H_2SO_4 : preparar una solución 1:20 v/v, utilizando agua destilada.
- Yoduro de potasio: pesar 4g de yoduro de potasio y aforar a 100 ml con agua destilada.
- Tiosulfato de sodio: pesar 25 g de tiosulfato (agregar 0.1g de sodio anhidro por cada litro de solución) y aforar a 100 ml con agua destilada. La solución es fotosensible por lo cual debe ser almacenada en un frasco ámbar.
- Molibdato de amonio. Se utiliza para catalizar la reacción, preparar una solución al 20% p/v.
- Almidón: pesar 0.1 g de almidón y aforar a 50 ml en agua hirviendo; la solución se deja en ebullición por algunos minutos y después se deja enfriar.



Procedimiento

1. Colocar en un matraz 15 ml de la solución ácida, 2ml de yoduro de potasio y agregar de 2 a 3 gotas de molibdato de amonio.
2. Tomar una alícuota de 0.5 ml de la fase disolvente del sistema de reacción y agregar al matraz previamente preparado. Valorar con la solución de tiosulfato de sodio.
3. La solución cambiará de color café a amarillo durante la valoración; cuando el color sea amarillo pálido se deberá agregar almidón (2ml). La valoración continúa hasta que la coloración de la solución se mantenga incolora.

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DBT SULFONAS EN EL PROCESO HDS

APÉNDICE C.

Pruebas de HDS y ODS realizadas.

No. Prueba	Tipo de reacción		Tiempo (h)	T (°C)	P(PSIA)	Catalizador			
1 ^(a)	HDS	DBT	Decano	6	320	1350	Syncat 21		
2 ^(a)		DBTO ₂		acetoniitrilo	5	320			
3 ^(a)			DBT		hexadecano	4		300	2000
4 ^(a)		5		1450					
5 ^(a)		4		320		1250			
6 ^(a)		7		300		1300			
7 ^(a)		4				1600			
8 ⁽¹⁾		4		230		1750			
9 ^(b)		DBTO ₂	etanol	5	170	1200			
10 ^(b)				8	200	1500			
11 ^(b)				8.5	230	1650			
12 ^(b)						1700			
13 ^(b)				8	230	1800		V ₂ O ₅ /Syncat 21	
14 ^(b)				7		1775		s/catalizador	
15 ^(b)				4 MDBT	5			1700	Syncat 21
16 ^(b)				DBT- DBTO ₂	6			1800	
17 ^(c)	ODS	4MDBT	3	60	11.3	V ₂ O ₅ /ZrO ₂			
18 ^(c)			3			V ₂ O ₅ /Syncat 21			
19 ^(c)			3			V ₂ O ₅ /ZrO ₂			
20 ^(c)			3.5			V ₂ O ₅ /Syncat 21			
21 ^(d)			5			V ₂ O ₅			
22 ^(d)			4,6 DMDBT			3.5			
23 ^(d)	HDS	4 MDBTO ₂	4	230	1700	Syncat 21			
24 ^(d)		4,6DMDBTO ₂	5.3						
25 ^(d)		4 MDBTO ₂	5				1800		

^(a) Selección del disolvente para pruebas de HDS.

^(b) Pruebas de HDS en etanol. Selección de las condiciones de reacción y operación.

^(c) Pruebas de ODS para la síntesis de sulfonas.

^(d) Pruebas de HDS a partir de las sulfonas.