



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

CATALIZADORES DE V-Mo/Al₂O₃ PARA LA
DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS
TIOFÉNICOS

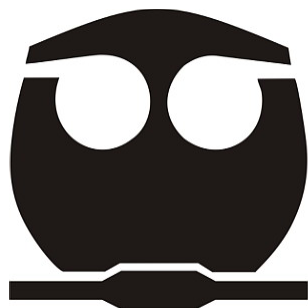
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

FRANCISCO DANIEL LÓPEZ HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F.

2012



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: Profesor: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

VOCAL: Profesor: LUIS CEDEÑO CAERO

SECRETARIO: Profesor: ROGELIO CUEVAS GARCÍA

1er. SUPLENTE: Profesora: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

2° SUPLENTE: Profesora: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT, LABORATORIO 225, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA: DR. LUIS CEDEÑO CAERO

SUSTENTANTE: FRANCISCO DANIEL LÓPEZ HERNÁNDEZ

Dedicada con mucho Cariño,

Agradecimiento y Respeto para mis padres:

Lucía Minerva y Martín

AGRADECIMIENTOS

A Dios quien nos permite ser, estar, amar, vivir y compartir la vida con las personas que están a nuestro alrededor.

A mis padres, Lucía Minerva y Martín, por todo su apoyo, fortaleza, cariño para llegar a éste momento; éste logro también es de ustedes. Con su ejemplo estoy culminando una etapa de mi vida. A mi hermana Diana por ser alegría y confianza en todo momento.

A toda mi familia por su incondicional apoyo y fortaleza: a la familia López Obregón y a la familia Hernández Sánchez.

Para Anahí, por creer en mí, por despertar y hacer crecer mi ser, gracias, con el corazón.

A todos mis amigos y compañeros que hacen despertar sonrisas, alegrías, platicas en los momentos de aliento. Por compartir tantos momentos y vivencias.

Al Dr. Luis Cedeño Caero, por todo su apoyo, paciencia a lo largo de todo este tiempo; gracias por sus consejos, enseñanzas y pláticas amenas.

Al proyecto DGAPA IN11661,1 por el apoyo otorgado para la realización de éste trabajo.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser parte de todo éste sueño.

"Mientras mayor es la lucha, más glorioso es el triunfo"

INDICE

ABREVIATURAS	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 1 GENERALIDADES	
1.1.- Panorama Actual de los Combustibles	4
1.2.- Hidrotratamiento de Combustibles	6
1.3.- Rutas Alternativas al Hidrotratamiento	10
1.4.- Desulfuración Oxidativa	12
1.5.- Objetivos	17
CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1.- Preparación de Catalizadores	18
2.1.1.- Preparación de catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	18
2.1.2.- Preparación de catalizadores de $\text{V Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	19
2.2.- Caracterización de los Catalizadores	20
2.2.1.- Microanálisis por SEM-EDX	20
2.2.2.- Reducción a Temperatura Programada (TPR)	21
2.2.3.- Difracción de Rayos X (XRD)	21
2.3.- Pruebas de Actividad	21
2.3.1.- Reactor por lotes	21
2.3.2.- Reactor continuo	23

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Caracterización de Catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{V-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	24
3.1.1.- Microanálisis de SEM-EDX	24
3.1.2.- Reducción a Temperatura Programada (TPR)	26
3.1.3.- Difracción de Rayos X (XRD)	29
3.2.- Pruebas de Actividad Catalítica.	31
3.2.1.- Reactor por lotes	32
3.2.1.1.- Catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	31
3.2.1.2.- Catalizadores de $\text{V-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	36
3.2.1.3.- Producción de sulfonas	38
3.2.1.4.- Efecto del agente oxidante (Hidroperóxido de cumeno)	41
3.2.2.- Reactor continuo	44

CONCLUSIONES	45
---------------------	----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
-----------------------------------	----

APÉNDICES

Apéndice A Relación Oxígeno/Azufre	51
Apéndice B Permanganometría	42
Apéndice C Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	54
Apéndice D Difracción de Rayos X (XDR)	55
Apéndice E Cromatografía de Gases	57
Apéndice F Reactivos	58

ABREVIATURAS

4,6-DMDBT	4,6 dimetil dibenzotiofeno
4-MDBT	4 metil dibenzotiofeno
4,6-DMDBTO ₂	4,6 dimetil dibenzotiofeno sulfona
4-MDBTO ₂	4 metil dibenzotiofeno sulfona
ADS	Desulfuración por adsorción
BDS	Biodesulfuración
BP	Punto de Ebullición
BT	Benzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO ₂	Dibenzotiofeno sulfona
EDX	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
eV	Electrón volt
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HPC	Hidroperóxido de cumeno
keV	Kilo electrón volt
MBPD	Miles de barriles por día
PONA	Parafinas Olefinas Naftenos Aromáticos
ODS	Desulfuración Oxidativa
TCD	Detector de termoconductividad
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SENER	Secretaría de Energía
TPR	Reducción a Temperatura Programada
XRD	Difracción de Rayos X

INTRODUCCIÓN

El petróleo y los combustibles fósiles constituyen más del 70% de las fuentes de energía primaria, hecho que involucra apreciables problemas de contaminación. Uno de ellos son las emisiones sulfurosas a la atmósfera; el petróleo por naturaleza contiene cierta cantidad de compuestos azufrados, estos al ser quemados, liberan dióxido de azufre y generan la lluvia ácida y diversos problemas de salud.

Ante la emisión de contaminantes por parte de los vehículos automotores, se produce el deterioro de la calidad del aire y es uno de los motivos de la tendencia mundial por mejorar la calidad de los combustibles. En la Norma Oficial Mexicana NOM O86-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.- 'Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental', se establecen las regulaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles comercializados en el país, aplicable en todo el territorio nacional y de observancia obligatoria para los responsables de la producción e importación. Lo anterior sitúa a México a la vanguardia en cuanto a niveles más estrictos sobre el contenido de azufre en las gasolinas y diesel. Los beneficios de la aplicación de ésta norma son: mejor calidad del aire, menores riesgos a la salud de la población y mayor competitividad de la industria automotriz.

Para disminuir la emisión de contaminantes por la combustión existen dos tendencias: las medidas preventivas y las medidas correctivas. Las medidas correctivas involucran el tratamiento de los efluentes que salen de chimeneas y de escapes de los automotores por medio de convertidores catalíticos. Los tratamientos preventivos involucran la remoción de los precursores de los contaminantes durante el proceso de producción de los combustibles en las refinerías. Por lo anterior y siguiendo la línea de medidas preventivas, se llevan a cabo numerosos esfuerzos por obtener combustibles de ultra bajo azufre a través de la mejora de procesos, tecnologías y catalizadores que reduzcan hasta niveles de 15 ppm de S, lo cual no se logra con el proceso convencional de

hidrodesulfuración (HDS), debido a la presencia de varios tipos de compuestos muy refractarios llamados alquilbenzotiofenos: dibenzotiofeno (DBT) y sus alquil derivados sustituidos en las posiciones 4 y 6 (4-MDBT, 4,6-DMDBT) (Dhir y col. 2009).

Ante ésta situación, la Desulfuración Oxidativa (ODS), es un proceso que consiste esencialmente en la oxidación de los compuestos organoazufrados a sulfonas en presencia de un agente oxidante y un catalizador apropiado; presenta importantes ventajas: opera a condiciones suaves de temperatura y presión (<100 °C y presión atmosférica), no requiere del consumo de hidrógeno y las sulfonas son fácilmente removibles por medio de destilación, extracción o adsorción.

La HDS es un proceso eficiente con fracciones del petróleo de bajo punto de ebullición, que contienen mercaptanos, sulfuros, tioles, bisulfuros y algunos derivados del tiofeno; pero, en cambio estos compuestos son difíciles de oxidar, por lo tanto la ODS no representa la posibilidad de sustitución de la HDS, sino complemento para el hidrotratamiento, con la finalidad de alcanzar las especificaciones ambientales.

En el presente trabajo se estudia la reacción de ODS con catalizadores de Molibdeno y Vanadio soportados en alúmina e hidroperóxido de cumeno como agente oxidante, en un sistema por lotes y continuo a dos fases. Para abordar dicho estudio se parte de la síntesis de una serie de catalizadores a base de Mo y otra serie con Mo-V. La caracterización de los catalizadores se hizo por medio de análisis de reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos X (XRD) y análisis elemental por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX). La reacción de ODS fue seguida por medio de cromatografía de gases y el agente oxidante valorado por permanganometría.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1 PANORAMA ACTUAL DE LOS COMBUSTIBLES

En nuestro país como en el resto del mundo, la demanda de gasolina y diesel ha crecido a un ritmo acelerado, debido principalmente al incremento de la flota vehicular. Por ejemplo, en México la demanda de gasolina entre 2000 y 2006 aumentó 35% y la de diesel 21%; de acuerdo con las estimaciones hacia 2012 (véase Figura 1.1), la demanda de gasolinas será 40% mayor a la de 2006, en tanto que la de destilados intermedios (diesel y turbosina) será 42% mayor (SENER, 2006). Pero también se prevé para el 2015, el cambio tecnológico del vehículo convencional hacia otro más avanzado, será una realidad en cuanto a la eficiencia y emisiones al medio ambiente. En cuanto a la gasolina, el cambio permitirá alcanzar mayores eficiencias ante la disponibilidad de combustibles más limpios, debido a ello se estima que el parque de gasolina crezca a una tasa promedio de 5.5% anual.

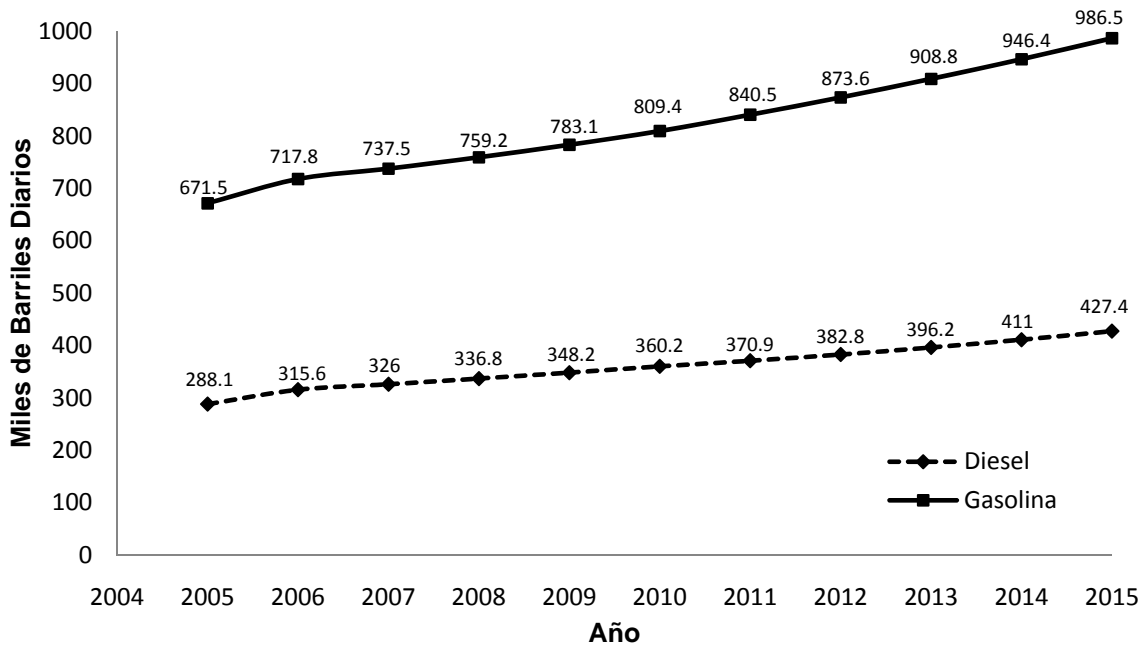


Figura 1.1 Demanda de gasolina y diesel para el período 2005-2015 (SENER, 2006)

Caso especial es el incremento del uso de diesel, debido a dos factores principalmente: a) la creciente dificultad de extraer petróleo, combinada con la baja calidad del mismo, lo que ha repercutido en costo de producción de gasolinas y ha puesto la mira en la utilización de diesel en los motores de combustión interna como alternativa; y b) la mayor conciencia sobre el impacto ambiental, pues ante la búsqueda de nuevas tecnologías amigables con el medio ambiente, se ha encontrado en los motores diesel una eficiencia térmica de entre 25% y 40% mayor con respecto a los motores de gasolina, resultando en un menor consumo de combustible y menor emisión de contaminantes (Ibarra y col. 2009). La tasa de crecimiento de automotores con diesel se estima en 6.1% anual hasta 2015; debido principalmente a los programas de expansión de ventas de éstos vehículos para la renovación transportes de carga y transporte público.

Pese a la creciente demanda de diesel y gasolina, se enfrenta un problema en cuanto a su calidad, la presencia de derivados de azufre, compuestos nitrogenados y aromáticos hacen que se complique el problema de emisión de contaminantes, tales como SO_x, NO_x, CO, CO₂ y PM (partículas suspendidas).

Tabla 1.1 Impacto de la emisión de SO₂ sobre la salud y el medio ambiente. (Agencia de Protección Ambiental, EPA)

Efectos respiratorios	Exposiciones a largo plazo a altos niveles de SO ₂ y partículas conteniendo sulfatos, ocasionan enfermedades respiratorias y cancerígenas afectando a toda la población, especialmente a la más vulnerable.
Reducción de visibilidad	Este efecto se da debido a la adsorción de la luz por parte partículas y gases en el aire. Las partículas sulfatadas causan la reducción de visibilidad, fenómeno que constituye un riesgo e impacto visual.
Lluvia ácida	El SO ₂ y los NO _x reaccionan con la humedad del aire para formar ácidos, los cuales vuelven a la tierra a través de la lluvia, niebla, nieve o partículas secas. Este fenómeno puede no darse en sitios de emisión, sino trasladarse por acción del viento.
Daño en flora y calidad de aguas	Afectaciones en flora y cosechas, cambio el pH del suelo y acidificación de mantos freáticos, con el consecuente impacto en la vida acuática
Daño estético	El SO ₂ acelera el proceso de deterioro de edificaciones.

Especial atención ha recibido el contenido de azufre en los combustibles el cual está relacionado con la lluvia ácida y con graves problemas de salud pública, (véase Tabla 1.1) Ante ello las regulaciones ambientales en el mundo se han hecho más estrictas, por ejemplo, en Europa han dispuesto la reducción del contenido de azufre en el diesel desde 350 ppm. hasta 50 ppm. en 2005, y hasta 10 ppm en 2007; mientras que en Estados Unidos actualmente el nivel permitido es de 15 ppm desde 2006 (Qian, 2008). Como se presenta en la Tabla 1.2, en nuestro país desde 2009, la gasolina y el diesel que se comercializan debe tener por máximo 30 ppm y 15 ppm de azufre respectivamente. Pero la tendencia es la eventual disminución hasta niveles cercanos a cero para los próximos años.

Aunque las regulaciones ambientales se hagan más estrictas, lo cual es el primer paso para la mejora del medio ambiente y de la salud pública; el verdadero reto no reside en hacer leyes, sino en el cumplimiento de ellas y más cuando se trata en materia de combustibles. Para la industria petrolera, llegar a las especificaciones requeridas en autotransportes y en la regulación ambiental, representa el mayor desafío tanto técnico como económico.

Tabla 1.2 Combustibles de bajo azufre disponibles en México en base a la NOM 086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

	CONTENIDO DE AZUFRE (ppm)		
	ANTES	NOM-086	ENTRADA EN VIGOR
PEMEX PREMIUM	250/300	30 / 80 max	2006
PEMEX MAGNA			
Zonas Metropolitanas	500 max	30 / 80 max	2008
Resto del país	1000 max	30 / 80 max	2009
PEMEX DIESEL			
Zona Fronteriza	500 max	15 max	2007
Zonas Metropolitanas	300 max	15 max	2009
Resto del país	500 max	15 max	2009

Pero ante ello se presenta una situación adicional, las refinerías deben encarar la creciente demanda de combustibles de ultra bajo azufre con la sensible declinación

de la calidad del petróleo. Un ejemplo muy claro es nuestro país, de acuerdo con las estadísticas de Petróleos Mexicanos indicadas en la Tabla 1.3, más de la mitad de la producción nacional es petróleo crudo tipo pesado, representando un mayor costo por barril y obteniendo mayor cantidad de fracciones pesadas con un contenido alto de azufre, que se deben procesar con un hidrotreamiento más severo y costoso.

Tabla 1.3 Estadísticas anuales de la producción de petróleo crudo en México. (Fuente: Anuario Pemex 2011)

Año	Petróleo Crudo			Total (MBPD)
	Pesado (%)	Ligero (%)	Superligero (%)	
2006	69	26	6	3255
2007	66	27	6	3076
2008	63	29	8	2791
2009	58	31	10	2602
2010	55	32	12	2576
2011	54	33	13	2570

1.2 HIDROTRATAMIENTO DE COMBUSTIBLES

El hidrotreamiento (HDT) es el método convencional utilizado en las refinerías para purificar y/o convertir las diferentes fracciones de petróleo, el cual consiste en el uso de un catalizador selectivo en combinación con una corriente rica en hidrógeno. Las reacciones de purificación que ocurren en el HDT se denominan dependiendo del átomo que se elimina, por ejemplo: hidrodeshulfuración (HDS) para el azufre, hidrodeshnitrogenación (HDN) para el nitrógeno, hidrodemetalización (HDM) para metales, etc.

Debido a la importancia de la remoción de azufre, la HDS se lleva a cabo de manera preferencial en el HDT, debido al daño ecológico y al posible envenenamiento en subsecuentes operaciones en la refinería. La HDS utiliza catalizadores de molibdeno promovido con cobalto o níquel soportados en alúmina con condiciones severas de operación: con temperatura mayor de 300 °C y entre 20 y 100 atm. de presión parcial de hidrogeno. (González y col, 2009). Existen diversos

factores determinantes en la calidad de la hidrodesulfuración, como (Rana y col. 2010):

- a) La actividad de los catalizadores,
- b) Los parámetros del proceso (T, P),
- c) El origen y la calidad de la corriente de alimentación,
- d) La cantidad y reactividad de los compuestos azufrados,
- e) La presencia de compuestos aromáticos, nitrogenados y ácido sulfhídrico.

Aunque la cantidad de compuestos de azufre depende en gran medida del origen y tipo de petróleo tratado, generalmente las fracciones pesadas contienen más azufre en compuestos de alto peso molecular, en cambio, las fracciones ligeras contienen compuestos azufrados lineales fácilmente removibles. La Tabla 1.4 muestra los principales rangos en los combustibles y sus correspondientes compuestos.

Tabla 1.4 Compuestos de azufre presentes en su correspondiente fracción de petróleo

Compuestos de Azufre	Combustible
Mercaptanos, RSH; sulfuros, R ₂ S; bisulfuros, RSSR; tiofeno y alquil derivados, benzotiofeno, BT.	Gasolina (BP: 25-225 °C)
Mercaptanos, RSH; benzotiofeno, BT, alquilbenzotiofenos.	Turbosina (BP: 130-300 °C)
Alquilbenzotiofenos, dibenzotiofeno, DBT, alquildibenzotiofenos.	Diesel (BP: 160-380 °C)
Alquildibenzotiofenos, benzonaftotiofeno, BNT; fenantrotiofeno, PT, alquilderivados; naftotiofenos, NT.	Aceites combustibles (BP:380 °C)

Por lo tanto, la reactividad de los organoazufrados es de especial relevancia; de acuerdo con los rangos de punto de ebullición, las fracciones ligeras contienen principalmente mercaptanos, sulfuros y bisulfuros, los cuales son muy reactivos en el proceso convencional de HDS. La reactividad disminuye cuando se trata de fracciones más pesadas como la gasolina, gasóleo ligero y nafta craqueada, los compuestos están estructurados por anillos bencénicos: tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofenos. Las fracciones más pesadas, que integran el *pool* de diesel

provenientes de la unidad de craqueo catalítico, contienen benzotiofenos y dibenzotiofenos con sus correspondientes alquil derivados, quienes son los compuestos más refractarios al hidrotreatmento.

La reactividad en HDS está ligada a la alta densidad electrónica del átomo de azufre y la fuerza de enlace C-S que exhibe cada molécula, así por ejemplo el orden de reactividad queda de la siguiente manera: sulfuros, tioles > tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos; y de manera similar, son mucho menos reactivos los alquil sustituidos 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno. Son estos últimos compuestos los que representan la mayor resistencia al hidrotreatmento, debido al impedimento estérico ocasionado por los grupos metilo en la molécula, pues superficialmente es difícil remover el átomo de azufre. (Dhir y col. 2009).

A pesar de que desde hace varias décadas los cortes del petróleo se someten al proceso de HDS, el cambio hacia combustibles de ultra bajo contenido de azufre es todavía complicado, pues implica la remoción de los alquil dibenzotiofenos. Para reducir su contenido en los combustibles desde 500 ppm hasta 15 ppm se estima que para las actuales y nuevas unidades de hidrotreatmento requieren una inversión mayor para su reconfiguración, representando costos de capital y operacionales. Los puntos importantes para mejorar el hidrotreatmento son:

- a) Uso de catalizadores más activos
- b) Condiciones más severas de operación (incremento de la temperatura, incremento de la presión parcial de hidrogeno, bajo espacio velocidad).
- c) Uso de mayores cantidades de catalizador (posible uso de reactores adicionales).
- d) Remoción total del H₂S del gas de reciclo.
- e) Mejoramiento interno de los reactores.

Además de lo anterior, se requiere del uso de grandes cantidades de hidrógeno y de alta pureza, servicios de calentamiento y compresión, materiales más

resistentes; lo que hace pensar que los esfuerzos por mejorar la HDS son poco viables.

1.3 RUTAS ALTERNATIVAS AL HIDROTRATAMIENTO

Debido a las limitaciones de la HDS, se ha tenido una búsqueda y estudio de procesos alternativos y/o complementarios, como son la desulfuración oxidativa (ODS), la biodesulfuración (BDS), desulfuración por adsorción, la desulfuración por extracción usando solventes y líquidos iónicos, alquilación o desplazamiento del punto de ebullición, por mencionar algunos.

La biodesulfuración (BDS) aprovecha la necesidad de consumo de azufre por parte de ciertos microorganismos para su crecimiento y actividad biológica; sus enzimas y metabolismo se han adaptado para obtener el azufre de diferentes fuentes. Una de ellas puede ser el diesel y con ello reducir el contenido de azufrados en el mismo. Aunque solamente existe en el mundo una empresa dedicada al desarrollo de ésta tecnología (Energy BioSystems Co.), la biodesulfuración todavía enfrenta grandes retos para que puede ser competitiva con la HDS, como: a) mejora en la producción de microorganismos resistentes y activos, b) desarrollo del sistema global diesel-fase acuosa-biocatalizador con su eficiente separación al final del proceso, c) mejora en la selectividad y rapidez de reacción hacia los compuestos de azufre y d) un eficiente tratamiento de agua residual (Campos-Martin y col., 2010).

La desulfuración por adsorción (ADS) aprovecha la capacidad de ciertos sólidos de adsorber selectivamente compuestos de azufre, cuya interacción con la superficie del sólido da como resultado dos tipos de ADS: 1) por adsorción física, donde las moléculas azufradas son removidas sin que exista reacción química y 2) por adsorción reactiva, donde el átomo de azufre reacciona para dar H₂S quien después se adsorbe en el sólido. Además que sean selectivos hacia los compuestos de azufre, los materiales usados deben presentar amplia área superficial, por ejemplo, complejos de metales de transición soportados, zeolitas, carbón activado, óxidos

mixtos, quienes están siendo utilizados y estudiados para su aplicación en procesos a nivel planta industrial.

En los recientes años, también se ha puesto mucha atención en la remoción de azufrados por medio de extracción con disolventes específicos; donde los más usados convencionalmente son la acetona, etanol, poli etilenglicol y compuestos nitrogenados, donde se aprovecha que los azufrados son más solubles en los disolventes que en la fase orgánica. También el acetonitrilo, la gama butirolactona y la dimetilformamida han dado buenos resultados. Otros compuestos son los líquidos iónicos, quienes son sales líquidas a temperaturas menores de 100°C, inclusive a temperatura ambiente, además no son volátiles y han sido usados en la extracción líquido-líquido debido a que se puede controlar su carácter hidrofóbico o hidrofílico mediante variaciones en su catión o anión. Cloroaluminato, hexafluorofosfato y tetrafluorborato han mostrado buenos resultados en la extracción de compuestos de azufre.

La alquilación o desplazamiento del punto de ebullición es otro método, el cual consiste en desplazar a valores más altos los puntos de ebullición de los compuestos de azufre, haciendo que los hidrocarburos sean de mayor peso molecular. La alquilación de los compuestos tiofénicos se obtiene haciéndolos reaccionar con olefinas presentes en la misma corriente, en presencia de catalizadores como BF₃, AlCl₃, ZnCl₂ o SbCl₅ soportados. La fracción pesada puede integrarse al pool de diesel y ser desulfurado por HDS convencional (Babich y col., 2003)

1.4 DESULFURACIÓN OXIDATIVA

Una de las opciones que llama más la atención es la Desulfuración Oxidativa (ODS); consiste esencialmente de una extracción de los compuestos azufrados del seno de la fase orgánica, seguida de su oxidación en la fase disolvente y finalmente una etapa de purificación.

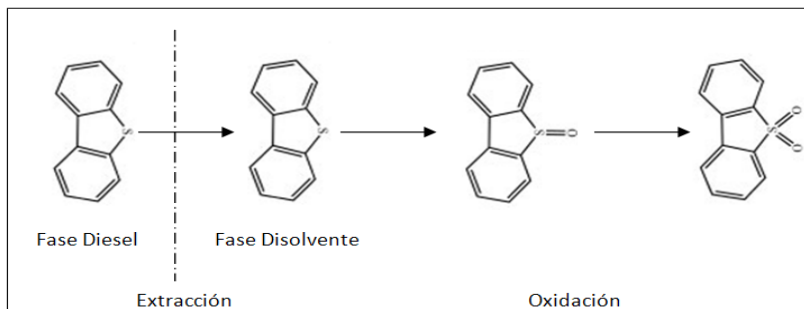


Figura 1.2 Esquema de reacción de la Desulfuración Oxidativa

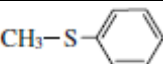
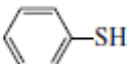
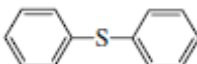
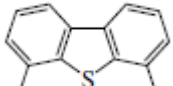
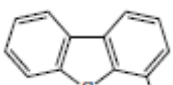
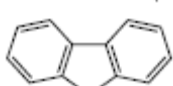
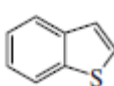
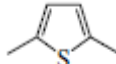


Los compuestos tiofénicos inicialmente se encuentran en el combustible (fase no polar) donde no puede ocurrir la reacción de oxidación, por lo cual se necesita un disolvente de extracción para que exista una transferencia de la molécula a la fase polar. Generalmente los agentes oxidantes usados en la ODS no son solubles en fases orgánicas, por lo que una vez extraídas las moléculas de interés, se lleva a cabo la oxidación en presencia de un catalizador específico para producir las sulfonas y finalmente ser removidas. A la par de la reacción de oxidación, ocurre la descomposición del agente oxidante. Los agentes oxidantes usados incluyen ácidos orgánicos, hidroperóxidos, óxidos de nitrógeno, ozono; los cuales pueden donar átomos de oxígeno a los organoazufrados.

En la etapa de oxidación, el azufre divalente reacciona mediante una reacción nucleofílica con los átomos de oxígeno para obtener el respectivo sulfóxido y repitiendo el esquema de reaccionan para obtener las sulfonas (Figura 1.2); las cuales son compuestos con propiedades físicas y químicas diferentes a las del combustible y pueden ser fácilmente removidos por destilación, adsorción, extracción con disolventes y/o por descomposición.

La reactividad de los compuestos organoazufrados en la oxidación varía, como en el caso de la HDS, con respecto a la estructura de la molécula con el átomo de

azufre. Se ha hecho la comparación de la reactividades de los compuestos azufrados y se encontró que la reactividad tiene una tendencia inversa en comparación con la HDS: tiofenol > difenil sulfuro > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT (Otsuki y col, 2000). Debido a la naturaleza de la reacción, se ha determinado que un átomo de azufre con alta densidad electrónica tiene una alta reactividad hacia ODS, como se muestra en la Tabla 1.5, descrito por su constante de reacción.

Tabla 1.5 Comparación entre la densidad electrónica y rapidez de reacción para diferentes compuestos de azufre (T=50°C), (Otsuki y col, 2000)

Compuestos	Estructura	Densidad electrónica	k (L*mol ⁻¹ *min ⁻¹)
Metil fenil sulfuro		5.915	2.95 x 10 ⁻¹
Tiofenol		5.902	2.70 x 10 ⁻¹
Difenilsulfuro		5.860	1.56 x 10 ⁻²
4,6-DMDBT		5.760	7.67 x 10 ⁻²
4-MDBT		5.759	6.27 x 10 ⁻²
Dibenzotiofeno		5.758	4.60 x 10 ⁻²
1-benzotiofeno		5.739	5.74 x 10 ⁻³
2,5-dimetiltiofeno		5.716	-
2-metiltiofeno		5.706	-
Tiofeno		5.696	-

Puede llevarse a cabo la reacción de ODS tanto de forma homogénea como heterogénea. Para sistemas homogéneos, generalmente ácidos inorgánicos y orgánicos funcionan como catalizador, donde la actividad de los ácidos es: fórmico

> acético > sulfúrico > hidroclicóricó > metafosfóricó, con peróxido de hidrógeno (Z. Ismagilov y col. 2011).

Para reacciones heterogéneas, la remoción de compuestos de azufre influye el tipo de disolvente usado, pues se debe facilitar la extracción hacia la fase disolvente al mismo tiempo que se favorece la oxidación con una alta solubilidad de las sulfonas. La reactividad de los azufrados cambia: DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT>BT, aparentemente el orden se relaciona con el efecto del impedimento estérico de los grupos metilo, los cuales impiden la oxidación. Estudios de Ramírez y col. (2004) reportan a la gama butirolactona como mejor disolvente en comparación con acetonitrilo, 2-etoxi-etanol y dimetilformamida. También en la investigación realizada por Hernández y col (2005) en disolventes, encontró el siguiente orden para favorecer la extracción-oxidación en un sistema bifásico: etanol > acetonitrilo > metanol. Gómez y col. (2005) seleccionaron al acetonitrilo y butirolactona como los mejores disolventes para el proceso, pues aunque ambos presentaron remoción de organoazufrados similar, con acetonitrilo obtuvieron mayor oxidación a sulfonas y con butirolactona el proceso de extracción se vio favorecido.

Un punto importante de la ODS en un sistema heterogéneo recae en las propiedades del catalizador sólido, pues para un material con propiedades catalíticas, deben de considerarse aspectos como: la naturaleza y densidad de sitios activos, las características fisicoquímicas, la reducibilidad y capacidad de re-oxidación de los sitios activos, la interacción entre especies- soporte y la naturaleza del soporte. En ODS se han probado catalizadores de elementos de transición como el Vanadio, Molibdeno, Tungsteno, Cromo, Niobio y Zirconio, dispersados en soportes de amplia área superficial como son alúmina, sílice y titania. La finalidad de usar un soporte de alta área superficial es maximizar la dispersión de la fase activa, además de dar resistencia al catalizador; uno de los más utilizados es la gama-alúmina, no solo en ODS sino también en HDS, ya que brinda gran estabilidad, posee sitios ácidos y básicos, tiene amplia área superficial y porosidad, puede ser presentando en diversas formas (pellets, esferas, polvo. etc.) y económicamente es muy barato. La importancia del soporte radica en su interacción

con las especies depositadas en él, por ejemplo, Jeong y col. (2008) estudiaron la oxidación del 4,6-DMDBT utilizando tert-butil hidroperóxido con catalizadores de Mo soportados en alúmina, sílice-alúmina y magnesia-alúmina, analizando su comportamiento durante varias horas de reacción y encontrando que la actividad del catalizador decrece cuando se incrementa la basicidad del soporte. Los óxidos de metales de transición (V, Mo, W, Cr, Ni, Zr) poseen un elevado estado de oxidación, cuya acidez es aprovechada para la reacción de ODS. Wang y col (2003) llevaron a cabo la oxidación a 110 °C de los compuestos azufrados en queroseno con hidroperóxido de tert butilo en presencia de series de catalizadores a base de diferentes óxidos metálicos; encontraron el siguiente orden de actividad: $\text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{ZrO}_2 > \text{CrO}_3$; además probaron materiales con diferentes contenidos de Mo soportado en alúmina, donde la actividad de los dibenzotiofenos se ve incrementada en un contenido del alrededor de 16%, para después disminuir cuando se tienen mayores porcentajes. También González y col (2008) analizaron el sistema Mo/Alúmina con H_2O_2 , variando el contenido del metal y agregando como precursor ácido fosfórico; sus resultados señalan que con contenidos de 3.6 y 10.5 wt % se obtiene una mayor eliminación de azufrados (70%) y un incremento del 15 % en la actividad con la presencia del precursor.

El Vanadio también ha sido probado en varios estudios, Cedeño y col. (2008) usaron catalizadores de V/TiO₂ y V/Al₂O₃ para evaluar diversos efectos en la ODS como la extracción, agente oxidante, temperatura de reacción y condiciones de proceso; sus resultados indican que la remoción total depende en primera instancia del soporte usado: con titania la remoción de DBT alcanzó 99% y para 4,6-DMDBT un 82%; a las mismas condiciones pero con alúmina el DBT alcanzó 99% y el 4,6-DMDBT un 93%. Recientes estudios (González y col., 2009) argumentan que catalizadores con Vanadio y/o Molibdeno presentan una alta remoción de azufre, dado que son más activos durante ciclos de ODS usando como agente oxidante al hidroperóxido de tert butilo. Los resultados muestran que en catalizadores bimetalicos, la reacción de ODS depende de dos factores que pueden modificar la actividad catalítica: el agua incorporada al sistema como producto de la descomposición del oxidante y las diferentes especies de Vanadio presentes en los

catalizadores con sus respectivos estados de oxidación. Con lo anterior, encontraron que las especies reducidas de V son más activas para obtener altos porcentajes de sulfona, además el material a base de V-Mo favorece el sistema ODS con un oxidante débil como es el tert-butil hidroperóxido, quien tiene baja capacidad para oxidar las especies de V.

Numerosos tipos de oxidantes han sido utilizados en ODS, como el peróxido de hidrógeno, dióxido de nitrógeno, ozono, ácido nítrico, aire, oxígeno/acetaldérido, hidroperóxido de tert-butilo, peróxido de ciclohexanona y peróxido de cumeno. Los perácidos orgánicos fueron de los primeros en utilizarse, pues son agentes muy reactivos y corrosivos, razón por la cual son producidos *in situ* con la reacción de peróxido de hidrógeno y un ácido carboxílico, obteniendo buenas remociones y producción de sulfonas, pero con la formación de fases inmiscibles. Uno de los oxidantes más usados es el peróxido de hidrógeno debido a que es barato, no es demasiado corrosivo y está comercialmente disponible; pero, aunque se forman fases inmiscibles, los resultados muestran una buena remoción y producción de sulfonas aceptables, donde el principal punto es la transferencia de masa.

Para evitar la formación de fases inmiscibles se han estudiado agentes oxidantes solubles en la fase orgánica, el más representativo es el hidroperóxido de tert-butilo, utilizado en los procesos industriales de Lyondell Chemicals y EniChem/UOP (Campos-Martin y col., 2010). Una de las principales ventajas es su implementación en reactores de lecho fijo. La oxidación de compuestos de azufre ocurre con la presencia de óxidos metálicos de transición con acidez de Lewis; Mo (IV), Ti(IV), V(V), W(IV). Aunque el más usado es el hidroperóxido de tert-butilo, otros peróxidos solubles también se han probado, su reactividad es: peróxido de ciclohexanona > hidroperóxido de tert amilo > hidroperóxido de tert-butilo (Anisimov A. y col., 2009). El hidroperóxido de cumeno, el cual es un intermediario de la producción de fenol y acetona, es uno de los agentes oxidantes que apenas se están investigando, por ejemplo, Chang y col, (2009) lo estudiaron en la oxidación de DBT en decalina con catalizadores de Mo soportados en alúmina y diversos aditivos; encontraron un

buen desempeño y altas conversiones del azufrado debido a su solubilidad e interacción con el catalizador.

1.5 OBJETIVOS

El Objetivo General del presente trabajo es:

Estudiar la reacción de Desulfuración Oxidativa de compuestos dibenzotiofénicos con catalizadores de Mo y Mo-V soportados en Alúmina, en presencia de Hidroperóxido de Cumeno como agente oxidante.

Para lograr lo anterior, se parte de la síntesis de catalizadores a base de Molibdeno soportados en alúmina y otra serie de catalizadores mixtos (Mo-V); seguido de una caracterización de los mismos y finalmente las pruebas de actividad catalítica. Los objetivos específicos se pueden enumerar de la siguiente manera:

1. Evaluar el efecto de diferentes contenidos de Molibdeno soportados en alúmina, en los catalizadores para ODS
2. Evaluar el efecto del Molibdeno en los catalizadores mixtos (Mo-V).
3. Valorar el efecto del hidroperóxido de cumeno como agente oxidante.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se divide en tres partes: la primera es la preparación de los catalizadores con diferente contenido de MoO₃, preparación de los catalizadores bimetálicos, seguida de una caracterización de los mismos y por último las pruebas de actividad en la reacción de ODS de compuestos dibenzotiofénicos.

2.1.- PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La preparación de los catalizadores se hizo por medio de tres métodos distintos: 1) impregnación por exceso de volumen, 2) impregnación por humedad incipiente y 3) dispersión térmica.

El proceso de impregnación se realiza en tres etapas: una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la disolución precursora por un periodo de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir.

El método de impregnación por exceso de volumen, el volumen del poro se satura con la disolución y el soluto se transfiere por difusión dentro del soporte; es idóneo al momento de sintetizar catalizadores soportados en los que haya alta interacción de los iones para formar fases mixtas, en este caso para la fase MoO₃ y Al₂O₃. Por otra parte el método por humedad incipiente la disolución de impregnación penetra dentro de los poros del soporte principalmente por acción capilar, éste método se utilizó para la preparación del catalizador bimetálico (MoV). Para el caso del método de dispersión térmica, se utilizó para la preparación de muestras másicas utilizadas como referencia.

2.1.1.- Preparación de Catalizadores de Mo/Al₂O₃

Se prepararon tres catalizadores de MoO₃ soportados en alúmina por medio de la técnica de impregnación por exceso de volumen, empleando soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio, Mo₇O₂₄(NH₄)₆*4H₂O, (Sigma-Aldrich, 99%) como precursoras, con una concentración específica para obtener los porcentajes en peso de óxido de molibdeno de 5%, 15% y 25% denominados Mo5, Mo15, Mo25 respectivamente. Se utilizaron esferas de gama alúmina como soporte (Gilder, sg = 207 m²/g), las cuales se impregnaron con las soluciones y se dejaron madurar por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras se secaron en la estufa a 100°C durante 24 horas, y para obtener el catalizador, finalmente se llevó a cabo una calcinación a 500°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 10°C. La Tabla 2.1 indica los catalizadores preparados con MoO₃ soportados en alúmina así como su contenido teórico y su nomenclatura seguida para su identificación.

Tabla 2.1 Catalizadores a base de MoO₃

Catalizador	Contenido de MoO₃ (% en peso)	Método de Preparación
Mo5	5	Impregnación por exceso
Mo15	15	Impregnación por exceso
Mo25	25	Impregnación por exceso
MoTS	15	Dispersión térmica

La preparación de un catalizador adicional, MoTS, (con un contenido teórico de óxido de molibdeno de 15%) se hizo por medio de la técnica de dispersión térmica, en la cual se dispersa la fase activa sobre el soporte aprovechando su movilidad por efectos de la alta temperatura. El soporte fue molido en un mortero y mezclado homogéneamente con MoO₃; la mezcla fue calcinada a 500°C por 5 horas. Con el estudio de TPR se obtuvieron catalizadores reducidos, que también se analizaron por XRD y su evaluó su actividad catalítica, se denominaron Mo5r, Mo25r, Mo25r y MoTSr

2.1.2.- Preparación del Catalizador V-Mo/Al₂O₃

El catalizador bimetalico fue preparado por impregnación incipiente, con una calcinación intermedia después de haber sido dispersado el molibdeno con el método descrito anteriormente. El metavanadato de amonio (VO₃NH₄) fue la sal precursora utilizada en la impregnación, la cual presenta poca solubilidad en agua y por tanto para aumentarla, se añadió ácido oxálico quien actúa como agente reductor. La maduración se llevó a cabo por 24 horas, seguida del secado a 100°C por 24 horas y finalmente la calcinación por 5 horas a 500°C, el catalizador es denominado Mo5V

Tabla 2.2 Catalizadores bimetalicos

Catalizador	Contenido de MoO₃ (%w)	Contenido de V₂O₅ (%w)	Método de Preparación
Mo5V	5	6.5	Impregnación sucesiva
Mo5VTS	5	6.5	Dispersión térmica
V100	-	6.5	Impregnación incipiente

También se preparó por el método de impregnación incipiente un catalizador de referencia con el mismo contenido de V₂O₅ pero sin MoO₃. (V100). De igual forma, se preparó un catalizador adicional con la técnica de dispersión térmica con el contenido teórico de los óxidos metálicos en la impregnación sucesiva. El soporte fue molido en un mortero y mezclado homogéneamente con MoO₃ y V₂O₅ para su posterior calcinación a 500°C por 5 horas, el catalizador es denominado Mo5VTS.

2.2.- CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.2.1.- Microanálisis por SEM-EDX

Con la finalidad de determinar la composición elemental de los catalizadores, su respectiva morfología y la distribución elemental en la superficie del mismo se hicieron microanálisis por SEM-EDX (ver Apéndice C), utilizando un microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-5900 LV, el cual está equipado con un aditamento EDX (Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X). La presencia

de Al, O, Mo y V se determinó a través de las respectivas líneas de K α de los rayos-X característicos.

2.2.2.- Reducción a Temperatura Programada

Utilizando la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) se evaluó la reducibilidad del material impregnado en los catalizadores preparados. Se colocaron 0.25g de muestra en un reactor en forma U de vidrio y se montó en el equipo de análisis, en seguida se hace pasar al reactor una mezcla de H₂/Ar (70%/30%) a un flujo de 24 cm³/min y presión atmosférica, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. hasta llegar a 800°C. El consumo de hidrógeno se registra por medio de un detector de termo conductividad (TCD).

2.2.3.- Difracción de Rayos X (XRD)

Con el propósito de identificar las fases cristalinas presentes en un material se realizó la caracterización de los catalizadores por medio de la técnica de difracción de rayos-X (ver Apéndice D). Para analizarlas se molieron finamente en el mortero muestras de cada catalizador sintetizado y se utilizó un equipo Siemens D500 automático con filtro de Fe y radiación de CuK α ($\lambda=1.5418$ A). Cabe señalar que cuando se hizo la caracterización de reducción a temperatura programada se obtuvieron catalizadores reducidos, los cuales también se analizaron por medio de la técnica de difracción de rayos-X.

2.3.- PRUEBAS DE ACTIVIDAD

2.3.1.-Reactor por Lotes

Para conocer la actividad catalítica de los catalizadores se realizaron pruebas de ODS con una mezcla constituida por los compuestos organoazufrados: dibenzotiofeno (DBT), 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en una concentración de 1 g de cada uno disueltos en 1 litro de acetonitrilo como disolvente de extracción.

En el proceso convencional de ODS, la reacción de oxidación se lleva a cabo en la fase disolvente y la extracción se logra rápidamente, por tanto la etapa determinante recae en la reacción de los organoazufrados; para un estudio sobre los factores relevantes en la oxidación (agente oxidante, catalizador) es preferible el acotamiento del sistema a dos fases (disolvente, catalizador) en vez de tres fases (diesel, disolvente, catalizador). Es por ello que en el presente sólo se trabaja la reacción de ODS a dos fases.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de tres bocas provisto de un enchaquetamiento para mantener el sistema a 60°C. La lectura de la temperatura se hizo a través de un termómetro de mercurio, además se tenía un puerto de muestreo y un sistema de refrigeración para condensar los vapores de acetonitrilo y mantener las condiciones de presión y volumen constantes, (ver Figura 2.1). La cantidad de catalizador utilizada fue 0.1 g con un volumen base inicial de 1 mL. de hidroperóxido de cumeno (relación O/S=7.3) con un volumen de 50 mL. de mezcla reactiva, que se mantuvo en agitación constante hasta un tiempo de 120 minutos, con toma de muestras para su análisis a los 15, 30, 60, 90 y 120 minutos.

El volumen de las alícuotas fue de 0.5 mL. para mantener el volumen casi constante en el reactor y ser analizadas por cromatografía de gases. Para el seguimiento del avance de reacción del compuestos organoazufrados se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 provisto de una columna capilar PONA (goma de metil silicona, 50 m. x 0.2 mm. x 0.5 µm.), ayudado con un detector de ionización de flama para la identificación de los compuestos separados, (ver Apéndice E). Los resultados fueron analizados en el programa del cromatógrafo contabilizando la cantidad de azufrados y la aparición de sus correspondientes sulfonas. De igual manera se tomaban alícuotas de la mezcla reactiva para la determinación de la cantidad de agente oxidante, se le agregó sal de Mohr en exceso y posteriormente se valoró por medio de permanganometría (técnica de titulación indirecta, ver Apéndice B). Las pruebas de actividad se dividieron en dos grupos: los catalizadores calcinados y los catalizadores reducidos.

2.3.2.- Reactor Continuo

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un micro reactor de lecho fijo, que consta de un tubo de vidrio de 6 mm. de diámetro interior, provisto de un enchaquetamiento para mantener la temperatura a 60°C. La cantidad utilizada de catalizador fue 1.0 g. Para facilitar el análisis de las pruebas y por razones de disponibilidad la mezcla reactiva sólo contiene DBT (1g/L) cuyo flujo es proporcionado por una bomba peristáltica a razón de 1.8 mL/min. A la mezcla reactiva se le agregó el hidroperóxido de cumeno en una proporción de 1 mL. por cada 50 mL. La toma de muestra fue hecha manualmente desde los 15 minutos de reacción hasta 4 horas. De igual manera se realizó la valoración del agente oxidante, así como el análisis por cromatografía de gases para el seguimiento de la reacción.

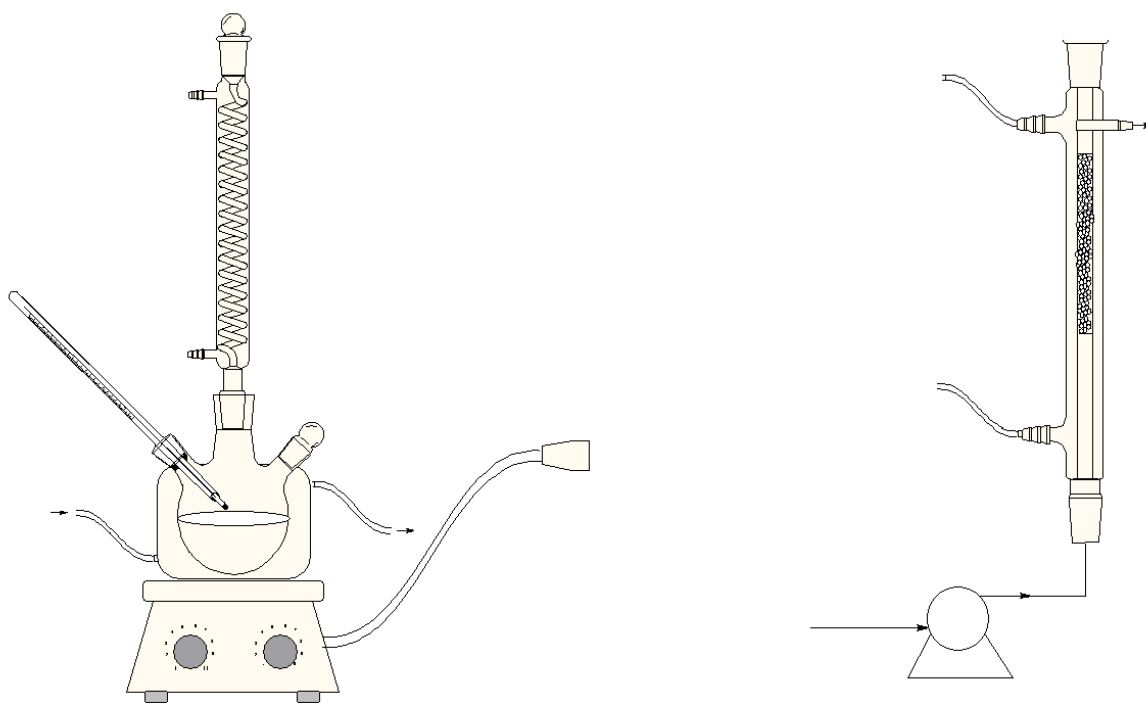


Figura 2.1 Reactor por lotes (izquierda). Reactor continuo (derecha)

CAPITULO 3

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En éste capítulo se muestran los resultados de las pruebas de caracterización de los catalizadores y enseguida se analizan las pruebas de actividad para cada sistema de reacción.

3.1.- CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE MoO₃/Al₂O₃ Y V-Mo/Al₂O₃

3.1.1.- Microanálisis de SEM-EDX

El microanálisis de SEM-EDX de los catalizadores tiene la finalidad de dar información sobre el tamaño y forma de las partículas presentes en la superficie del soporte, además permite conocer, a partir de los mapeos, la distribución elemental. Las micrografías de todos catalizadores muestran una superficie aproximadamente homogénea en cuanto a la distribución del material depositado, porque no se aprecian zonas con una tonalidad diferente que indique acumulación de material sobre la alúmina. Como ejemplo, la Figura 3.1 muestra la distribución elemental

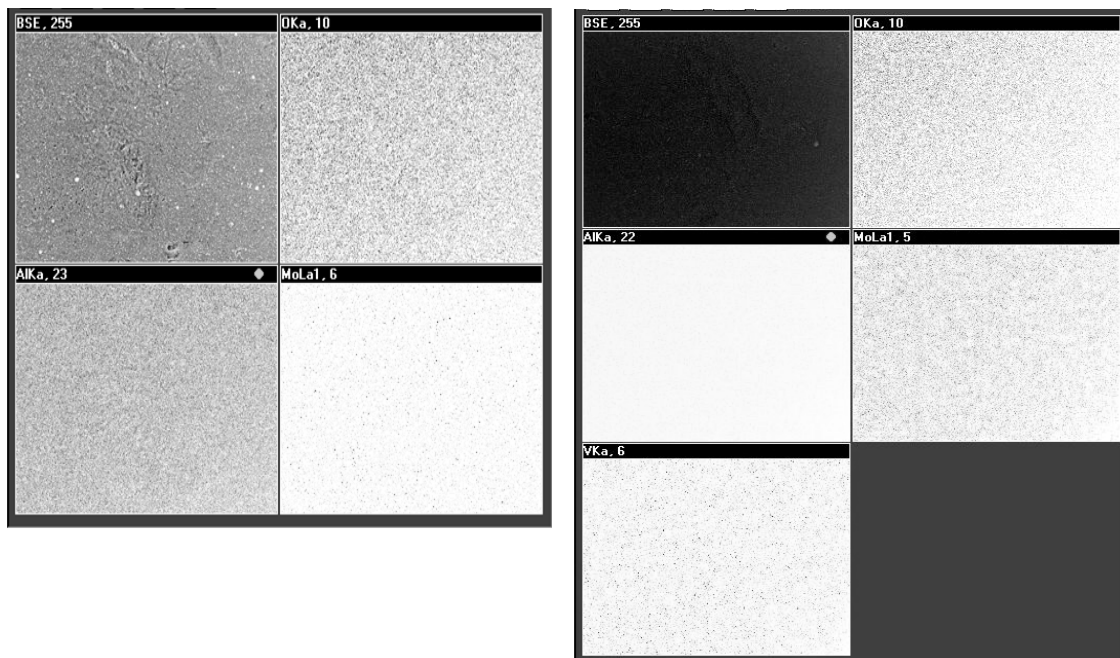


Figura 3.1 Mapeo elemental (SEM-EDX) del catalizador Mo5 (izquierda) y Mo5V (derecha)

Tabla 3.1 Resultados del análisis elemental

Catalizador	MoO₃ (teo) (% en peso)	MoO₃ (% en peso)	Mo (% en peso)
Mo5	5	5.1	3.4
Mo15	15	13.8	12.3
Mo25	25	22.2	14.8
MoTS	15	13.7	9.1

Tabla 3.2 Análisis elemental de los catalizadores bimetálicos

Catalizador	MoO₃ (% en peso)	V₂O₅ (% en peso)
Mo5V	5.1	6.5
Mo5VTS	5	6.5
V100	-	6.5

para los catalizadores Mo5 y Mo5V, donde se observa tanto al molibdeno y al vanadio bien dispersos en toda la superficie, lo cual da sentido a una correcta preparación del catalizador y una prominente buena actividad catalítica, ya que no hay conglomerados de material.

La Tabla 3.1 muestra los resultados del análisis elemental para cada catalizador con MoO₃, el cual es aproximadamente similar al contenido teórico que sirvió de base para su preparación; posiblemente las diferencias se deban a que las soluciones acuosas de la sal precursora del molibdeno fueron casi soluciones saturadas y posiblemente no se impregnó totalmente en el soporte por efectos de precipitación.

La Tabla 3.2 muestra el contenido de cada uno de los óxidos en los catalizadores bimetálicos después de la segunda impregnación. Utilizando como base el catalizador Mo5 se impregnó con la cantidad necesaria de solución precursora del V₂O₅ para prepararlo por precipitación incipiente, obteniendo un contenido en peso de óxido de vanadio de 6.5 % después de la calcinación.

3.1.2.- Reducción a Temperatura Programada

Uno de los conceptos clave para los catalizadores de óxidos soportados, es el contenido de una monocapa, definida como la cantidad máxima de la fase óxido metálico que permanece amorfa o en forma bidimensional en el soporte en condiciones oxidantes, sin que se segregue del soporte formando agregados tridimensionales en los que no toda la fase del óxido está expuesta. La interacción entre soporte y el óxido metálico condiciona la formación de estructuras y especies superficiales y es de suma importancia saber cuáles de ellas se forman después de la preparación del catalizador.

Las especies de óxidos metálicos se enlazan directamente a la superficie del soporte mediante puentes de oxígeno a partir de reacciones ácido-base de los óxidos metálicos con los grupos hidroxilo superficiales del soporte. En el caso del óxido de molibdeno soportado en alúmina, estudios de caracterización (Hu y col., 1995) sugieren una estructura tetraédrica aislada cuando los contenidos de MoO₃ son bajos. A altos contenidos, se forman especies polimolibdato de coordinación octaédrica junto con especies aisladas tetraédricas; además, a contenidos superiores a la monocapa se forman agregados tridimensionales de MoO₃.

Con los termogramas de TPR obtenidos de los catalizadores de Mo se puede corroborar de manera cualitativa, las especies formadas a partir de las áreas principales de reducción. Sus termogramas (Figura 3.2) muestran tres zonas características: la primera entre 200°C y 350°C que corresponde a la primera etapa de reducción del molibdeno octaédrico $\text{Mo}_{\text{oh}}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}_{\text{oh}}^{\text{IV}}$. Como es de esperarse, la presencia de este tipo de especies aumenta a medida que aumenta la carga de Mo en el catalizador. Después sigue una región intermedia en aproximadamente 350°C-500°C asociada a la reducción de especies poliméricas y segregadas, la cual se observa ligeramente en el catalizador Mo25, donde se tiene un exceso en la superficie del soporte y por ende la formación de especies poliméricas. Que no se aprecie en los demás catalizadores (con menor contenido de Mo) es indicio de que no se alcanzó el valor de la primera monocapa y que se encuentra el material bien disperso en el soporte. Finalmente en un intervalo de 500°C-800°C se producen dos

reducciones, la primera por la reducción de molibdeno octaédrico $Mo_{oh}^{IV} \rightarrow Mo^0$ y la segunda por la reducción de molibdeno tetraédrico $Mo_{th}^{VI} \rightarrow Mo_{th}^{IV}$ (Cedeño, 1999). Pero no se distinguen en los termogramas debido a su traslape, a excepción de MoTS. Dado que las temperaturas de reducción son más bajas que las reportadas, se puede inferir que no es tan fuerte la interacción de las especies con el soporte.

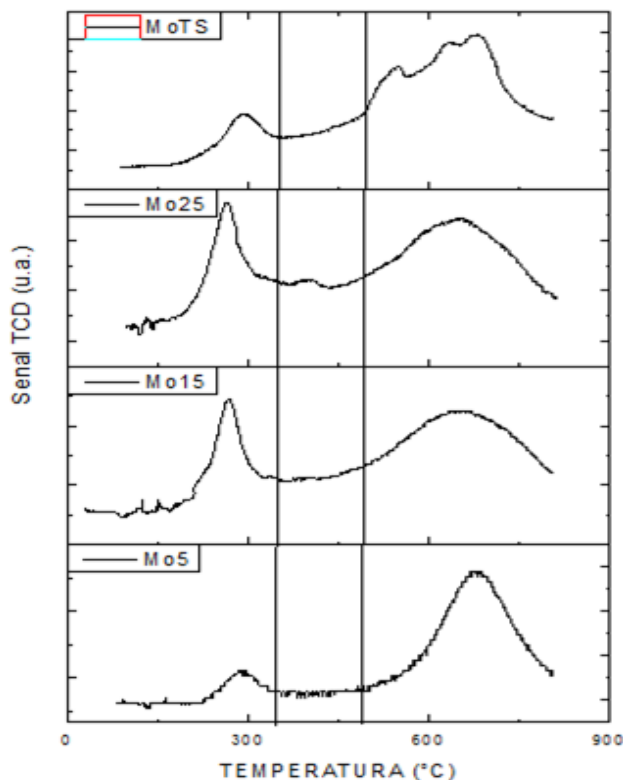


Figura 3.2 Termogramas de los catalizadores Mo5, Mo15, Mo25 y MoTS

Por otro lado, para los catalizadores de V se sabe (Weckhuysen y col., 2003) que a contenidos bajos, los óxidos están constituidos por unidades aisladas de VO_4 formadas por un enlace mono-oxo ($V=O$) y tres enlaces puente ($V-O-Soporte$); al aumentar el contenido de V, aumenta el número de cadenas diméricas y poliméricas. Si aumenta más el contenido, una fracción pequeña presenta una coordinación octaédrica (VO_6). Finalmente a contenidos muy altos, cuando se supera el valor de la primera monocapa se presentan agregados tridimensionales de V_2O_5 . La Figura 3.3 muestra los termogramas de los catalizadores que contienen vanadio, en primera instancia el catalizador V100, por sólo tener V muestra un pico

característico en el intervalo de 200°C-350°C. Dado el bajo porcentaje de óxido, se asume que sólo se constituye por unidades aisladas. Para los catalizadores mixtos se observan también tres zonas importantes; pero ahora por la presencia de V se modifican los picos característicos del Mo. Utilizando como referencia el catalizador V100, en el catalizador Mo5V, el primer pico de reducción del Mo queda traslapado con el pico del V, donde también es clara la disminución de la cantidad de especies de Mo_{oh}^{IV} y Mo_{th} con respecto al catalizador Mo5. Como se observa en el termograma, la mayor parte de las especies del catalizador Mo5VTS se encuentran formando una red polimérica, pues el pico comprendido entre 350°C y 500°C es muy pronunciado y a su vez se tiene poca cantidad de especies monoméricas, lo cual deja ver la influencia del método de preparación.

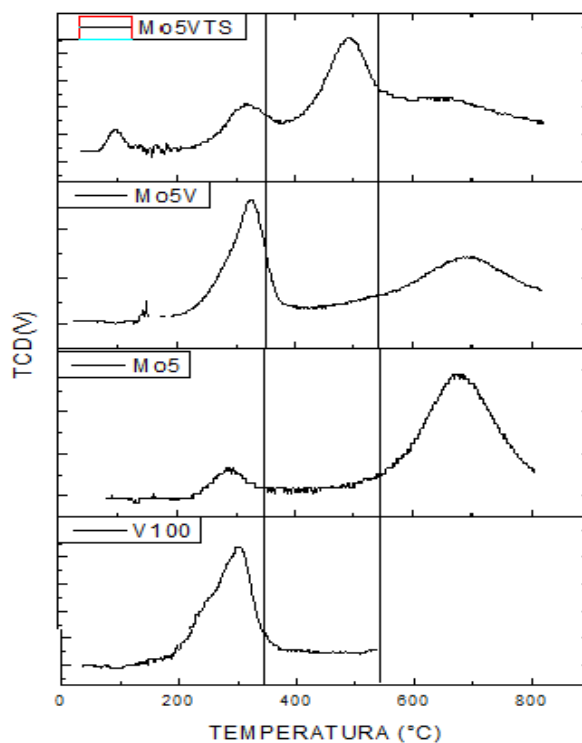


Figura 3.3 Termogramas de los catalizadores V100, Mo5, Mo5V y Mo5VTS

3.1.3.- Difracción de Rayos X (XRD)

Con la finalidad de detectar de manera cualitativa la presencia de especies cristalinas en los catalizadores, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Cabe señalar que aparecen picos característicos de los compuestos con estructura cristalina con un tamaño de más de 40 Å; especies amorfas o con menor tamaño no aparecerán, lo cual es indicio de la buena dispersión sobre el soporte.

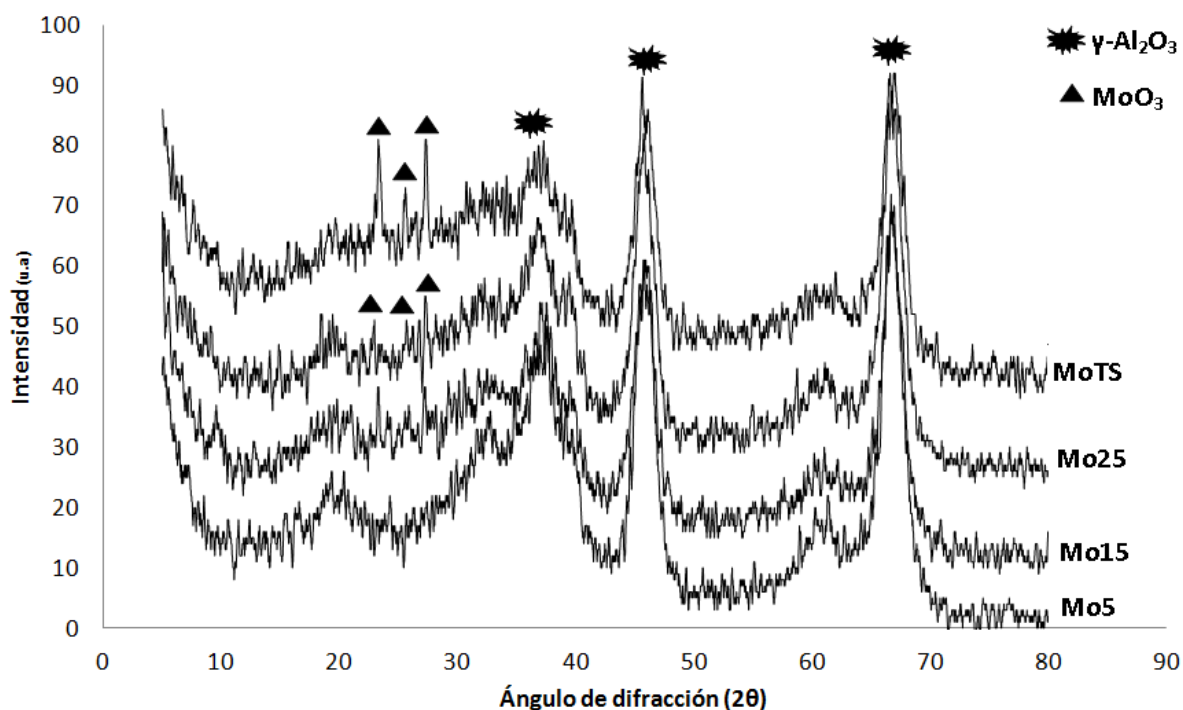


Figura 3.4 Difractograma de Rayos X para los catalizadores con Mo, calcinados

En los difractogramas de los catalizadores a base de Mo, se pueden observar (Figura 3.4) los picos de difracción bien definidos en $2\theta = 67^\circ$ y 46° , y con una banda poco definida en 37.6° correspondientes a la alúmina en fase cristalina gama, quien permanece casi invariable a las diferentes cargas de Mo. Para los cristales de MoO₃, los picos características se localizan en $2\theta = 27^\circ$, 23.5° y 26° , los cuales aumentan de intensidad a medida que aumenta la carga de Mo, siendo claramente apreciables en el catalizador Mo25.

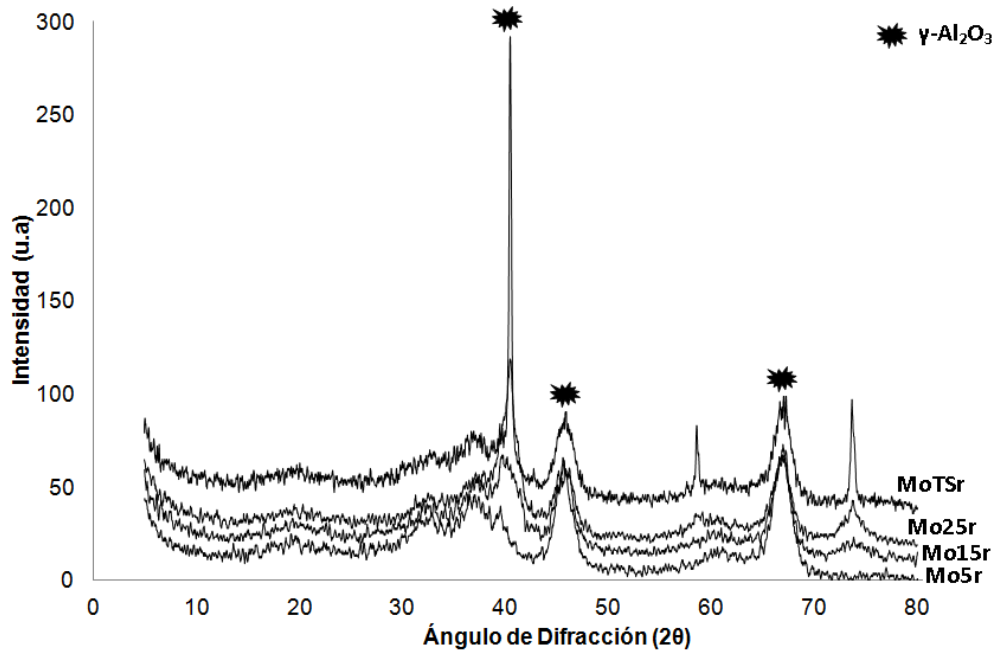


Figura 3.5 Difractograma de Rayos X para los catalizadores con Mo, reducidos.

En los difractogramas para los catalizadores reducidos (Figura 3.5) sólo se observa las bandas características de la alúmina en fase gama, lo cual sugiere que a pasar de la alta temperatura de reducción, el soporte mantuvo su fase cristalina, pero no se distingue la presencia de otras especies.

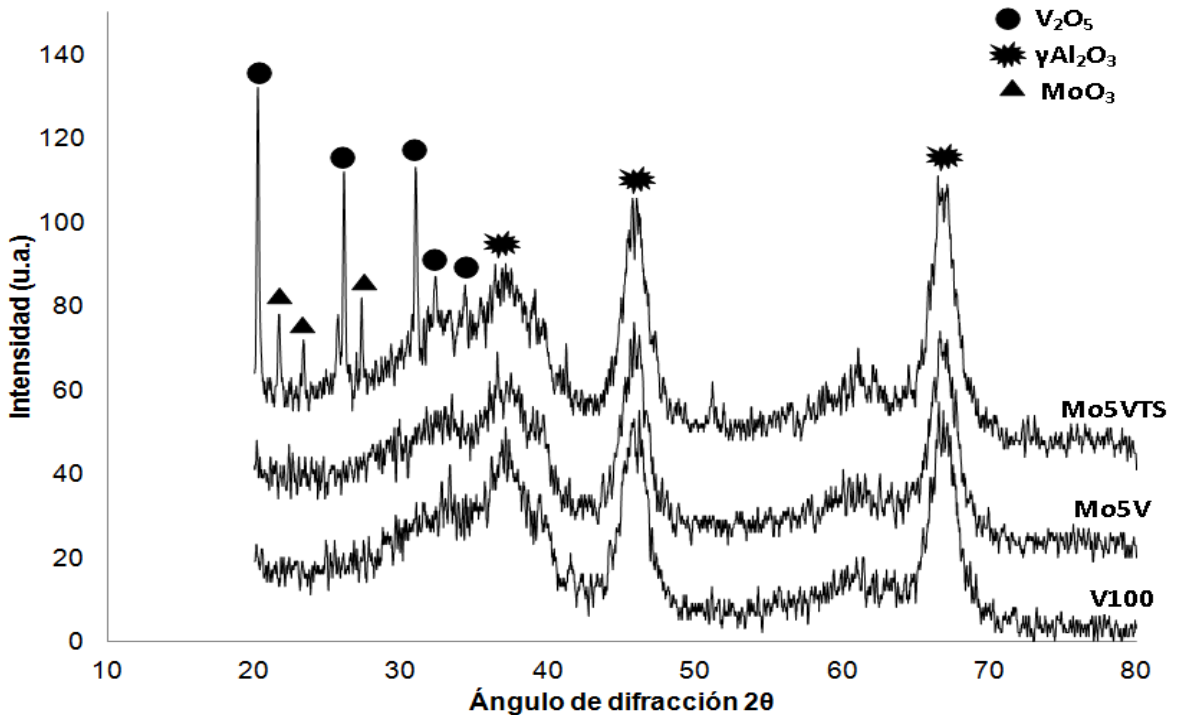


Figura 3.6 Difractograma de rayos X para catalizadores bimetalicos

Para el catalizador bimetálico soportado (Mo5V), el difractograma de la Figura 3.6 no presenta los picos característicos de los cristales de V y Mo, por lo que se asume que no hay agregados cristalinos de los óxidos o son de menor tamaño de los que admite la técnica. Solamente el catalizador MoVTS muestra los picos característicos de los óxidos de ambos metales, lo cual se debe al método de preparación, pues se partió de óxidos metálicos cristalinos. Para el óxido de Vanadio (V₂O₅) sus picos característicos se encuentran en $2\theta = 20^\circ, 26^\circ, 31^\circ, 32^\circ$ y 34° como muestra el difractograma. Los picos características de MoO₃ se localizan en $2\theta = 27^\circ, 23.5^\circ$ y 26° . Por lo que éstos resultados, de acuerdo a los de SEM-EDX, muestran una buena distribución de especies superficiales para los catalizadores preparados por impregnación y no así para los preparados por dispersión térmica, lo cual da sentido a la importancia del método de preparación.

3.2 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN ODS

El estudio de la reactividad de los alquildibenzotiofenos en ODS usando hidroperóxido de cumeno consistió en las pruebas de actividad en un reactor por lotes, donde se probaron los catalizadores mono y bimetálicos tanto calcinados como reducidos. En el reactor continuo sólo se probó el catalizador bimetálico. Los términos utilizados como referencia para el análisis de resultados son la conversión de dibenzotiofenos (DBT's) y la producción de sulfona. La conversión se refiere a la desaparición del compuesto organoazufrado a medida que avanza la reacción y la producción sulfona está definida como la relación entre el producto y su reactivo precursor.

3.2.1 Reactor por Lotes

3.2.1.1 Catalizadores de MoO₃/Al₂O₃

De acuerdo con los análisis de los picos de los reactivos y los productos en la cromatografía de gases (ver Apéndice E) se puede dar seguimiento a la reacción. Se considera que la oxidación de los azufrados es una reacción consecutiva, por ejemplo: DBT → DBT sulfóxido → DBT sulfona. Bajo las condiciones de análisis de la muestra no fueron detectados los correspondientes sulfóxidos. Diversos estudios (Wang y col. 2009) marcan que la etapa controlante es la formación del sulfóxido; pues su oxidación es muy rápida, razón por la cual no es detectado a las condiciones de análisis en la cromatografía de gases.

Analizando los resultados de actividad, para todos los catalizadores se observa una curva de conversión muy similar; descrita como ejemplo, en la Figura 3.7, para los catalizadores Mo5 y Mo5r, a lo largo de los 120 minutos de reacción. Es evidente que la conversión de los reactivos se lleva a cabo durante los primeros minutos de forma muy rápida para después cambiar muy poco, alcanzando casi un valor de conversión estable.

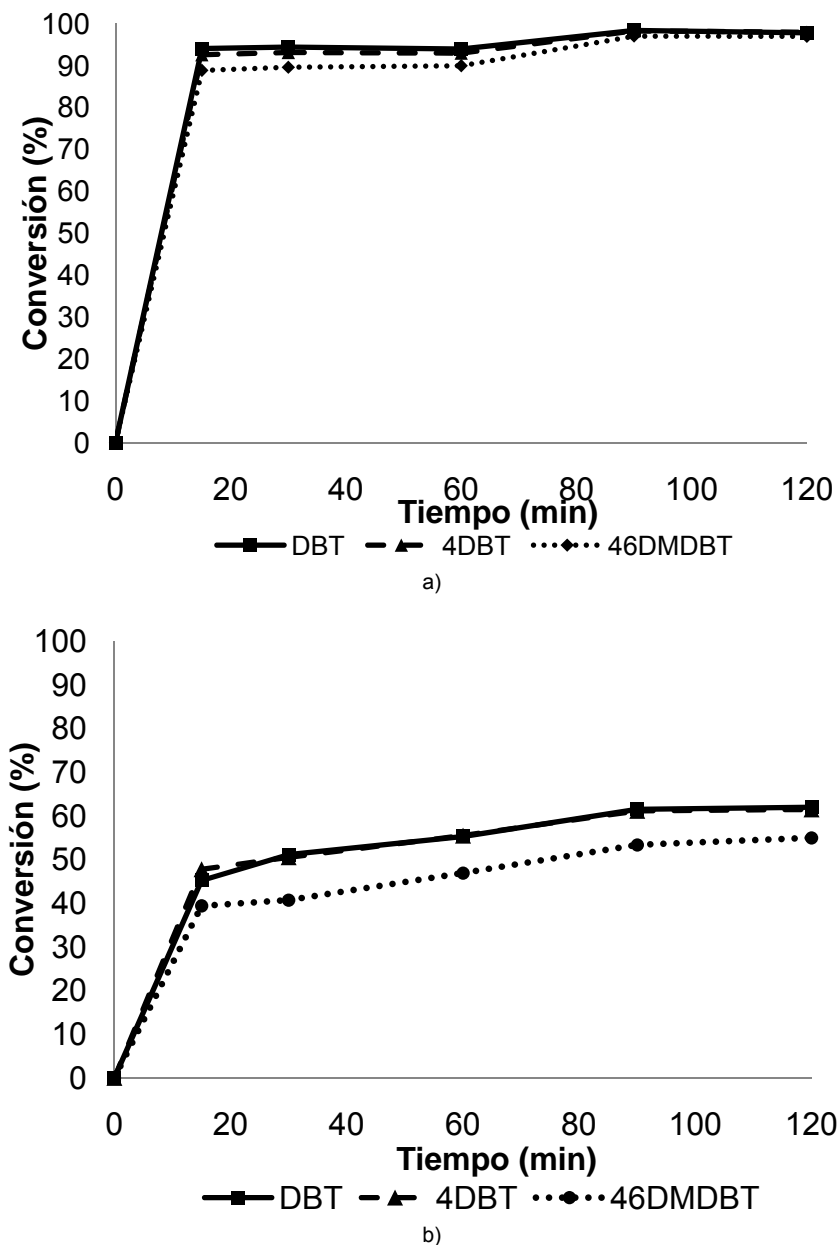


Figura 3.7 Conversión de DBT's en presencia del catalizador a) Mo5 y b) Mo5r

Con la forma de las curvas de conversión, es evidente que la reacción de oxidación ocurre en los primeros minutos, la reacción se detiene o sólo hay cambios de conversión pequeños. Hay varios factores que pueden influir para que se presente éste fenómeno, uno de ellos es el decaimiento de la actividad del catalizador y/o efecto del oxidante. Se sabe que las principales razones del decaimiento de la actividad de los catalizadores a base de Mo son: la lixiviación del mismo, comprobado con el cambio de coloración de la mezcla reaccionante y la fuerte

adsorción de las sulfonas a la superficie del catalizador (Chica y col. 2006). Lo anterior impide que las moléculas azufradas lleguen a la superficie del catalizador. Por lo tanto, una posible razón para que no continúe la reacción es la pérdida de actividad de los catalizadores.

También es notoria la diferencia existente entre la conversión alcanzada para un catalizador oxidado (>90%), en comparación con el reducido (~60%), lo cual es lógico pues cambian las especies presentes después del proceso de reducción.

Un aspecto sobresaliente es, que si bien sigue siendo más difícil oxidar a los dibenzotiofenos sustituidos debido al impedimento estérico, los resultados muestran una conversión muy similar para los tres, por lo que probablemente el uso del hidroperóxido de cumeno como agente oxidante ayude a restringir tal efecto y oxidar al átomo de azufre con mayor facilidad. También otro aspecto importante es la naturaleza del soporte, resultados de Jeong y col. (2008) muestran que un soporte como la alúmina con gran área superficial ácida favorece la oxidación a sulfonas.

Tabla 3.3 Conversión final para cada organoazufrado en presencia de los catalizadores con Mo

MoO ₃ (%)	CALCINADOS			REDUCIDOS		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
0	75	75	72	---	---	---
5	98	91	87	62	62	55
15	75	77	70	52	55	48
25	67	68	62	59	62	56
TS	64	66	59	61	59	52

Considerando el porcentaje de MoO₃, la Tabla 3.3 muestra los resultados obtenidos para los demás catalizadores, la mayor oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos se da con 5% de MoO₃, con valores mayores a un 85% de conversión, y la tendencia marca que cuando aumenta el contenido de MoO₃ disminuye la conversión, para los catalizadores calcinados. Lo anterior debe compararse con el estudio de caracterización discutido anteriormente, la presencia especies a diferentes contenidos de Mo (Mo_{th}^{VI}, Mo_{oh}^{IV}, Mo_{oh}^{VI} y especies

poliméricas) pueden influir en el resultado de la actividad catalítica; así como la dispersión de las especies en la superficie del soporte, ya que entre más disperso se encuentre mayor área de contacto se tiene para la reacción. También, otro aspecto es el hecho de alcanzar aparentemente el valor de la monocapa y la formación de agregados, claramente reflejado en la reactividad con el catalizador Mo25.

Estudios de Wang y col., (2003) confirman que la estructura de un catalizador de MoO₃ soportado en alúmina, el Mo interactúa con la alúmina de manera que el enlace Mo-O se polariza, el cual en la reacción de ODS, se coordina con el oxígeno del hidroperóxido para dar paso a la formación del sulfóxido. Los autores atribuyen que la actividad de los catalizadores de MoO₃ soportados en alúmina es influenciada por el contenido del óxido; a altos contenidos, la interacción del Mo con la alúmina es menor, disminuyendo la polaridad del enlace Mo-O, por tanto impidiendo la coordinación con el oxidante; lo anterior es resultado de la baja dispersión del Mo sobre el soporte. Esto coincide con los resultados obtenidos (Figura 3.8), con bajos contenidos de Mo se favorece la reacción de oxidación.

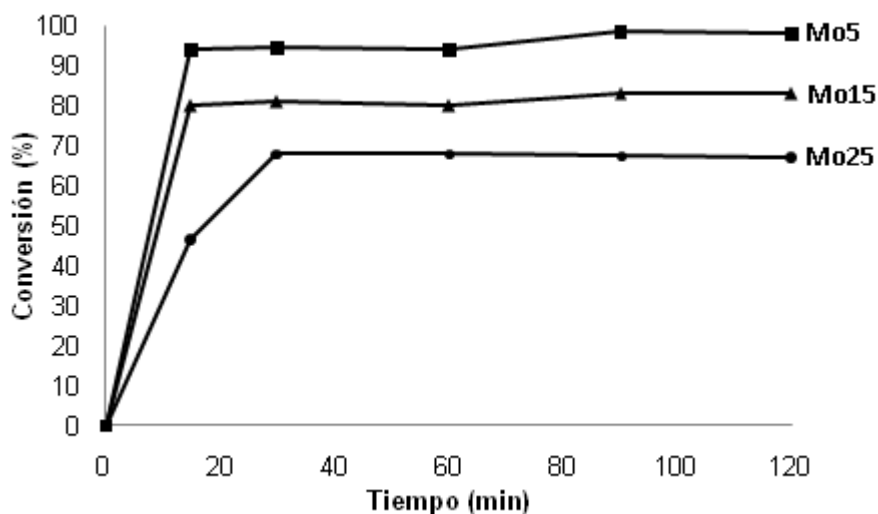


Figura 3.8 Conversión de DBT con diferentes catalizadores de Mo

La alúmina es un material cristalino y poroso, y en este caso es el soporte, también presenta actividad para ODS (Tabla 3.3). Éste valor está asociado a la naturaleza

de sus sitios ácidos, por lo que no debe considerarse un material inerte en la oxidación.

Lo anterior se analiza conjuntamente con otro aspecto importante: el método de preparación, pues se tiene un catalizador preparado por dispersión térmica con un contenido de 15% de MoO₃, el cual presenta menor actividad con respecto a su similar preparado con el método de impregnación (ver Figura 3.8 y Tabla 3.3); donde afecta posiblemente una mala distribución de las partículas en el soporte al momento de la calcinación, lo que llevó a aglomeración de material. Sin embargo para los catalizadores reducidos, con el mismo contenido de Mo, se observa que el catalizador MoTSr es más activo que Mo15r. Obteniéndose una actividad similar entre el catalizador MoTSr y Mo5r. Lo cual es más difícil de explicar, debido a las diferentes modificaciones superficiales y químicas después de la reducción, de las especies activas.

3.2.1.2 Catalizadores de V-Mo/Al₂O₃

Al incorporar el Vanadio se esperaría un incremento importante en la actividad catalítica debido a que las especies de V también son activas en ODS, lo cual se podría obtener un efecto sinérgico o promotor entre ambas especies. La Figura 3.9 muestra el gráfico de conversión contra tiempo obtenido para los catalizadores

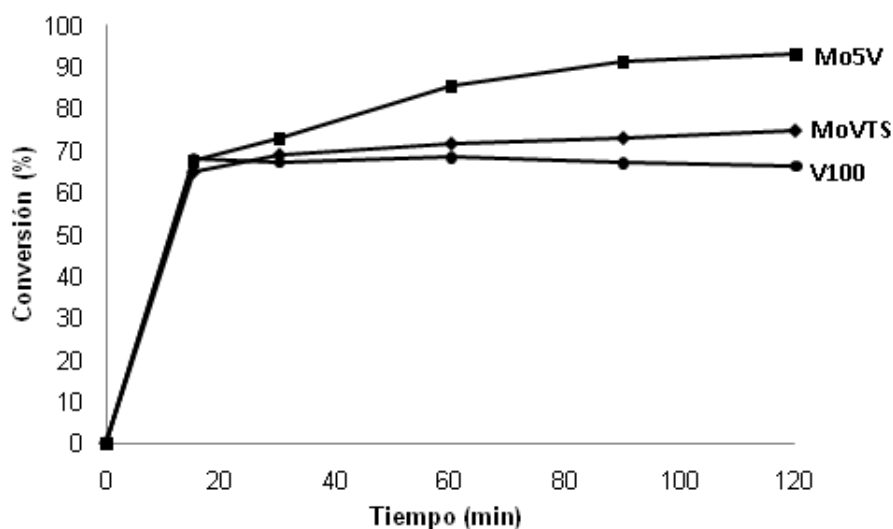


Figura 3.9 Conversión de DBT en presencia de catalizadores con Mo y V

bimetálicos, donde se puede observar que es similar el resultado alcanzado con respecto a los catalizadores con Mo.

En los primeros minutos se da una mayor rapidez de reacción y conforme avanza en el tiempo se observa un cambio gradual (en comparación con el Mo5) hasta llegar a un valor mayor del 90% de conversión. Esto último es importante, pues a lo largo del tiempo de reacción se observa conversión de azufrados, con el cual la adición de V al catalizador puede ayudar a que no termine la reacción en los primeros minutos.

El catalizador que alcanzó mejores resultados es el Mo5V en comparación con el catalizador preparado por dispersión térmica, pero fue menor su desempeño con respecto al catalizador Mo5 (ver Tabla 3.4). Al parecer no se obtuvo una mejora en el desempeño del catalizador bimetalico sobre el catalizador monometálico de Mo. Otro aspecto relevante es que con H₂O₂ o hidroperóxido de tert butilo, la actividad de los catalizadores de V es mayor que la de los de Mo (Cedeño y col. 2005-2010), mientras que en éste caso con HPC, se obtiene una menor actividad del V100 respecto a los catalizadores de Mo.

Tabla 3.4 Conversión final para cada organoazufrado con catalizadores de Mo y V

	CALCINADOS			REDUCIDOS		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
V100	67	68	68	57	60	57
Mo5	98	91	87	62	62	55
Mo5V	93	94	91	58	60	58
Mo5VTS	72	74	72	52	54	48

3.2.1.3 Producción de Sulfonas

Las sulfonas son el producto final de la oxidación de los compuestos azufrados en presencia de un oxidante, en este caso hidroperóxido de cumeno; un perfil típico del incremento de su concentración en la mezcla reactiva se muestra en la Figura 3.10.

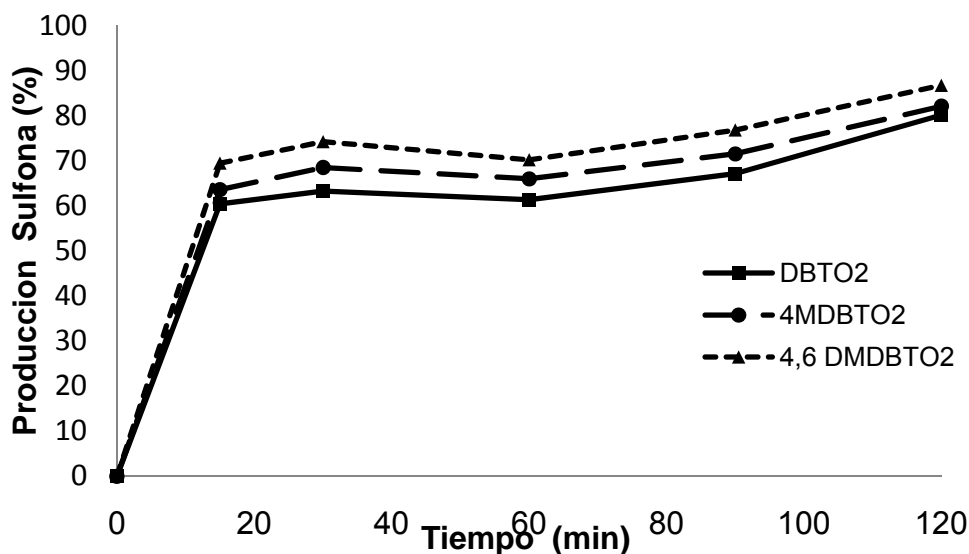


Figura 3.10 Perfil de la producción de sulfona en presencia del catalizador Mo5

El porcentaje de producción de sulfona para los catalizadores con Mo y Mo-V se muestra en la Tabla 3.5 y Tabla 3.6 respectivamente; el cual alcanza un valor máximo para el Mo5. Para los demás catalizadores, los resultados siguen la misma tendencia descrita en la conversión, el porcentaje obtenido de sulfonas es muy similar para los tres compuestos azufrados, aunque el 4,6-DMDBT tiene una mayor reactividad para todos los casos; lo cual puede explicarse con la alta densidad del átomo de azufre que incrementa su actividad en la oxidación (Figura 3.11 y Figura 3.12).

Tabla 3.5 Porcentaje de producción de sulfonas con catalizadores de MoO₃

% MoO ₃	CALCINADOS			REDUCIDOS		
	DBTO ₂	4-MDBTO ₂	4,6-DMDBTO ₂	DBTO ₂	4-MDBTO ₂	4,6-DMDBTO ₂
0	44	48	47			
5	81	82	86	30	31	30
15	68	68	70	34	34	35
25	52	53	54	39	39	39
TS	54	58	58	30	32	32

Tabla 3.6 Porcentaje de producción de sulfonas con catalizadores de Mo-V

	CALCINADOS			REDUCIDOS		
	DBTO ₂	4-MDBTO ₂	4,6-DMDBTO ₂	DBTO ₂	4-MDBTO ₂	4,6-DMDBTO ₂
V100	53	52	42	30	28	30
Mo5	81	82	86	30	31	30
Mo5V	73	71	69	28	31	28
Mo5VTS	44	46	43	32	33	29

El impedimento estérico para los compuestos con la presencia de grupos metilo, parece no tener influencia de acuerdo con los resultados mostrados, la actividad del 4-MDBT y 4,6-DMDBT es muy similar o mayor que el DBT, la acción conjunta del catalizador con el hidroperóxido de cumeno puede ser la principal causa de que ocurra lo anterior.

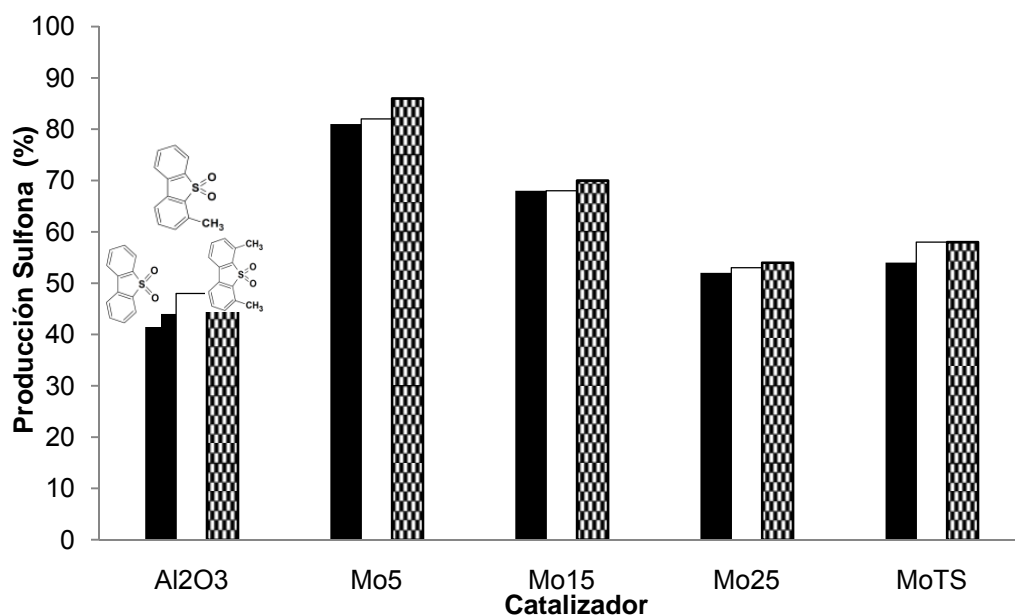


Figura 3.11 Porcentaje de producción de sulfona con catalizadores de Mo (■) DBTO₂, (□)4-MDBTO₂, (▣)4,6-DMDBTO₂

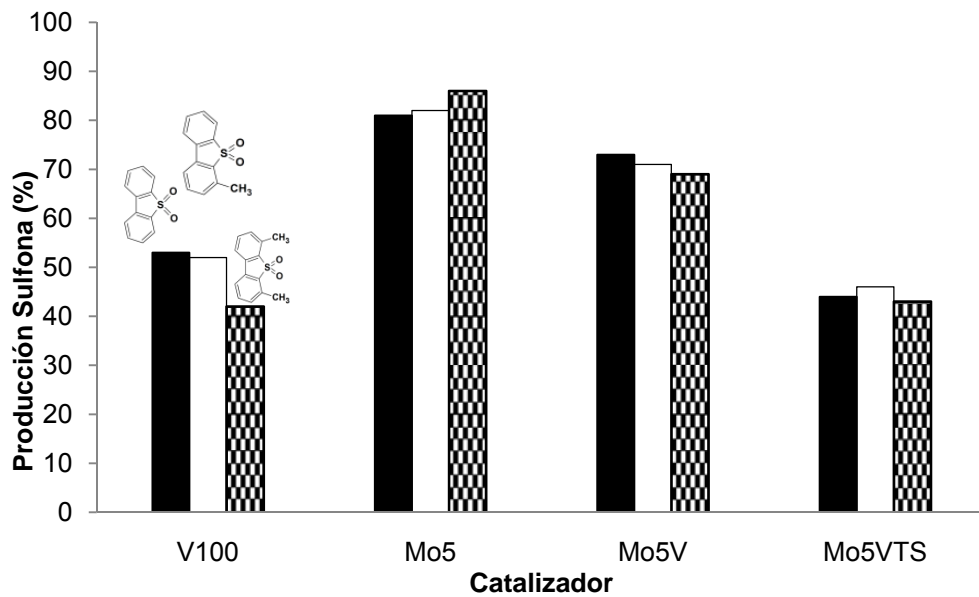


Figura 3.12 Comparación del porcentaje de producción de sulfona para los catalizadores de Mo-V (■) DBTO₂, (□)4-MDBTO₂, (▣)4,6-DMDBTO₂

3.2.1.4 Efecto del Agente Oxidante

El agente oxidante fue seguido en la reacción por medio de la titulación indirecta con la Sal de Mohr, agregada en exceso a la alícuota tomada (Ver Apéndice A). Según Chang y col., (2009) la reacción llevada a cabo en la oxidación de los azufrados se describe en la Figura 3.13, dando como productos su respectiva sulfona y 2-fenil, 2-metil-propanol.

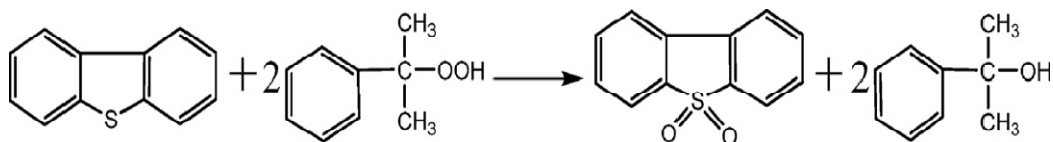


Figura 3.13 Oxidación de DBT con Hidroperóxido de cumeno

La descomposición del hidroperóxido de cumeno en casi todos los casos (excepto en Mo5V) sigue una curva muy similar, al principio se observa una disminución en la concentración debido a que es muy rápida la reacción y posteriormente ya no se observan cambios, lo cual concuerda con las curvas de producción de sulfonas presentados. La Figura 3.14 muestra el seguimiento para diversos catalizadores.

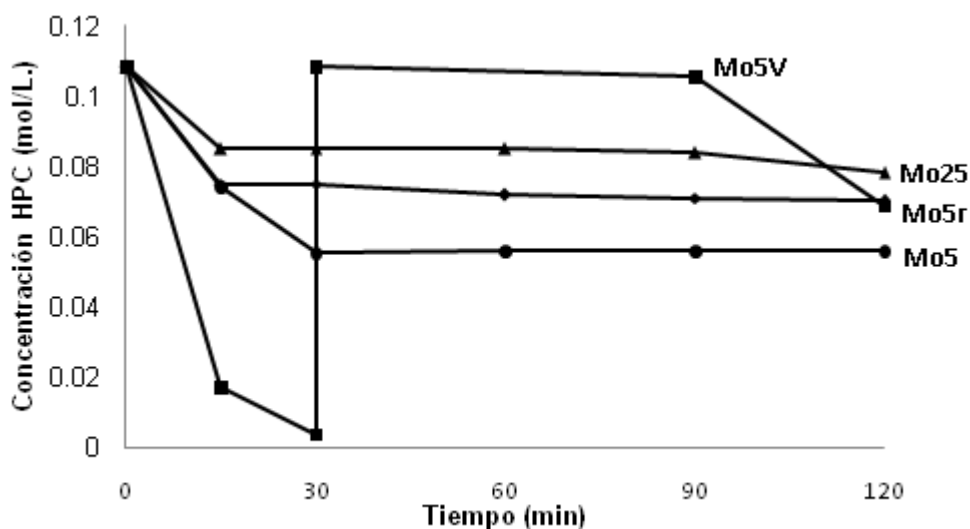


Figura 3.14 Descomposición del HPC con diversos catalizadores

Es de resaltar el comportamiento del oxidante en los últimos minutos de reacción, se observa un casi nulo cambio de su concentración en el reactor, y aunque sigue existiendo en exceso, la reacción termina desde los primeros minutos.

Uno de los factores, como se observa en los perfiles de descomposición del oxidante, es la naturaleza del catalizador de Mo, presentando mayor producción de sulfona el que descompone más al oxidante. Lo anterior coincide con un factor importante en la ODS con catalizadores de Mo: la coordinación del hidroperóxido con el enlace Mo-O es determinado por el contenido y dispersión de las especies sobre la superficie del soporte. Pero otro factor es la naturaleza del hidroperóxido de cumeno, en el cual el grupo alquil tiene un fuerte efecto en su reactividad; pues afecta la densidad electrónica del enlace O-O, ya que mientras más baja, mayor es la reactividad del oxidante (Zhou y col. 2009).

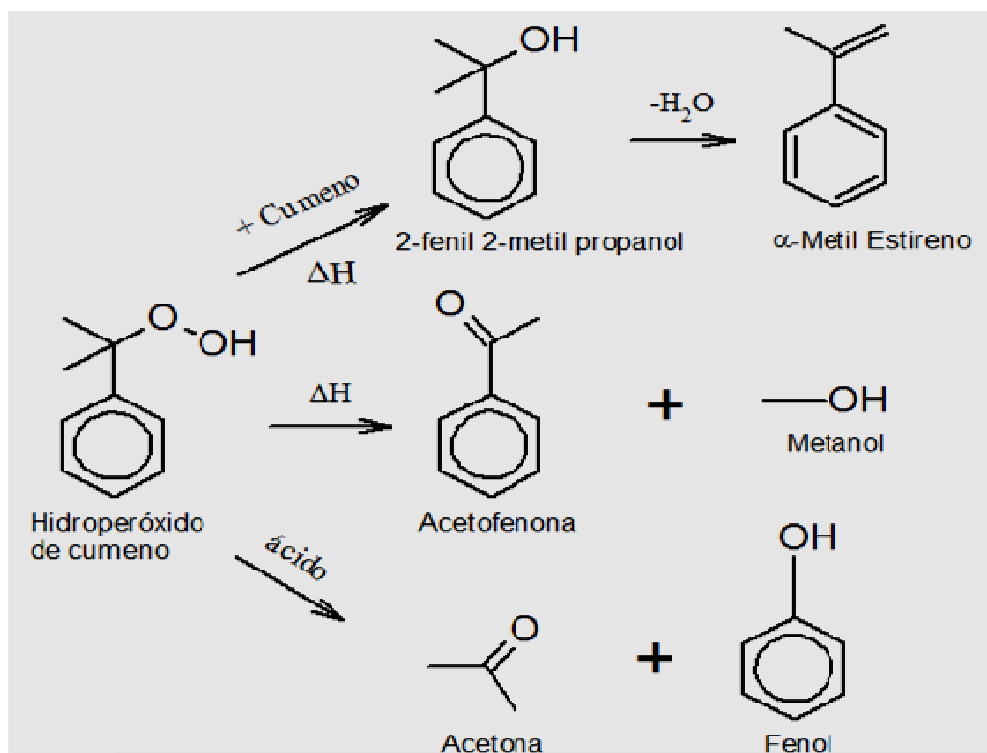


Figura 3.15 Reacciones de descomposición del HPC Levin y col. (2006)

Es necesario recalcar la descomposición está relacionada con la producción de sulfonas, pero no todo el oxidante da paso hacia las sulfonas, es posible su descomposición en otros compuestos (Figura 3.15) sin que los átomos de oxígeno

sean utilizados; razón por la cual es necesario agregar más de la cantidad estequiométrica. Más aún, para el caso del catalizador Mo5V, fue necesario agregar 1 mL. de HPC adicional, como se nota en la Figura 3.14, la descomposición fue casi total en una primera adición, esto se puede atribuir a la presencia del Vanadio. Pero a pesar de la descomposición, no se obtuvo una diferencia significativa en el porcentaje de producción sulfonas.

La figura 3.15 muestra las 3 posibles reacciones de descomposición para el HPC según Levin y col. (2006); la ruta para dar 2-fenil 2-metil propanol es la ruta de interés para la oxidación de los azufrados.

Uno de los aspectos importantes es la relación Oxidante/Azufre (O/S), porque de acuerdo con el esquema de reacción, se necesitan 2 mol de HPC por cada mol de azufre (O/S = 2), pero para asegurar la total oxidación y teniendo en cuenta la descomposición, se agrega el hidroperóxido de cumeno en proporción mayor. Para el presente trabajo se usa una relación O/S=7.3 (Ver Apéndice A).

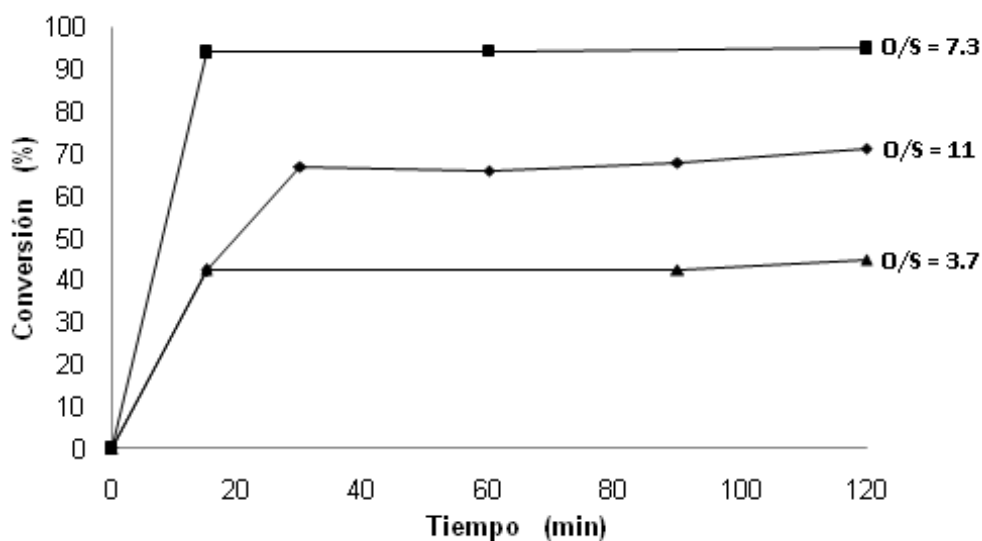


Figura 3.16 Conversión de DBT con diferentes relaciones O/S con el catalizador Mo5.

Se hicieron pruebas con la relación O/S aumentada y disminuida en un 50% (respecto a 7.3) para estudiar el posible efecto en la ODS. En la Figura 3.16 puede notarse el efecto de la cantidad de oxidante agregado al principio de la reacción. Al

modificar la relación O/S, en ambos casos la conversión cae notoriamente, con el cual, aproximadamente cuatro veces la cantidad estequiométrica es la relación que dio los mejores resultados.

3.2.2 Reactor Continuo

Se utilizó el catalizador Mo5V para hacer las pruebas en el reactor continuo y en una primera etapa se seleccionaron las mejores condiciones de operación para alcanzar el estado estacionario y la mayor actividad en ODS. Las variables que se ajustaron fueron: flujo de alimentación, cantidad de catalizador y la cantidad de agente oxidante. Lo anterior con la finalidad de observar la conversión del dibenzotiofeno a flujo continuo.

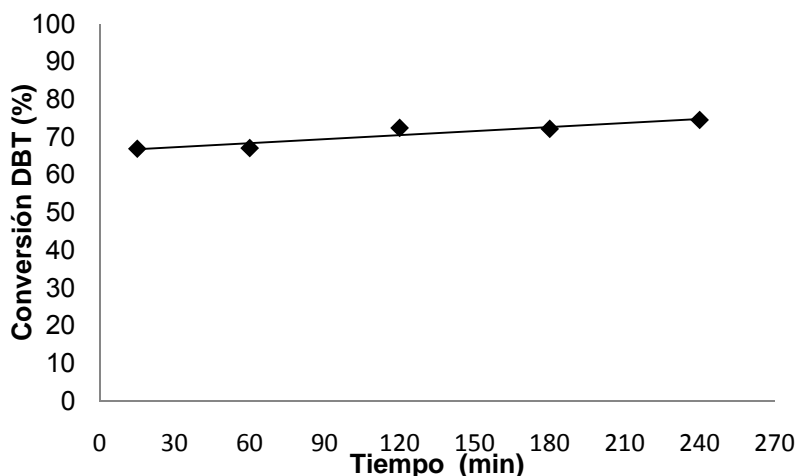


Figura 3.17 Conversión de DBT en el reactor continuo

Las condiciones de operación (1.8 mL/min) permiten el mayor tiempo de residencia en el reactor. Los resultados (Figura 3.17) muestran los mejores valores obtenidos, el DBT alcanza rápidamente 70% de conversión y se mantiene a lo largo de las 4 horas, lo cual da sentido a que la actividad del catalizador no decae en éste tiempo de reacción. Esto último se atribuye a la presencia del V, ya que aunque no favorece la producción de sulfonas (visto en el reactor por lotes), ayuda a la estabilidad del catalizador.

CONCLUSIONES

El estudio de catalizadores de Mo y Mo-V soportados en alúmina permite concluir que son activos en la reacción de ODS con la presencia de hidroperóxido de cumeno como oxidante.

El hidroperóxido de cumeno es un oxidante que favorece alta actividad catalítica en ODS, la relación O/S de aproximadamente 4 veces la estequiométrica fue la que dio mejores resultados, permitiendo reconocer que la actividad en el sistema catalítico disminuye notablemente al cambiar la proporción O/S.

En todos los sistemas catalíticos estudiados, el impedimento estérico de los grupos metilo en las moléculas no es un factor determinante en la reacción de ODS, pues queda demostrado con su reactividad: DBT~ 4-MDBT~ 4,6-DMDBT.

La actividad de los catalizadores en ODS es determinada tanto por método de preparación como por la naturaleza de las especies: el método de impregnación favorece la dispersión en el soporte de las especies para tener mayor área de contacto, además favorece la interacción entre las especies del catalizador con el agente oxidante; contrario a lo que sucede con el método de dispersión térmica, pues se tiene aglomeración de material. Además especies superficiales oxidadas son catalíticamente más activas comparadas con las especies reducidas

La reactividad de los azufrados es determinada por las especies superficiales presentes en los catalizadores de Mo. Estas dependen del contenido depositado de MoO₃, a contenidos bajos (5% y 15%) se presentan unidades aisladas y bien dispersas, pero a contenidos altos (25%) se presenta agregación de material. Se

deduce que las unidades bien dispersas son las responsables de la alta actividad catalítica que muestran los catalizadores con Mo, contrario a lo que sucede cuando se tienen agregados.

Para el sistema con el catalizador bimetálico no se observa un fenómeno sinérgico al tener dos óxidos metálicos soportados; no se muestra una interacción entre los óxidos de Mo y V para que aumente la actividad. Las especies de cada metal son activas por separado, pero en forma conjunta no favorecen la reactividad de los azufrados.

Por lo tanto, los catalizadores de Mo y Mo-V en presencia de hidroperóxido de cumeno presentan alta actividad para la reacción de ODS, por lo que pueden ser considerados una opción para la desulfuración de combustibles.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anisimov A., Tarakanova A, (2009). "Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Raw Materials". *Russ J. Gen. Chem.* 79:1264-1273.

Babich, I.V., Moulijn, J.A. (2003). "Science and Technology of Novel Process for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: A Review". *Fuel* 82:607-631.

Becerra Hernández, José S. (2006), Tesis maestría en Ing. Química: "Estudio Catalítico del Sistema V y Mo soportado en Alúmina para la desulfuración oxidativa de compuestos organoazufrados del diesel". Facultad de Química, UNAM. México D.F.

Campos Martin, J.M., Capel Sánchez M.C., Pérez Presas P., Fierro J.L.G., (2010) "Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels", *Journal Chemical Technol. Biotechnol.*; 85: 879-890

Cedeño Caero Luis., Tesis (1999) Tesis doctoral, "Estudio de óxidos mixtos alúmina-titania como soportes para catalizadores de HDS". Facultad de Química, UNAM. México, D.F.

Cedeño C. L., Gómez B. H., Fraustro C. A., Guerra. G. H., Cuevas G. R., (2008), "Oxidative Desulfurization of Synthetic Diesel Using Supported Catalysis Part III. Support Effect on Vanadium-Based Catalysts". *Catalysis Today*, 133:244-254.

Chang Jie, Wang A., Liu J., Li X., Hu Y., (2010) "Oxidation of dibenzothiophene with cumene hidroperoxide on MoO₃/SiO₂ modified with alkaline earth metals", *Catalysis Today*,;149:122-126.

Chica , A., Corna A. , Domine M. E., (2006). “Catalytic Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel on a Continuous Fixed-Bed Reactor”. *Journal of Catalysis*, 242:299-308.

Dhir, S., Uppaluri R., Purkait M. K. (2009), “Oxidative desulfurization: Kinetic modeling”, *Journal of Hazardous Materials*; 161: 1360-1368.

García- Gutiérrez, J., A. Fuentes G., Hernández-Terán M., Ponciano García, Murrieta Guevara F., Jiménez-Cruz F. (2008). “Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity”, *Applied Catalysis A: General*; 334: 366-373.

Gómez B. H. Cedeño C. L., (2005). “Solvent Effect on During Oxidation-Extraction. Desulfurization Process of Aromatic Sulfur Compounds from Fuels”. *Journal of Chemical Reactor Engineering*. Vol. 3 A28.

Gonzalez-García, O., Cedeño Caero L., (2009), “V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel, *Catal. Today*;148:42-48

Gonzalez-García, O., Cedeño Caero L., (2010), “V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel. Part II. Catalytic performance and stability after redox cycles”. *Catalysis Today*, 150:237-243.

Hernández Rojas, G. Santana-Ángel, V. A. Suarez-Toriello, J. A. de los Reyes, L. F. Ramírez-Verduzco, E. Torres-García (2005), “Oxidación del Dibenzotiofeno en

Catalizadores Heterogéneos WO_x/ZrO₂. Efectos de Parámetros de Reacción”. Memorias del XXVI Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en la Ingeniería Química, Clave CAT 11, Acapulco, Gro., México

Hu H., Bare S. R., Wachs I. E., (1995), "Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysis: Characterization by Raman and Mo L₃-Edge XANES" *J. Phys. Chem.* 99:10897-10910.

Ibarra T. Leticia E, Osnaya G. Silvia G., (2009), "El Diesel para Autotransporte en México. Situación Actual y Prospectiva", *El Cotidiano*, Vol. 24, Núm. 157:64-74 , UAM, México DF.

Ismagilov Z., Yashnik, S. Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al Shahrani F. M., Hajji A. A. & Koseoglu O. R. (2011): "Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels", *Catalysis Reviews*, 53:3, 199-255

Jeong, S. Y., Prasad V.V.D.N., Jeong K. E., Chae H. J. Kim C. U.,(2008). "Oxidative Desulfurization of 4,6 Dimethyl Dibenzothiophene and Light Cycle Oil Over Supported Molybdenum Oxide Catalysis", *Catalysis Communication* , 9:1966-1969.

Levin M.E., Gonzales N.O., Zimmerman L. W., Yang J.(2006). "Kinetics of acid-Catalized Cleavage of Cumene Hidroperoxide" *Journal of Hazardous Materials*, 130:88-106.

NOM O86-SEMARNAT-SE-NER-SCFI-2005.- 'Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental'.

Otsuki S. Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A. Imai, T., Kabe, T. (2000). "Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction". *Energy & Fuels* Vol. 14, 6:1232-1239

Petróleos Mexicanos (2011), Anuario Estadístico 2011, Ciudad de México, México. <http://www.pemex.com>.

Qian W. Eik, (2008). "Development of Novel Nonhydrogenation Desulfurization Process. Oxidative Desulfurization of Distillate" *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 51 (1) 14-31.

Ramírez Verduzco L. F., Torres García E., Gómez Quintana R., González Peña V. Murrieta Guevara F. (2004). "Desulfurization of diesel by oxidation /extraction scheme: influence of the extraction solvent". *Catalysis Today*, 221:289-294.

SENER, (2006). Prospectiva de Petrolíferos 2006-2015. México, 1era. Edición, Secretaría de Energía, <http://www.sener.gob.mx>.

Song, C., Ma, X. (2003). "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization". *Applied Catalysis B: Environmental*; 41: 207-238.

Stanislaus A. Marafi A., Rana Mohan S., (2010), "Recent Advances in the Science and Technology of Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD) Production" *Catalysis Today*, 153:1-68

Wang, D., Weihua Qian E., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T., (2003), "Oxidative Desulfurization of Fuel oil Part I. Oxidative of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide", *Applied Catalysis A: General*; 253:91-99.

Weckhuysen B. M., Keller D. E. (2003). "Chemistry Spectroscopy and the Role Of Supported Vanadium Oxides in Heterogeneous Catalysis". *Catalysis Today*, 78:25-46.

Zhou X., Gai H., Wang J., Zhang S., Yang J., Zhang S. (2009). "Oxidation of Benzothiophenes using Tert-amyl Hidroperoxide". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17:189-194.

APÉNDICE A

Relación Oxígeno/Azufre

Gramos totales de azufre:

1. DBT:

$$1.0 \text{ g. DBT} \left(\frac{32.06 \text{ g S}}{184.26 \text{ g DBT}} \right) * 0.98 = 0.1705 \text{ g S}$$

2. 4-MDBT:

$$1.0 \text{ g. 4MDBT} \left(\frac{32.06 \text{ g S}}{198.28 \text{ g DBT}} \right) * 0.96 = 0.1552 \text{ g S}$$

3. 4,6-DMDBT:

$$1.0 \text{ g. 4,6DMDBT} \left(\frac{32.06 \text{ g S}}{212.3 \text{ g DBT}} \right) * 0.97 = 0.1466 \text{ g S}$$

$$\sum \text{g. de S} = 0.4723 \text{ g. S}$$

Partes por millón de Azufre:

$$\text{ppm. S} = \frac{0.4723 \text{ g. S}}{1 \text{ L}} * \left(\frac{1 \text{ L}}{786 \text{ g}} \right) * 1000000 = 600.89 \text{ ppm de S}$$

Mol totales de azufre en la mezcla reactiva:

$$\frac{0.4723 \text{ g S}}{1 \text{ L}} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{32.06 \text{ g}} \right) * 0.05 \text{ L.} = 0.007365 \text{ mol}$$

Cantidad adicionada de hidroperóxido de cumeno:

$$1 \text{ mL HPC} * \left(\frac{1.028 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \right) * \left(\frac{80 \text{ g}}{100 \text{ g}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol}}{152 \text{ g}} \right) = 0.00541 \text{ mol HPC}$$

Relación Oxígeno/Azufre:

$$\frac{O}{S} = \frac{0.00541 \text{ mol HPC}}{0.007365 \text{ mol S}} = 7.34$$

APÉNDICE B

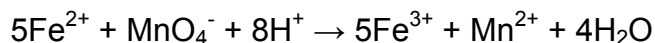
Permanganometría

La solución del ion permanganato es un oxidante muy fuerte al mismo tiempo que su solución es de un intenso color morado, el cual permite que funcione como auto indicador.

La semireacción que ocurre en solución de un ácido fuerte es:



Para el seguimiento del hidroperóxido de cumeno (HPC) durante la reacción se usa la permanganometría. Ésta consiste en una valoración indirecta, ya que se hace reaccionar el HPC con un exceso de una solución de concentración conocida de sal de Mohr, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y el excedente de ésta, se valora con permanganato de potasio como se describe a continuación:



Los iones de Fe^{2+} provenientes de la sal de Mohr reaccionan de acuerdo a la relación estequiométrica 2:1 con el HPC, debido a que existen iones en exceso de Fe^{2+} , son valorados con un solución de permanganato de potasio de concentración conocida, lo cual nos permite conocer la concentración del HPC. De este modo se tendrá un volumen máximo del titulante correspondiente a la total descomposición del oxidante, y un volumen mínimo cuando la concentración del oxidante es la del inicio de cada experimentación.

Se ajustaron los parámetros para tener un margen apropiado entre el volumen máximo y mínimo de titulante, se usaron las siguientes concentraciones de reactivos y sus correspondientes consideraciones:

Vol. Mezcla reactiva = 50 mL.

Vol. de alícuota = 0.5 mL.

$[\text{HPC}]_0 = 0.1082 \text{ M.}$

Vol. Inicial = 1 mL.

$[\text{MnO}_4^-] = 0.002705 \text{ M.}$

Vol. Max = 14.8 mL.

Vol. Min = 6.8 mL.

$[\text{Fe}^{2+}] = 0.02 \text{ M.}$

Vol. agregado = 10 mL.

APÉNDICE C

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. La técnica consiste esencialmente en hacer incidir en la muestra un haz de electrones, éste bombardeo provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados nos proporcionan información de la morfología y un análisis elemental de la muestra.

Las señales consisten en electrones secundarios empleados para obtener una imagen de la muestra, un electrón secundario es aquel que emerge de la superficie con una energía inferior a 50 eV. En cambio, también se detectan electrones retrodispersados, cuya energía supera los 50 eV y proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones.

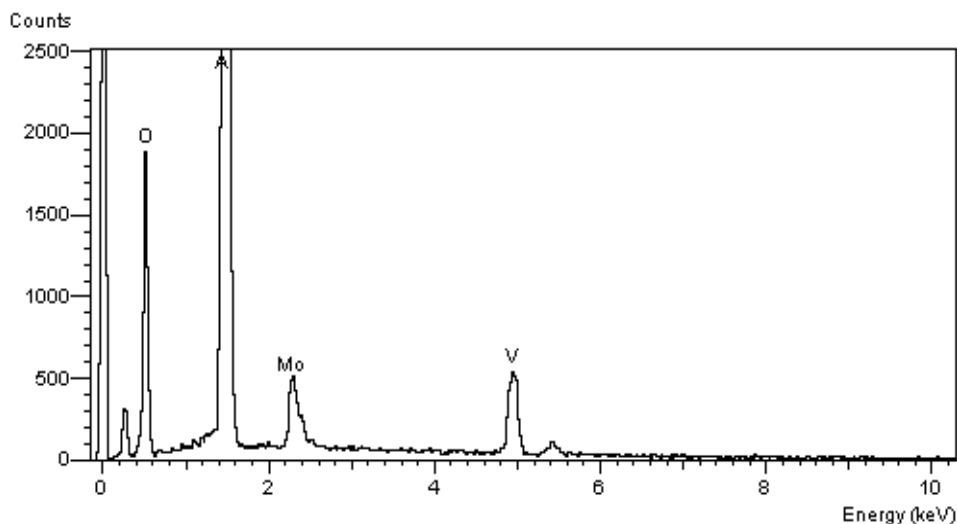


Figura C1 Espectro de rayos de energías de dispersión para el catalizador Mo5V

También se obtiene un espectro de rayos X, que proceden de la muestra para clasificarlos según su energía. La Figura D1 muestra un espectro de dispersión de energías (EDX) cuyo eje horizontal son unidades de energía en keV y un eje vertical para la intensidad, para que finalmente mediante la ayuda de patrones o programas computacionales adecuados se haga un análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos presentes.

APÉNDICE D

Difracción de Rayos X (XDR)

La difracción de rayos X se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes en los planos sucesivos de átomos de un cristal. Al incidir un haz de rayos X según un ángulo parte de la radiación se refleja y parte sigue su camino. Esta situación se repetirá en las sucesivas capas. Todas las ondas reflejadas en un plano cristalino estarán en concordancia de fase y sólo en ciertas condiciones lo estarán con las ondas difractadas por dos planos sucesivos. La condición de reflexión de Bragg es la que rige éste fenómeno:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

Según esta ecuación existen distintos ordenes de reflexión especificados por los valores $n = 1, 2, 3, \dots$. También nos indica que para cualquier longitud de onda de radiación incidente, existe un límite inferior de espaciado (d) capaz de dar espectros de difracción. Como quiera que el valor máximo de la función seno es 1, este límite viene dado por:

$$d_{\min} = \frac{n\lambda}{2}$$

Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determina el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella dactilar” del cristal. En los patrones de difracción, la posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad, mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único, en una mezcla de componentes, cada sustancia producirá su difractograma independiente unas de otras, lo cual sirve para su identificación.

APÉNDICE E

Cromatografía de Gases

En la cromatografía de gases la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de la columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte y a diferencia de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito, su única función es la de transportarlo a través de la columna.

La cromatografía de gases se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase inmobilizada sobre la superficie de un sólido inerte. El cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 utilizado en el análisis está provisto de una columna capilar PONA (goma de metil silicona, 50 m. x 0.2 mm. x 0.5 µm.) con un inyector automático y un detector de ionización de flama, para identificar los compuestos.

Los tiempos de retención para los compuestos de interés se presentan en la siguiente tabla:

Compuesto	Tiempo de retención (min)
DBT	26
4-MDBT	30
4,6-DMDBT	35
DBTO ₂	43
4-MDBTO ₂	49
4,6-DMDBTO ₂	55

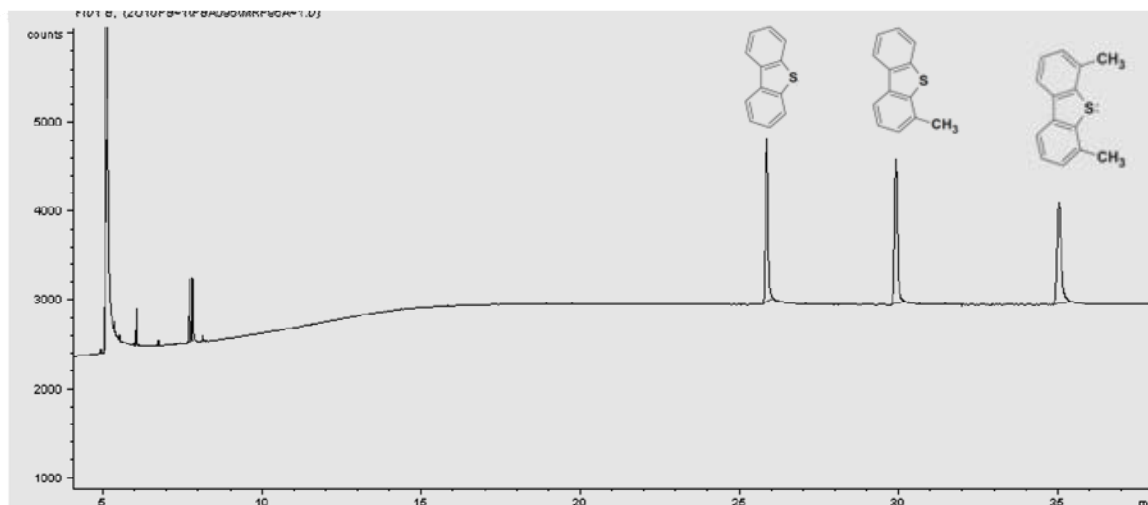


Figura E1 Cromatograma para la mezcla reactiva

La figura E1 muestra el cromatograma de la mezcla reactiva, donde se muestran los picos de los reactivos, en cambio la figura E2 se tiene un cromatograma a un tiempo de reacción, donde ya han reaccionado los azufrados y se observan los picos de sus correspondientes sulfonas.

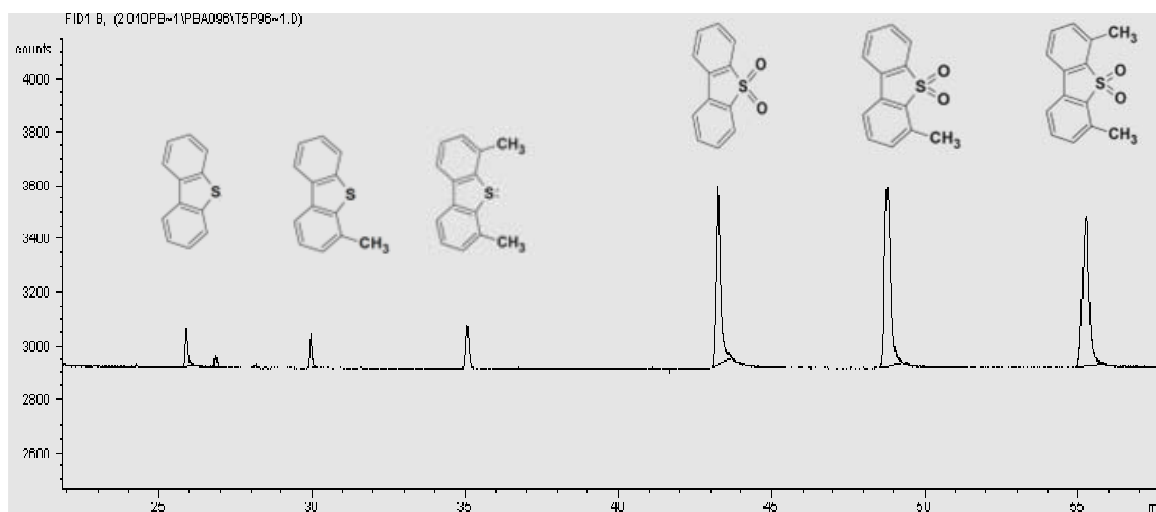


Figura E2 Cromatograma de los azufrados y sus sulfonas

APÉNDICE F

Reactivos

1. Hidroperóxido de cumeno

Apariencia: transparente e incoloro

Estado físico: líquido

Fórmula química: C₉H₁₂O₂

Peso molecular: 152.2 g/mol

Solubilidad en agua: poco soluble

Punto de ebullición: 125 °C

Punto de fusión: -10°C

Presión de vapor: 0.03 mmHg a 20°C

Punto de inflamabilidad: 679°C

El hidroperóxido de cumeno es un líquido incoloro a amarillo pálido con olor fuerte. Se emplea en la fabricación de acetona y fenol, como agente de curado y como catalizador de polimerización.

Debe evitarse el contacto con yoduro sódico, ácidos fuertes (clorhídrico, sulfúrico, nítrico), materiales combustibles, bases fuertes, aminas, agentes reductores, cobre, aleaciones de cobre o plomo y cobalto.

Almacenamiento en recipientes bien cerrados, en un área fresca, bien ventilada, y lejos del calor y la luz solar directa.

2. Acetonitrilo

Marca: J.T. Baker

Apariencia: transparente e incoloro

Estado físico: líquido

Fórmula química: C₂H₃N

Peso molecular: 41 g/mol

Gravedad específica: 0.7857

Solubilidad en agua (w%): 100%

Punto de ebullición: 82°C

Punto de fusión: -46°C

Presión de vapor: 73 mmHg a 20°C

Densidad de vapor: 1.42

Punto de inflamabilidad: 6°C

El acetonitrilo es estable a temperatura ambiente, en recipientes cerrados y condiciones normales de almacenamiento y manipulación. Se debe evitar el calor, llamas, fuentes de ignición y materiales incompatibles.

Incompatibilidades: ácidos, bases, oxidantes, explosivos, compuestos de nitrógeno y flúor, sulfitos, percloratos, agentes reductores.

3. Bibenzotiofeno

Marca: Sigma-Aldrich

Fórmula: C₁₂H₈S

Peso molecular: 184.26 g/mol

Pureza: 98%

Forma: Sólido

CAS No. 132-65-0

Punto de ebullición: 332°C

Punto de fusión: 97°C

Se debe guardar en un recipiente herméticamente cerrado y seco, además de almacenarse en un lugar ventilado.

Incompatibilidades: agentes oxidantes fuertes.

4. 4-Metildibenzotifeno

Marca: Sigma-Aldrich

Fórmula: C₁₃H₁₀S

Peso molecular: 198.28 g/mol

Pureza: 96%

Forma: Sólido

CAS No. 7372-88-5

Punto de ebullición: 298°C

Punto de fusión: 64-68°C

Se debe guardar en un recipiente herméticamente cerrado y seco, además de almacenarse en un lugar ventilado

Incompatibilidades: agentes oxidantes fuertes.

5. 4,6 Dimetildibenzotiofeno

Marca: Sigma-Aldrich

Fórmula: C₁₄H₁₂S

Peso molecular: 212.31 g/mol

Pureza: 97%

Forma: Sólido

CAS No. 1207-12-1

Punto de fusión: 153-157°C

Se debe guardar en un recipiente herméticamente cerrado y seco, además de almacenarse en un lugar ventilado

Incompatibilidades: agentes oxidantes fuertes.