



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**PRODUCCIÓN IN SITU DE H₂O₂ PARA
DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS
DIBENZOTIOFÉNICOS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

LUIS ENRIQUE TOLENTINO NAVARRO



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. LUIS CEDEÑO CAERO
VOCAL: Dr. ROGELIO CUEVAS GARCÍA
SECRETARIO: Dra. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALON
1° SUPLENTE: Dra. AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE
2° SUPLENTE: Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA

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

LUIS ENRIQUE TOLENTINO NAVARRO



ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Generalidades	6
2.1. Hidrodesulfuración.....	7
2.2. Tecnologías alternas a la Hidrodesulfuración	8
2.2.1. Adsorción.....	9
2.2.2. Precipitación.....	10
2.2.3. Extracción	11
2.2.4. Destilación reactiva.....	12
2.2.5. Biodesulfuración	12
2.2.6. Alquilación.....	13
2.2.7. Desulfuración oxidativa	14
2.3. Producción catalítica de peróxido de hidrógeno	18
2.4. Líquidos expandidos	23
2.5. Objetivos	26
2.5.1. Objetivo General.....	26
2.5.2. Objetivos Particulares	26



Capítulo 3. Desarrollo Experimental	27
3.1. Equipos y reactivos.....	28
3.2. Técnicas de síntesis y caracterización del catalizador Au/TiO ₂	30
3.3. Variables de proceso a analizar	31
3.4. Formación de líquido expandido con gas.....	32
3.5. Descomposición térmica de H ₂ O ₂	33
3.6. Equilibrio químico en la formación de H ₂ O ₂	33
3.7 Pruebas de actividad catalítica	34
3.7.1. Actividad catalítica de TiO ₂ para ODS.....	34
3.7.2. Actividad catalítica de Au/TiO ₂ para formación de H ₂ O ₂ y ODS.....	36
Capítulo 4. Resultados y Discusión	38
4.1. Síntesis y caracterización del catalizador Au/TiO ₂	38
4.2. Formación de líquido expandido	39
4.3. Descomposición térmica de H ₂ O ₂	42
4.4. Cálculos termodinámicos en la formación de H ₂ O ₂	43
4.5. Análisis de la actividad catalítica de TiO ₂	46
4.5.1. Efecto de la temperatura y del disolvente de extracción en la ODS.....	47
4.5.2. Efecto de la presión y composición de la atmósfera en la reacción de ODS.....	50
4.6. Análisis de la actividad catalítica de Au/TiO ₂	56
4.6.1. Presencia de CO ₂ y efecto de la relación de H ₂ /O ₂	56
4.7. Resumen	60



Conclusiones 62

Referencias 64

Apéndices

Apéndice A. Yodometría 70

Apéndice C. Cálculos termodinámicos 72

Apéndice D. Propiedades fisicoquímicas de las sustancias 78



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El petróleo es la principal fuente de energía para la humanidad, al cual se debe el desarrollo tecnológico de los últimos dos siglos, pero se ha ocupado de manera indiscriminada. Sus principales derivados como la gasolina, el diesel y otros combustibles empleados en la industria, abarcan del 75 al 85% del total de los productos de las refinerías [Babich y col., 2003].

Por otra parte, la contaminación ambiental es en la actualidad una de las grandes problemáticas y preocupaciones de la sociedad. La degradación de la atmósfera está asociada principalmente a cuatro contaminantes: CO_x, NO_x, SO_x y O₃. Los óxidos de azufre se producen como resultado de la combustión de compuestos organoazufrados presentes en los combustibles fósiles, los cuales en presencia de agua forman ácido sulfúrico que resulta en lluvia ácida provocando daños al ecosistema. En el hombre se ha encontrado que los óxidos de azufre perjudican los sistemas: respiratorio, cardiovascular, reproductor e inmune, también causa daños cerebrales y gastrointestinales, afecciones en la piel y cáncer [OMS; SMA].

Además de lo anteriormente mencionado la presencia de azufre resulta indeseable en los procesos de refinación y tratamiento de los diferentes



cortes del petróleo, ya que causa corrosión en los equipos así como el envenenamiento de catalizadores que son utilizados en la reformación catalítica de naftas.

Ante esta situación, las regulaciones sobre la calidad de los combustibles fósiles son cada vez más rigurosas debido al alto consumo de éstos, el cual se ha incrementado en las últimas décadas [Song, 2003].

En México, lo relacionado con las emisiones de azufre a la atmósfera está regido esencialmente por tres normas: La NOM-022-SSA1-2010 que establece los valores límites permisibles de concentración de dióxido de azufre en el aire para la protección de la salud humana. La NOM-085-SEMARNAT-2011 establece los niveles máximos permisibles de emisión de humo, partículas, monóxido de carbono, dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno de los equipos de combustión de calentamiento indirecto que utilizan combustibles convencionales o sus mezclas. Y la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país, restringiendo el contenido de azufre para el diesel de menos de 15 ppm.

Si bien las nuevas medidas ambientales que limitan los niveles de azufre del diesel y otros combustibles de transporte a niveles muy bajos son benéficas desde el punto de vista medioambiental, cumplir con las estrictas especificaciones requeridas representa un gran desafío operacional y económico para la industria de refinación de petróleo [Stanislaus y col., 2010].



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

Actualmente el método convencional para remoción de azufre es la Hidrodesulfuración (HDS) que opera a temperaturas de 270-400 °C y presiones de 55-170 atm. Lograr concentraciones menores de 15 ppm de azufre por HDS implicaría trabajar en condiciones más drásticas de temperatura y presión, aumentar el tamaño del reactor en un factor de 5 a 7 e implementar catalizadores más activos. Por esto resulta poco viable producir gasolina o diesel de ultra bajo contenido de azufre por este método, pues el costo de inversión y de operación sería muy elevado.

Se han desarrollado varias alternativas al proceso de HDS para eliminar los compuestos de azufre o convertirlos en algunas formas más inocuas. Estos procesos incluyen la extracción física con un líquido, la adsorción selectiva con materiales adecuados, reducción y oxidación por procesos microbianos u oxidación catalítica. En este sentido, las tecnologías que no utilizan hidrógeno son consideradas atractivas para lograr la alta remoción de los niveles de azufre [Babich y col., 2003].



La Desulfuración Oxidativa (ODS) es un tratamiento posterior a la HDS convencional para llegar a una desulfuración profunda, debido a que los compuestos refractarios en HDS son reactivos en la ODS [Pawelec y col., 2011]. Las condiciones de proceso son menos severas que en la HDS, manejando temperaturas menores de 100 °C y presión atmosférica, lográndose niveles de azufre en diesel menores a 10 ppm. El fundamento de este proceso se basa en la oxidación de compuestos organoazufrados para producir sulfóxidos y posteriormente sulfonas, las cuales pueden separarse por medio de extracción con un disolvente [Ismagilov y col., 2011].

La desulfuración oxidativa se ve influenciada por el corte petrolero a desulfurar, obteniéndose los mejores resultados en diesel. Dado que las propiedades fisicoquímicas como densidad, viscosidad, difusividad y polaridad que se definen por los componentes principales (hidrocarburos) son diferentes, éstas deben afectar el equilibrio de extracción entre el combustible y el disolvente [Navarro y col., 2006].

La extracción y oxidación en la ODS dependen del tipo de disolvente y del oxidante ocupado. El peróxido de hidrógeno es el oxidante más utilizado en la ODS, pero su almacenamiento es uno de los principales problemas en este proceso. Por esta razón, en este trabajo se propone eliminar el inconveniente del almacenamiento produciendo el H₂O₂ *in situ* a partir de hidrógeno y oxígeno.

Por otro lado, cuando el dióxido de carbono es absorbido en cantidades relativamente grandes por algunos disolventes orgánicos se forman líquidos expandidos con gas, en los cuales el volumen del líquido puede



aumentar hasta en un 80% favoreciendo la solubilidad de gases como hidrógeno y oxígeno [Lopez y col., 2006; Lopez y col., 2008]. El uso de líquidos expandidos con gas podría ser una alternativa en la formación peróxido de hidrógeno, al aumentar la concentración de los reactivos (H₂ y O₂) en el disolvente donde se lleva a cabo la reacción.



CAPÍTULO 2

GENERALIDADES

Para cumplir con las exigencias en cuanto a la calidad de los combustibles líquidos como la gasolina y el diesel, es necesario disminuir los niveles actuales de contenido de azufre. El proceso convencional de remoción de azufre usado en las refinerías es la hidrodesulfuración, pero lograr una desulfuración profunda por éste método sería poco viable. Por lo tanto, se buscan alternativas que complementen o remplacen al proceso.

Las tecnologías para desulfurar se pueden clasificar de acuerdo a la naturaleza del proceso de tratamiento de los compuestos organoazufrados en procesos físicos, catalíticos y físico-químicos. Aunque es difícil catalogar a todas las tecnologías en esta clasificación, de esta forma es posible estudiarlas a más detalle. En la Figura 2.1 se muestran las tecnologías de desulfuración que se desarrollan actualmente, de acuerdo a esta clasificación.

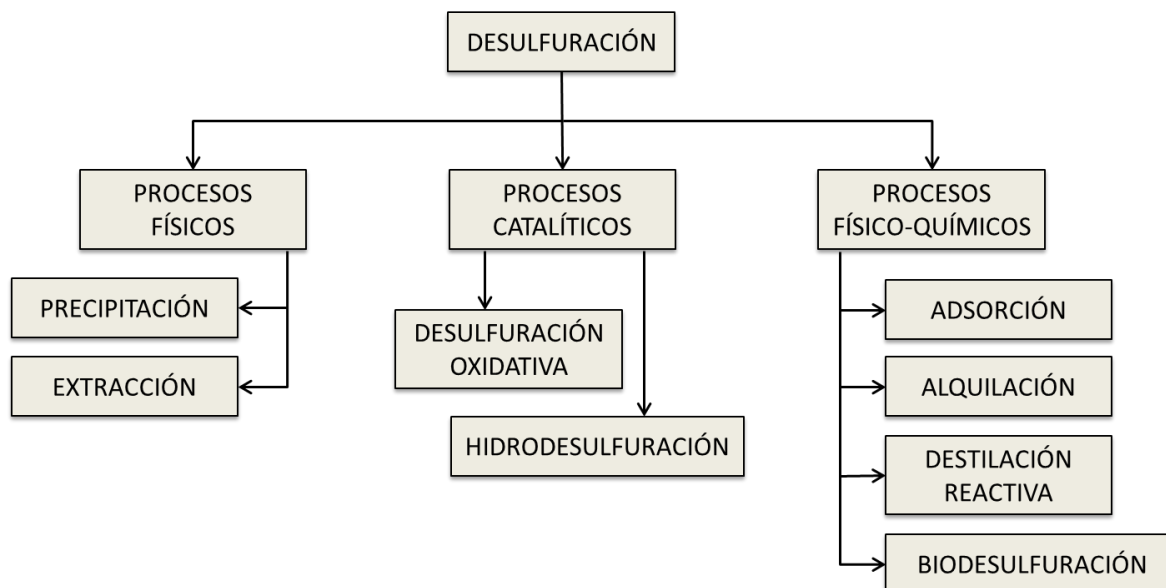


Figura 2.1. Tecnologías de Desulfuración [Pawelec y col., 2011; Babich y col., 2003].

2.1 Hidrodesulfuración

El Hidrotratamiento (HDT) es un conjunto de procesos catalíticos para la refinación del petróleo. Se trata de reacciones de hidrogenación para remover de las distintas fracciones del petróleo nitrógeno (Hidrodesnitrógenación), azufre (Hidrodesulfuración), oxígeno (Hidrodesoxidación) y metales (Hidrodesmetalización), además de transformar parcialmente las olefinas y compuestos aromáticos a hidrocarburos saturados, y craqueo.

El proceso industrial más importante para quitar el azufre de los combustibles es la Hidrodesulfuración (HDS) donde los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos reaccionan con H₂ dentro de un



lecho con catalizadores de NiMo o CoMo soportado en Al₂O₃ en condiciones de presión entre 55 y 170 atm y temperatura entre 270 y 400 °C. Con ello, los átomos de azufre presentes en las moléculas de hidrocarburos se combinan con el hidrógeno para dar lugar a H₂S. Este gas es tratado posteriormente en procesos de recuperación de azufre que lo transforman en azufre elemental.

La HDS remueve eficientemente tioles, sulfuros, disulfuros y tiofenos pero es menos efectiva para benzotiofenos y dibenzotiofenos (DBTs). Los compuestos azufrados presentes en los combustibles de transporte son principalmente, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados alquilados [Babich y col., 2003].

Para producir combustibles con bajo contenido de azufre por HDS sería necesario incrementar la severidad del proceso, y en el caso de la gasolina se generan reacciones secundarias indeseables como la hidrogenación de las olefinas, dando lugar a un producto de baja calidad, es decir, con un índice de octano bajo [Song, 2003].

2.2 Tecnologías alternas a la Hidrodesulfuración

Con la finalidad de obtener combustibles de ultra bajo contenido de azufre se han desarrollado diferentes tecnologías para desulfuración como la adsorción, precipitación, extracción, destilación reactiva, biodesulfuración, alquilación y oxidación.

Entre los nuevos procesos que se han propuesto, resalta la desulfuración oxidativa (ODS), este proceso ha sido de interés para dar solución a la



necesidad de producir combustibles con ultra bajo contenido de azufre [Babich y col., 2003].

2.2.1. Adsorción

Dependiendo del tipo de interacción del azufre con el sólido adsorbente, la desulfuración por adsorción se puede clasificar en adsorción química o reactiva y adsorción física.

La adsorción reactiva es un proceso en el cual la fracción del petróleo se pone en contacto con un adsorbente en presencia de hidrógeno. En el curso de la adsorción, el átomo de azufre se enlaza al adsorbente y se elimina de la molécula recuperándose la parte orgánica sin ningún cambio estructural [Pawelec y col., 2011]. La eficiencia del proceso depende de las propiedades del adsorbente: capacidad de adsorción, selectividad, durabilidad y regeneración [Babich y col., 2003].

En la adsorción física, los compuestos organoazufrados quedan anclados físicamente en la superficie del adsorbente que después es lavado con un disolvente, dando como resultado una corriente con una alta concentración de compuestos organoazufrados.

Algunos materiales utilizados como adsorbentes son: carbón activado, zeolitas, sílice-alúmina, óxidos metálicos (ZnO, MoO₃, NiO, Co₃O₄ y MnO), complejos de metales de transición soportados en materiales porosos, entre otros [Ito y col., 2006; Anisimov y col., 2009].



2.2.2. Precipitación

El proceso de desulfuración por precipitación se basa en la formación y posterior remoción de complejos de transferencia de carga insolubles en la fase hidrocarburo. Los complejos de transferencia de carga se forman entre un aceptor de electrones π y una molécula de dibenzotiofeno. Los experimentos preliminares reportaron un compuesto modelo organoazufrado que consta de 4,6-DMDBT disuelto en hexano y gasóleo, utilizando 2,4,5,7-tetranitro-9-fluorano (TNF) como el más eficiente aceptor π . El aceptor π es agregado en suspensión a la fase hidrocarburo con los compuestos de azufre, después el complejo formado es separado por filtración y el exceso de TNF es recuperado usando un adsorbente sólido [Babich y col., 2003].

Las desventajas de la precipitación son la baja remoción de azufre (menor al 20 %), competencia en la formación de complejos entre los compuestos organoazufrados y otros compuestos aromáticos, teniendo como resultando baja selectividad. Otra desventaja de este proceso es que se requiere una gran cantidad de agente muy superiores a las estequiométricas para lograr una buena actividad complejante, siendo necesario remover grandes volúmenes del agente de la corriente de hidrocarburos.



2.2.3. Extracción

La desulfuración por extracción se basa en que los compuestos de azufre que se encuentran en los hidrocarburos son más solubles en ciertos disolventes.

Para llevar a cabo la extracción, el combustible y el disolvente se mezclan en un tanque donde los compuestos azufrados se transfieren de una fase a otra y luego la mezcla es llevada a un separador. Los compuestos de azufre son separados por destilación y el disolvente se recicla.

Para aumentar la eficiencia, el disolvente debe ser cuidadosamente seleccionado para satisfacer una serie de requisitos. Los compuestos orgánicos de azufre deben ser altamente solubles en el disolvente, cuyo punto de ebullición debe ser bastante diferente del de los compuestos que contienen azufre y debe ser de bajo costo para la viabilidad del proceso [Pawelec y col., 2011].

Los disolventes más usados para la desulfuración por extracción son: acetonitrilo, metanol, acetona, lactonas, dimetilsulfóxido, sulfolano, pirrolidonas, dimetilformamida, furfural y glicoles [Qian, 2008; Babich y col., 2003].

Los líquidos iónicos que contienen cloroaluminatos, hexafluorofosfatos, tetrafluoroboratos y compuestos de Cu (I) y Ag (I), también han demostrado buena selectividad para la extracción de DBTs [Stanislaus y col., 2010; Anisimov y col., 2009].



Para lograr una mayor extracción, se hacen mezclas de disolventes y se pueden realizar varios ciclos de extracción.

2.2.4. Destilación reactiva

La destilación reactiva es una tecnología que integra la reacción de hidrodesulfuración y la separación de los compuestos por destilación en un mismo equipo [Babich y col., 2003]. La reacción química puede ser catalizada de forma homogénea o más comúnmente de forma heterogénea.

Las principales limitaciones para la destilación reactiva son que se deben mantener altas las concentraciones de reactivos y bajas las concentraciones de productos en la zona de reacción, la inhibición de las reacciones por el H₂S formado, tiempos de residencia grandes y las condiciones de proceso ya que en algunos casos los valores óptimos de temperatura y presión están muy alejadas de las condiciones de operación.

2.2.5. Biodesulfuración

Una de las alternativas para eliminar el azufre de los combustibles fósiles es por métodos biológicos. Los microorganismos puede tener la capacidad de obtener el azufre requerido para sus procesos metabólicos a partir de fuentes diferentes [Stanislaus y col., 2010].



Algunas bacterias (*Gordona sp.*, *Peñibacillus sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Mycobacterium sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Brevibacterium sp.*) pueden consumir el azufre de los compuestos tiofénicos, tales como DBTs sin degradar la estructura de carbono de los compuestos organoazufrados.

Para realizar la biodesulfuración, las naftas y destilados se combinan con una mezcla de bacterias en agua alcalinizada y nutrientes bacterianos. El azufre es removido como sulfatos que son utilizados en la preparación de tensoactivos [Campos y col., 2010].

Se han modificado genéticamente algunos tipos de bacterias para lograr una mayor desulfuración. Algunos de los problemas que presenta este proceso son el tiempo de degradación de los compuestos azufrados y la contaminación por hongos y bacterias.

2.2.6. Alquilación

Este proceso consiste en la adición de grupos alquilo a los compuestos organoazufrados, con la finalidad de aumentar el punto de ebullición de los productos y separarlos del combustible por destilación [Pawelec y col., 2011; Babich y col., 2003].

Varios alcoholes y alquenos tales como metanol, propeno, propanol y buteno han sido elegidos como agentes de alquilación. Los catalizadores más comunes para alquilar los compuestos de azufre son BF₃, AlCl₃, ZnCl₂, o SbCl₅, zeolitas y materiales mesoporosos.



La eficiencia del proceso está limitada por la competencia entre las reacciones de alquilación y la polimerización de olefinas.

2.2.7. Desulfuración oxidativa

La desulfuración oxidativa (ODS) es una ruta alternativa para la desulfuración del diesel que complementa al hidrotratamiento, ya que los compuestos azufrados más refractarios en la hidrodeshulfuración son reactivos en ODS. Este tipo de desulfuración convierte las especies de azufre presentes en los combustibles a sulfonas en presencia de un agente oxidante. Las sulfonas son compuestos con alta polaridad, lo que hace más fácil su separación, siendo la extracción uno de los métodos más utilizados. Los agentes oxidantes utilizados para la ODS son el peróxido de hidrógeno, perácidos, hidroperóxidos orgánicos, cloro, óxidos de nitrógeno, oxígeno y ozono [Hulea y col., 2001]. Estos oxidantes necesitan de un catalizador para llevar a cabo la oxidación de los compuestos de azufre y son los catalizadores sólidos la principal opción para lograr un proceso rentable.

Los procesos de oxidación y extracción ocurren consecutivamente. Los compuestos de azufre se extraen y luego se oxidan en la fase disolvente. De no existir la fase de extracción no puede haber oxidación [Gómez y col., 2005].

La etapa de extracción de los DBTs se produce rápidamente; siendo la reacción de oxidación para formar las sulfonas de los DBTs, el paso determinante en el proceso de ODS [Cedeño y col., 2011].

La selección del oxidante y del catalizador son aspectos fundamentales para la ODS, ya que el oxidante junto con el catalizador promueven la formación de especies reactivas (peroxocomplejos), las cuales reaccionan con los dibenzotiofenos para convertirlos a su respectiva sulfona. El mejor candidato como agente oxidante para el proceso de ODS es peróxido de hidrógeno [Campos y col., 2010; Pawelec y col., 2011].

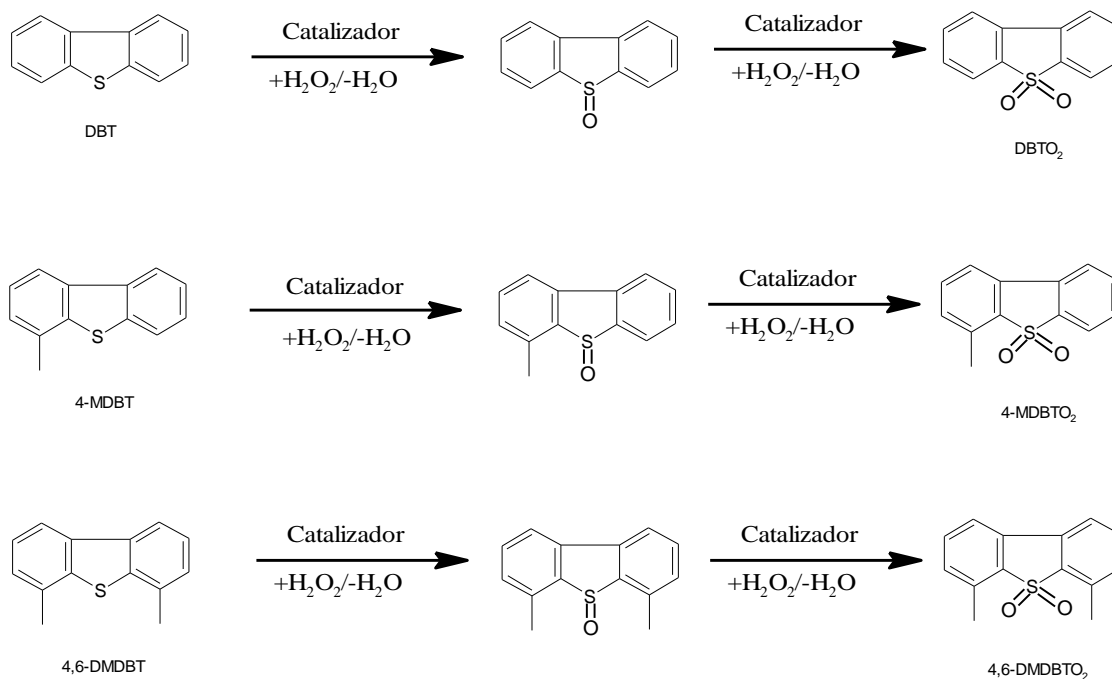


Figura 2.2. Reacción de oxidación de los DBTs.

La oxidación de los dibenzotiofenos consiste en dos adiciones consecutivas del oxidante (Figura 2.2). En la primera, una molécula de H₂O₂ reacciona con el azufre produciendo el sulfóxido correspondiente y como subproducto de la reacción agua. En la segunda adición otra molécula de H₂O₂ reacciona con el sulfóxido y produce la sulfona correspondiente originando otra molécula de agua.

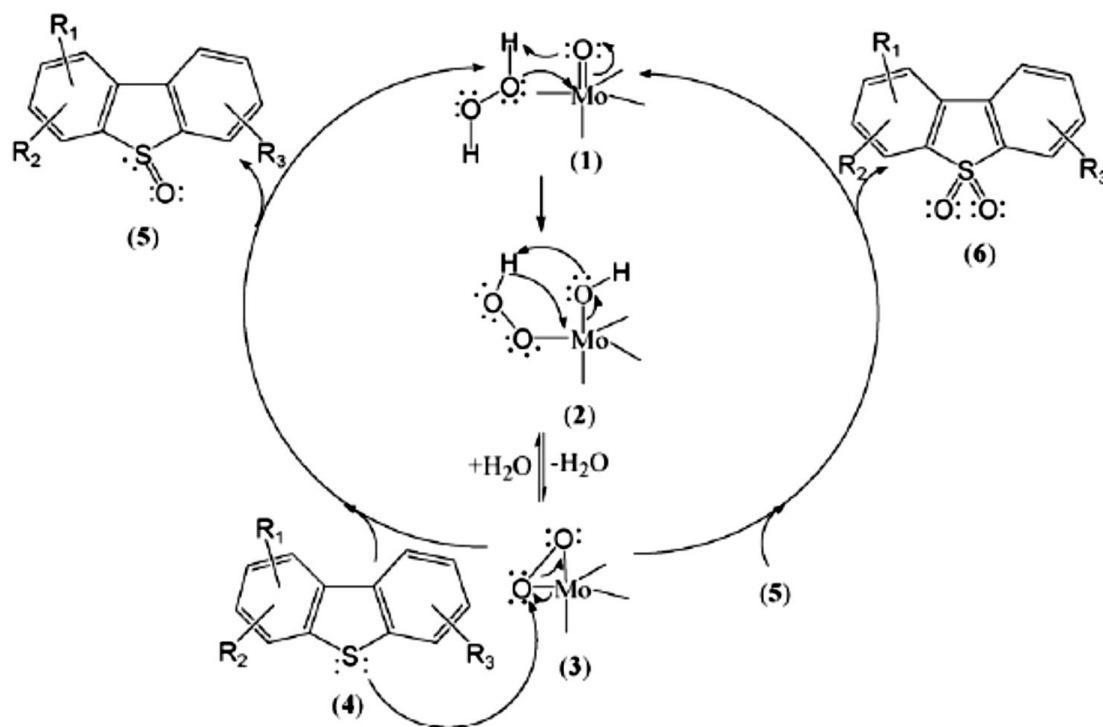


Figura 2.3. Mecanismo de reacción de la oxidación de los DBTs [García y col., 2008].



Un mecanismo de reacción para la ODS propuesto por García y col. [2008] utilizando un sistema $Mo/Al_2O_3-H_2O_2$ se muestra en la Figura 2.3. En (1) se observa el ataque nucleofílico del peróxido de hidrógeno sobre las especies de molibdatos soportados en la superficie de la alúmina, formando un grupo hidroperoximolibdato (2), que pierde una molécula de agua para formar el peroxocomplejo (3) que reacciona con una molécula de DBT (4) produciendo el sulfóxido (5) y regenerándose el molibdato. El sulfóxido (5) reacciona nuevamente con el peroxocomplejo (3) obteniéndose finalmente la sulfona (6) y la regeneración del molibdato. Este mecanismo puede ser análogo al que se llevaría a cabo ocupando otros metales de transición para catalizar la reacción de ODS.

Por otra parte, la relación estequiométrica entre oxígeno reactivo y azufre para la formación de sulfonas es de 2 ($O/S=2$). En el caso del H_2O_2 se han estudiado diferentes relaciones de O/S [Cedeño y col., 2005] y los resultados indican que un incremento en la cantidad de oxidante afecta de dos maneras que se contraponen: por un lado aumenta la conversión a sulfonas y por otro se inhibe la ODS al aumentar la cantidad de agua presente en el sistema (resultado de la oxidación y descomposición térmica del H_2O_2).

En cuanto al disolvente para la extracción de las sulfonas, debe ser elegido tomando en cuenta diferentes parámetros, los más importantes son la polaridad, la capacidad de extracción y la facilidad con la que se lleva a cabo la oxidación ya que algunos disolventes solvatan demasiado a los compuestos organoazufrados e impiden la interacción de estos con el oxígeno reactivo [Gómez y col., 2005].



Diferentes disolventes de extracción han sido estudiados [Gómez y col., 2005], siendo el acetonitrilo (MeCN) y la γ -butirolactona (BuL) los más adecuados. Aunque con ambos la remoción total de organoazufrados fue similar, con MeCN se obtuvo una mayor oxidación a sulfonas y con BuL el proceso de extracción se vio favorecido.

La mayoría de los catalizadores sólidos para la ODS tienen como fase activa algún metal de transición como Co, V, Ti, W, Mo, Fe, Nb, Ni, Zr, Mn o sus óxidos. Los soportes que se han ocupado son ceria, alúmina, titania, sílice, niobia y óxidos mixtos de alúmina-titania y sílice-alúmina. [Anisimov y col., 2009; Ismagilov y col., 2011; Ito y col., 2006; Qian, 2008; Chica y col., 2006; Hulea y col., 2001].

Los resultados de algunos estudios [Cedeño y col., 2011; Zanella y col., 2007; Song y col., 2009; Duque, 2012] han demostrado que la titania (TiO₂) por sí misma presenta actividad catalítica para la ODS.

2.3. Producción catalítica de peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno se usa principalmente como blanqueador, desinfectante, en procesos de extracción y purificación y es cada vez más usado como oxidante. El aumento de las presiones legislativas que limitan el uso del cloro como blanqueador garantiza que la demanda de H₂O₂ seguirá aumentando [Ntainjua y col., 2011; Samanta, 2008].

Actualmente el peróxido de hidrógeno es producido por el Proceso Riedl-Pfleiderer, que consiste en la hidrogenación secuencial y la oxidación de una alquil antraquinona (2-etilantraquinol) disuelta en una mezcla de



disolventes: n-octilcaprolactam, trioctilfosfato y Shellsol[®] (combinación de hidrocarburos aromáticos). Por este proceso se obtiene cerca del 95% de la producción mundial de H₂O₂, ya que evita la mezcla explosiva de H₂ y O₂ [Moreno y col., 2010]. Sin embargo, presenta varias desventajas como el uso de disolventes tóxicos, disminución periódica de la selectividad y la purificación del peróxido de hidrógeno.

El proceso Riedl-Pfleiderer es económicamente viable sólo para la producción a gran escala (4-6 × 10⁴ toneladas/año) [Hutchings, 2007], pero la demanda del producto es a menudo en una escala menor. Por ende, existe un notable interés en la producción de peróxido de hidrógeno a partir de la reacción catalizada entre hidrógeno y oxígeno.

La síntesis directa de H₂O₂ a partir de H₂ y O₂ representa una alternativa ecológica al proceso de la antraquinona, ya que el subproducto de la reacción es agua, además sería posible no ocupar disolventes orgánicos, el consumo de energía asociado al proceso de síntesis sería menor y se eliminarían los riesgos asociados con el transporte y almacenamiento de soluciones de H₂O₂ concentradas.

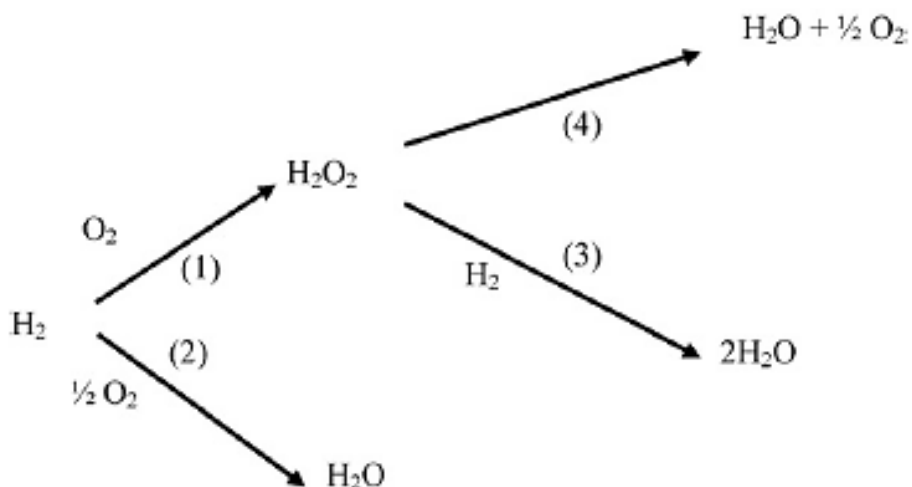


Figura 2.3. Reacciones que involucran la formación de H_2O_2 [Voloshin y col., 2007].

El proceso global de formación de peróxido de hidrógeno a partir de H_2 y el O_2 involucran reacciones en serie y en paralelo (Figura 2.3): la reacción (1) es la formación de peróxido de hidrógeno, (2) es la formación de agua, (3) la hidrogenación del peróxido de hidrógeno y (4) la descomposición térmica del H_2O_2 .

El principal problema en la síntesis directa del H_2O_2 son las mezclas explosivas que se forman entre el H_2 y el O_2 . A condiciones atmosféricas el rango de explosividad se encuentra entre 15 y 95 % en mol de H_2 en O_2 . Para evitar trabajar en la región de explosividad se han ocupado N_2 y CO_2 como diluyentes [Moreno y col., 2010].

En la síntesis directa de H_2O_2 se ocupan como medio de reacción disolventes orgánicos en lugar de agua debido a que, por lo general,



presentan mayor solubilidad de H₂ y O₂. Cabe mencionar que la mayoría procesos de oxidación que usan H₂O₂ se llevan a cabo en algún disolvente orgánico.

Las condiciones que favorecen la síntesis directa de H₂O₂ son bajas temperaturas ya que las reacciones son de naturaleza exotérmica, cortos tiempos de reacción para desplazar el equilibrio químico hacia la formación de peróxido de hidrógeno, altas presiones para aumentar la solubilidad de los gases y la presencia de aditivos [Voloshin y col., 2007; Moreno y col., 2010].

Los ácidos próticos y los iones haluros han sido empleados como aditivos para tener un mejor rendimiento en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno [Park y col., 2012; Samanta, 2008; Liu y col., 2006].

Se adicionan ácidos al medio de reacción para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno, que se ve favorecida en un medio alcalino. La máxima estabilidad del H₂O₂ en agua se encuentra en valores de pH entre 3.5 y 4.5 [Samanta, 2008]. Los iones haluros, en especial Cl⁻ y Br⁻, provocan un aumento de la selectividad hacia el peróxido de hidrógeno.

Sin embargo, los aditivos ácidos disuelven el metal de la fase activa del catalizador (Pd y Pt) acelerando la corrosión del reactor. Los iones haluros en cantidades relativamente grandes ($>3 \times 10^{-3}$ M) pueden inhibir la disociación del O₂ afectando la reactividad [Moreno y col., 2010]. Una buena opción es el uso de haluros de hidrógeno como



aditivos, ya que incorporan la función ácida del protón y el efecto del anión sobre los centros catalíticos

La síntesis directa de H₂O₂ ha sido estudiada durante muchos años y hasta hace poco los catalizadores utilizados en estas investigaciones sólo se basaban en paladio y unos pocos en platino. Sin embargo, ha habido un renovado interés en la síntesis directa y muy recientemente se ha descubierto que el oro puede catalizar la reacción.

En la década de 1980 se descubrió que las nanopartículas de oro (<5 nm) soportadas en óxidos metálicos pueden catalizar a bajas temperaturas reacciones de oxidación e hidrogenación, siendo que anteriormente era considerado como un metal poco reactivo y en particular poco prometedor como catalizador [Hutchings, 2005].

Se han realizado investigaciones sobre la actividad catalítica del Au para la síntesis de H₂O₂ en diferentes soportes como TiO₂, C, Al₂O₃, Fe₂O₃, CeO₂, SiO₂, Ga₂O₃, ZrO, zeolitas, entre otros [Ntainjua y col., 2011; Ishihara y col., 2005; Liu y col., 2006]. Las propiedades catalíticas del oro se le atribuyen a la dispersión y el tamaño de las partículas depositadas sobre el soporte y las interacciones electrónicas con el mismo.

Diversos estudios [Edwards y col., 2005; Ma y col., 2010] han demostrado que el Au soportado en TiO₂ tiene propiedades catalíticas para la formación directa de H₂O₂.

2.4. Líquidos expandidos con gas

Los líquidos expandidos con gas (GXLs su acrónimo en inglés) son líquidos con un co-disolvente gaseoso, estos es, una mezcla de un gas puro y un disolvente orgánico a condiciones de presión y temperatura que son inferiores a las del punto crítico de la mezcla. El nombre de líquido expandido con gas se refiere al aumento del volumen de líquido original, producido por la incorporación del gas. En la Figura 2.4 se ejemplifica la formación de acetonitrilo expandido con CO₂.

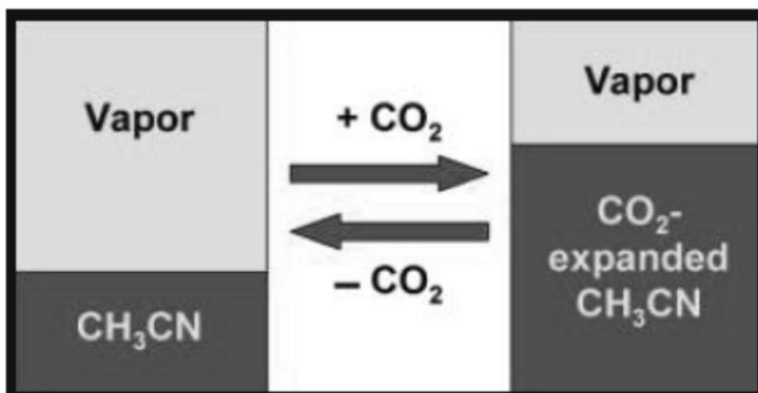


Figura 2.4. Acetonitrilo expandido con dióxido de carbono [Ford y col., 2008].

Las presiones de operación típicas para la formación de líquidos expandidos se encuentran entre 30 y 80 atm, que son condiciones inferiores en comparación con las requeridas para tener una fase supercrítica [Abbott y col., 2009].



Aunque el dióxido de carbono es el gas que comúnmente se ocupa para la expansión de líquidos, otros gases como el óxido nitroso y los hidrocarburos ligeros (etano y propano) también son capaces de formar GXLs. Los disolventes ocupados para la formación de líquidos expandidos son, en su mayoría alcoholes, cetonas, éteres y ésteres, aunque también se ha reportado el uso de acetonitrilo, diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, tetrahidrofurano, ciclohexano, hexano, 1-octeno, tolueno, entre otros [Abbott y col., 2009; Houndonougbo y col., 2006 Hallett y col., 2006].

Los GXLs han demostrado ser disolventes muy útiles, ya que presentan propiedades intermedias entre la de los líquidos y de los fluidos supercríticos en cuanto a poder de solvatación y en las propiedades de transporte [Abbott y col., 2009].

Las propiedades fisicoquímicas de los GXLs pueden ser fácilmente modificadas por la presión del sistema obteniendo disolventes mejorados que tienen distintas aplicaciones. El aumento de fluidez y el cambio de polaridad de los líquidos expandidos en comparación del disolvente que procede hacen que sea más favorable para procesos de separación y análisis. Recientes investigaciones [Lopez y col., 2006; Lopez y col., 2008] han demostrado que los líquidos expandidos con CO₂ presentan una mayor solubilidad de gases como H₂, O₂ y CO con respecto a la solubilidad que presentan en el líquido convencional, lo que los convierte en disolventes atractivos en las reacciones de hidrogenación, oxidación e hidroformilación.



Otro uso significativo de los líquidos expandidos es como disolventes en reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas, debido a que presentan altas difusividades y viscosidades bajas reduciendo las limitaciones de transferencia de masa [Ford y col., 2008].

El uso de disolventes expandidos con CO₂ podría reducir el impacto ambiental y disminuir los costos económicos de los procesos industriales.



2.5. Objetivos

2.5.1. Objetivo General

Evaluar las condiciones de temperatura, presión y composición en un reactor por lotes ocupando un catalizador de Au/TiO_2 para para las reacciones consecutivas de formación *in situ* de peróxido de hidrógeno y de desulfuración oxidativa de DBTs.

2.5.2. Objetivos Particulares

- Evaluar la actividad de TiO_2 como catalizador para la ODS del dibenzotiofeno y sus derivados.
- Determinar el efecto de la presión y temperatura en la reacción de ODS.
- Conocer el efecto que tienen el H_2 y el O_2 como gases reactivos en las reacciones de oxidación de los DBTs, así como la presencia del N_2 como gas inerte y del CO_2 para la posible formación de GXLs en la desulfuración oxidativa.
- Evaluar la actividad del catalizador Au/TiO_2 con diferentes relaciones de H_2 y O_2 para la reacción de producción de H_2O_2 .



CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se describen los experimentos realizados para las pruebas de actividad de los catalizadores TiO_2 y Au/TiO_2 , y de formación de líquidos expandidos. Asimismo se hace una breve descripción de los equipos ocupados en la experimentación y las variables del proceso a estudiar.



3.1. Equipos y reactivos

EQUIPOS

- Reactor 5500 series compact Parr Instrument equipado con un sistema de control de temperatura, agitación, puerto de muestreo y un barómetro aneroide.



- Matraz de vidrio de 3 bocas enchaquetado, provisto de un agitador magnético, termómetro y un sistema de reflujo para condensar vapores.





- Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II, provisto con un sistema de inyección automática de muestras Hewlett Packard 7673 y con una columna capilar PONA (goma de metil silicona, 50 m \times 0.2 mm \times 0.5 μ m de grosor de película).



REACTIVOS

Con la finalidad de simplificar los problemas asociados con la transferencia de masa, durante la extracción de los DBTs que se encuentran en el diésel a la fase disolvente, se usa una mezcla reactiva que consta de 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1 g de 4,6-DMDBT disueltos en 1 L acetonitrilo o etanol. Por lo que en lugar de tener un sistema de tres fases (diésel – disolvente de extracción – catalizador sólido) y considerando que la extracción es la etapa rápida del proceso, el sistema se simplifica a dos fases, con los DBTs en acetonitrilo (simulando que la extracción ha ocurrido) y el catalizador, para evaluar la rapidez de oxidación intrínseca.



Como oxidante en las pruebas de actividad de TiO₂ se utilizó una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30% en masa.

3.2. Técnicas de síntesis y caracterización del catalizador

Au/TiO₂

El catalizador de Au/TiO₂ utilizado fue preparado y caracterizado previamente en el trabajo de investigación de Duque [2012].

El catalizador es Au (4%) soportado en titania. Se sintetizó por el método de depósito-precipitación con urea (DPU), con el cual se obtienen nanopartículas de oro (<5 nm) que se depositan casi totalmente en el soporte.

En la preparación de este catalizador se utilizó óxido de titanio marca Hombiteck con un área superficial de 120 m²/g.

Para su preparación, se disolvieron 0.083 g de H₂AuCl₄·3H₂O y 1.27 g de urea en 50 mL de agua destilada (relación 1:100 entre Au³⁺:urea) en el matraz enchaquetado a 80 °C con agitación. A esta solución se agregan 1 g de TiO₂ y se deja madurar por 8 horas en agitación continua.

Al término del tiempo de maduración se hacen cuatro lavados para eliminar iones Cl⁻, OH⁻ y NH₄⁺, además de otras especies que no presentaron interacciones con el soporte. El sólido fue separado por centrifugación durante 10 minutos a 5000 rpm. En cada lavado, al sólido se le adicionó 50 mL de agua destilada, la cual se desecha.



El sólido recuperado se secó en una estufa a 100 °C por 12 horas para eliminar el exceso de agua. Después el precursor del catalizador fue sometido a reducción a temperatura programada. La reducción a temperatura programada (TPR) se ocupó para reducir las especies de Au a su forma metálica, consiste en colocar el precursor oxidado del catalizador en un tubo de cuarzo en forma de U, en el cual se hace circular un flujo de 28.8 mL/min de una mezcla H₂/Ar (H₂ al 30% vol.) y se calienta a velocidad constante de 2 °C/min hasta alcanzar los 300 °C, temperatura a la cual se mantiene por 2 horas. Posteriormente se enfría a temperatura ambiente.

Las técnicas de caracterización del catalizador tienen como finalidad conocer el tamaño de partículas y el porcentaje de Au depositado sobre TiO₂.

- Microscopía electrónica de barrido (SEM): Se utilizó esta técnica para determinar la composición elemental y morfología del catalizador.
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM): sirve para determinar el tamaño promedio de las partículas y su distribución en el soporte.

3.3. Variables de proceso a analizar

Las variables que serán analizadas en el presente trabajo son las siguientes:



- El disolvente de extracción para la ODS.
- La presencia de CO_2 en la formación in situ de H_2O_2 .
- El efecto que tienen diferentes gases en la desulfuración oxidativa.
- La temperatura.
- La presión.

3.4. Formación de líquido expandido con gas

Estos experimentos fueron realizados en el reactor Parr con el objetivo de formar líquidos expandidos debido a la alta solubilidad del CO_2 en MeCN y EtOH.

La forma en que se realizaron las pruebas fue la siguiente: 50 mL de disolvente (acetonitrilo o etanol) se agregaron al reactor Parr, después se cerró el reactor y se adicionó CO_2 de tal manera que la presión del sistema fuera de 20 atm, luego se cerró la alimentación del gas. Cuando la presión se mantuvo constante (ya que disminuye porque el CO_2 se absorbe en el disolvente) se volvió a adicionar dióxido de carbono hasta tener un valor de 20 atm. Estas adiciones se hicieron de manera sucesiva y cuando la disminución de presión no fue tan significativa, las adiciones se realizaron hasta tener una presión de 30 atm. La temperatura de operación fue 20 °C y no hubo agitación.

También se realizaron las mismas pruebas ocupando H_2 y O_2 en lugar de CO_2 para saber si tienen el mismo comportamiento en los disolventes.



3.5. Descomposición térmica de H_2O_2

Se realizaron dos pruebas de referencia para conocer la cantidad de peróxido de hidrógeno que se descompone a las condiciones en las que se llevaron a cabo las reacciones de ODS.

La forma en que se realizaron es la siguiente: en el matraz de vidrio se agregó 70 mL de disolvente (acetonitrilo o etanol) con agitación constante, cuando la temperatura se mantuvo en 60 °C se adicionó 0.7 mL de H_2O_2 al 30% y se tomaron muestras a los 15, 30, 60 y 120 minutos para ser valoradas por yodometría. En el Apéndice A se describe a detalle la técnica de valoración del H_2O_2 por yodometría.

3.6. Equilibrio químico en la formación de H_2O_2

Se desarrollaron las expresiones algebraicas para obtener la conversión al equilibrio de las reacciones involucradas en el esquema de reacción representado en la Figura 2.3, para saber si alguna modificación en las condiciones de temperatura, presión y composición pudieran favorecer la síntesis de peróxido de hidrógeno sobre las reacciones de formación de agua y de descomposición e hidrogenación del H_2O_2 .



3.7. Pruebas de actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se dividen en dos partes. En la primera se ocupa TiO_2 para catalizar la reacción de ODS en presencia de diferentes atmósferas y en la segunda parte se ocupa el catalizador de oro sobre titania para la formación de H_2O_2 que servirá como oxidante para la ODS.

3.7.1. Actividad catalítica de TiO_2 para ODS

Se realizaron dos series de experimentos con la finalidad de conocer el efecto que tienen la temperatura, la presión, los disolventes de extracción y la presencia de diferentes gases sobre la desulfuración oxidativa de los DBTs presentes en el diésel.

La relación entre el oxígeno reactivo y el azufre ocupada en estos experimentos fue de 6 ($O/S=6$) con la intención de tener un exceso de oxidante para que los reactivos limitantes fueran los compuestos de azufre.

SERIE 1. ODS a presión atmosférica

En estas pruebas se ocuparon dos mezclas reactivas: una disolviendo los DBTs en acetonitrilo (MR MeCN) y otra disolviendo los organoazufrados en etanol (MR EtOH).

Para realizar la experimentación se ocupó el reactor de vidrio al cual se agregaron 70 mL de mezcla reactiva a 0.1 g de TiO_2 y posteriormente se



adicionó 0.7 mL de H₂O₂, a 60 °C y presión atmosférica. La reacción se mantuvo con agitación constante durante 2 horas. Se tomaron alícuotas de 0.5 mL del reactor para el análisis en el cromatógrafo de gases a los 15, 30, 60 y 120 minutos. También se siguió el avance de la reacción de manera indirecta titulando el peróxido de hidrógeno sin reaccionar por yodometría.

El objetivo de las pruebas es conocer que disolvente favorece las reacciones de oxidación de los compuestos de azufre variando la temperatura.

SERIE 2. ODS a diferentes presiones.

La serie 2 se realizó con el propósito de conocer el efecto que tienen los gases H₂, O₂ y CO₂ en la desulfuración oxidativa de los compuestos dibenzotiofénicos a diferentes presiones de operación. También se ocupó N₂, ya que este gas es ocupado como diluyente en la síntesis de H₂O₂ para evitar la mezcla explosiva entre el hidrógeno y el oxígeno.

Estas reacciones se llevaron a cabo en el reactor Parr adicionando 70 mL de MR MeCN, 0.1 g de TiO₂ y 0.7 mL de H₂O₂ para mantener la relación O/S=6, después se cargó el reactor con diferentes atmósferas. Las presiones de operación fueron 12, 24 y 48 atm y temperatura de 60 °C.



Las atmósferas que se manejaron son:

1. H_2
2. O_2
3. $H_2/O_2=0.2$
4. $H_2/O_2=20$
5. CO_2
6. N_2

En el caso de las atmósferas de H_2/O_2 , primero se agregó al reactor el gas que se encontrara en mayor proporción, con la finalidad de evitar el rango de explosividad de la mezcla.

Al igual que las pruebas de la serie 1 se tomaron muestras a los 15, 30, 60 y 120 minutos después que inició la reacción y se analizaron por yodometría y cromatografía de gases con un detector de ionización de flama (GC-FID).

3.7.2. Actividad catalítica de Au/TiO_2 para formación de H_2O_2 y ODS

Estas pruebas fueron realizadas en el reactor Parr para saber si el catalizador de Au es activo para la formación de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno.

La temperatura de operación del reactor fue la ambiental ($20\text{ }^\circ\text{C}$), ya que la síntesis de H_2O_2 se ve favorecida a temperaturas bajas ($< 15^\circ\text{C}$) [Landon y col., 2003].



La formación de peróxido de hidrógeno sólo es cuantificada de manera indirecta con la cantidad de sulfonas formadas, debido a que se obtiene muy poco H₂O₂ y no se pudo valorar por yodometría.

Los pasos que se llevaron a cabo para realizar estos experimentos se describen a continuación: al reactor Parr se agregó 70 mL de mezcla reactiva de acetonitrilo y 0.1 g del catalizador Au/TiO₂, después se cargó con una mezcla de gases.

Se realizaron cinco pruebas en las cuales la relación de los gases fue la siguiente:

1. H₂/O₂=0.2
2. H₂/O₂=0.2, O₂/CO₂=0.25
3. H₂/O₂=20
4. H₂/O₂=20, O₂/CO₂=0.25
5. H₂/O₂=1, O₂/CO₂=0.25

Estas relaciones fueron elegidas a fin de evitar el rango de explosividad de la mezcla H₂/O₂.

La presión de operación fue 24 atm (ya que a esta presión se obtuvo la mayor producción de sulfonas en las pruebas de la serie 1) y se tomaron muestras a los 15, 30, 60 y 120 minutos transcurrida la reacción para analizar por cromatografía de gases.



CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos en las pruebas de actividad de la síntesis directa de H₂O₂ y en la ODS, también se analizan los experimentos de formación de líquidos expandidos con gas.

El análisis de las pruebas catalíticas se hace a través de la producción de sulfonas (DBTO₂, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂). La producción se define como la relación de la concentración de sulfonas obtenidas y la concentración inicial del correspondiente compuesto organoazufrado:

$$\text{Producción} = \frac{C_{\text{sulfona}}}{C_{\text{organoazuf rado}}}$$

4.1. Síntesis y caracterización del catalizador Au/TiO₂

Los resultados reportados por Duque [2012] del SEM y del análisis elemental indican que el contenido experimental de Au en TiO₂ es de 3.7%, valor que se encuentra cerca del nominal (4%). El TEM revela que el tamaño promedio de las partículas de Au es de 4.2 nm, tamaño necesario (>5 nm) para ser consideradas nanopartículas catalíticamente activas para la síntesis de H₂O₂.

4.2. Formación de líquido expandido

Los resultados de la experimentación muestran una alta solubilidad del CO₂ en el acetonitrilo y el etanol. La cantidad de gas que se solubiliza se puede cuantificar por medio de la presión del sistema.

Como una aproximación se puede ocupar para este caso el modelo de Gas Ideal:

$$PV=nRT$$

Dado que la cantidad de moles en fase gas es proporcional a la presión, se puede saber la cantidad de CO₂ absorbida. En las Figuras 4.1 y 4.2 se observa el comportamiento del CO₂ en acetonitrilo y etanol.

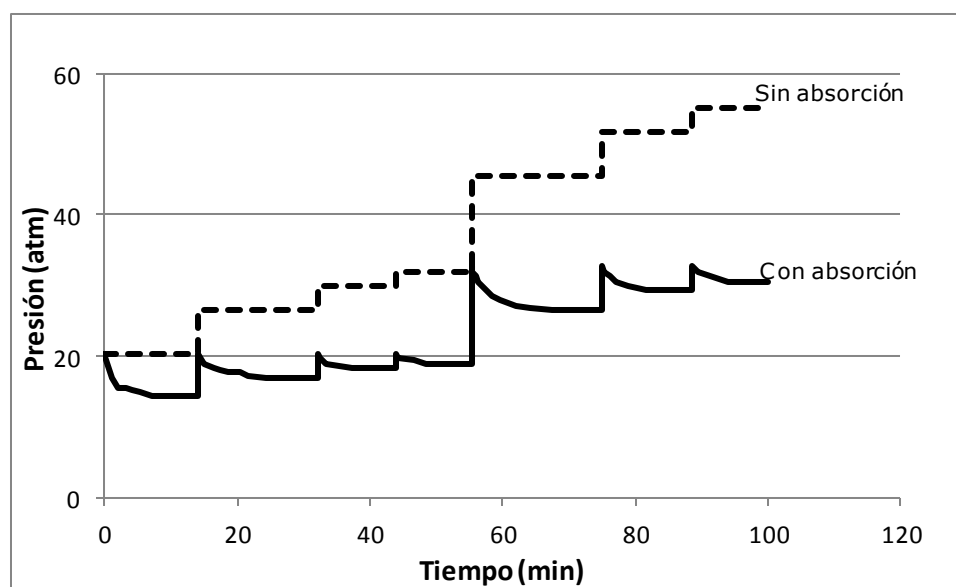


Figura 4.1. Absorción de CO₂ en MeCN

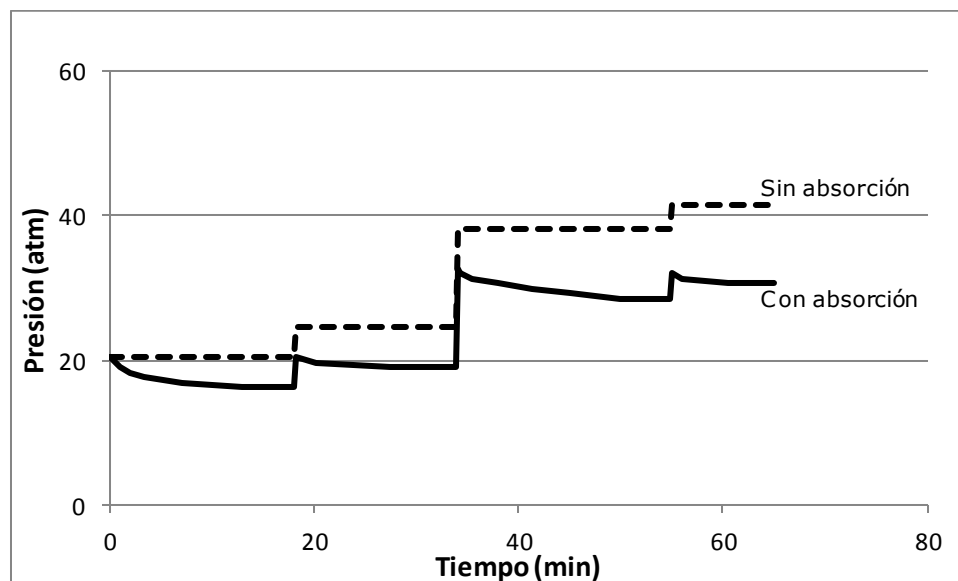


Figura 4.2. Absorción de CO_2 en EtOH

En las figuras anteriores, la línea continua muestra el fenómeno de absorción del dióxido de carbono en los disolventes, teniendo una disminución paulatina de la presión del sistema; cuando la presión permanece constante se adiciona nuevamente CO_2 . Suponiendo que no se disuelve el dióxido de carbono en el MeCN y el EtOH se grafica la línea punteada, en la cual se observa la presión que debería tener el reactor suponiendo que el gas no se absorbe en los disolventes, cada aumento en esta línea representa las adiciones sucesivas de CO_2 .

En estas pruebas, la presión final del sistema fue de 30 atm para ambos disolventes, pero en el caso del acetonitrilo se adicionó en total 97 atm de CO_2 y en el etanol se adicionaron 42 atm del mismo gas. Sabiendo que el volumen del reactor es de 350 mL, se puede calcular el



porcentaje de moles de CO₂ presentes en la fase disolvente con la ecuación de Gas Ideal (Tabla 4.1).

Disolvente	Moles de CO₂ absorbidos (%)
Etanol	26.23
Acetonitrilo	44.44

Tabla 4.1. Porcentaje de absorción de CO₂ en MeCN y EtOH.

En el MeCN se absorbe una mayor cantidad de CO₂ que en el EtOH, esto concuerda con los resultados reportados por Abbott y col. [2006], que indican una mayor solubilidad al aumentar la polaridad del disolvente orgánico.

Debido a que no es posible visualizar un aumento de volumen dentro del reactor Parr, se infiere de manera indirecta que se logra la formación del disolvente expandido por la disminución de la presión del sistema disolviendo CO₂ en acetonitrilo o en etanol.

En las pruebas realizadas donde se ocupó H₂ y O₂ en lugar de dióxido de carbono la disminución de presión no fue tan significativo (menor a 0.5 atm), demostrando así la poca solubilidad de estos gases, que son los reactivos en la formación de H₂O₂.

Los resultados de Lopez y col. [2006; 2008] indican que el CO₂ aumenta la solubilidad del H₂ y O₂ en cuando se forma el GXL, estas condiciones podrían favorecer la formación de H₂O₂ en un medio orgánico.

4.3. Descomposición térmica de H_2O_2

La reacción de descomposición de H_2O_2 produce agua, la cual puede inhibir a la desulfuración oxidativa.

La cantidad de peróxido de hidrógeno que se descompone por efectos térmicos en acetonitrilo y etanol se cuantificó por medio de una titulación yodometrica (Figuras 4.3).

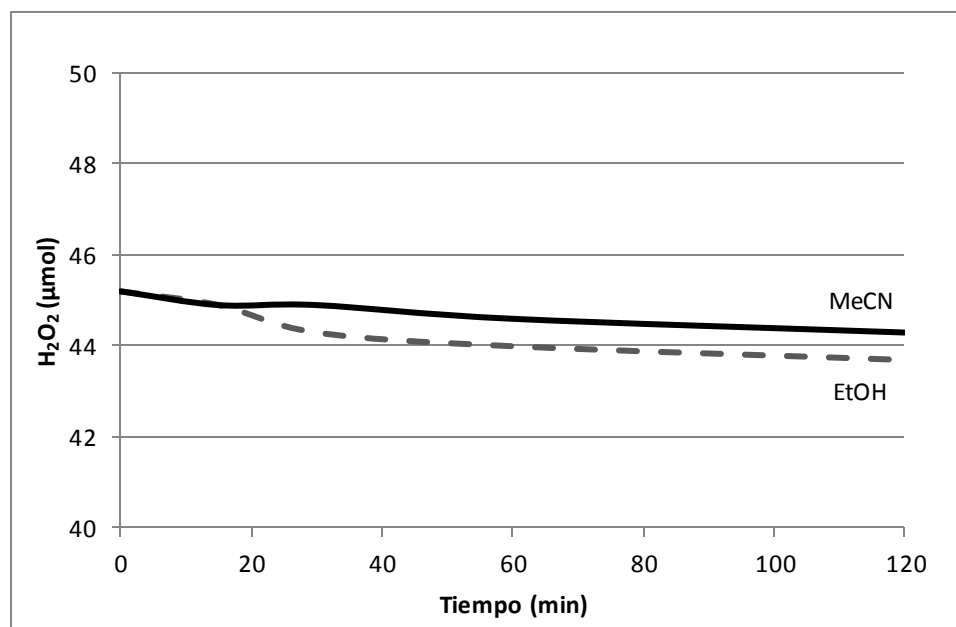


Figura 4.3. Descomposición de H_2O_2 en acetonitrilo y etanol a 60 °C.

La descomposición térmica del peróxido de hidrógeno no es muy significativa. En etanol (línea punteada) el oxidante se descompone térmicamente 3.3% a las 2 horas, mientras que en acetonitrilo (línea



continua) solo se descompone un 2%. Lo cual puede favorecer ligeramente la reacción de ODS en acetonitrilo, al tener más moléculas de peróxido de hidrógeno que pudieran resultar en oxígeno reactivo para la oxidación de los compuestos organoazufrados.

4.4. Cálculos termodinámicos en la formación de H₂O₂

Partiendo de las reacciones implicadas en la síntesis de peróxido de hidrógeno se obtiene una ecuación de la cual se puede obtener la conversión al equilibrio para cada reacción.

$$1. \quad \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \quad \Rightarrow \quad x^2 - \left(1 + \frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{O}_2,0}} + \frac{1}{K_P P_{\text{O}_2,0}}\right)x + \frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{O}_2,0}} = 0$$

$$2. \quad 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad \Rightarrow$$

$$x^3 - \left(1 + \frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{O}_2,0}} - \frac{1}{K_P P_{\text{O}_2,0}}\right)x^2 + \left[\frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{O}_2,0}} + \frac{1}{4} \left(\frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{O}_2,0}}\right)^2\right]x - \frac{1}{4} \left(\frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{O}_2,0}}\right)^2 = 0$$

$$3. \quad \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad \Rightarrow$$

$$x^2 - \frac{K_P (P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} + P_{\text{H}_2,0})}{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} (K_P - 4)}x + \frac{K_P P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} (K_P - 4)} = 0$$

$$4. \quad 2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \quad \Rightarrow \quad x^3 - 2 \frac{K_P}{P_{\text{O}_2,0}}x^2 + 4 \frac{K_P}{P_{\text{O}_2,0}}x - 2 \frac{K_P}{P_{\text{O}_2,0}} = 0$$



En las expresiones anteriores, x es la conversión al equilibrio en fase gas, K_p es la constante de equilibrio en términos de presiones parciales, $P_{i,0}$ es la presión parcial inicial del componente i , y P_i es la presión parcial componente i . En el apéndice B se deducen estas ecuaciones.

El valor de K_p se obtiene de la siguiente manera:

Con el valor de $\Delta G^\circ_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ se puede calcular el valor de la constante de equilibrio K a 25 °C

$$K_{25\text{ }^\circ\text{C}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{25\text{ }^\circ\text{C}}}{RT}\right)$$

Con la siguiente expresión se puede saber el valor de K a cualquier temperatura (T_1). El valor de T es de 298.15 K (25 °C).

$$K(T_1) = K_{25\text{ }^\circ\text{C}} \exp\left[\frac{-\Delta H^\circ_{25\text{ }^\circ\text{C}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

Ahora conociendo el valor de la constante de equilibrio a una temperatura diferente y sabiendo el cambio en el número de moles en la reacción Δn se puede obtener K_p a cualquier temperatura.

$$K_p = K(RT_1)^{\Delta n}$$



Reacción	$\Delta G^{\circ}_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (kcal/mol)	$\Delta H^{\circ}_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (kcal/mol)
1	-31.4	-45.8
2	-56.6	-68.3
3	-81.8	-90.8
4	-25.2	-22.5

Tabla 4.2. Cambio de entalpía y de energía de Gibbs (referenciados 25°C) de las reacciones involucradas en la síntesis de H₂O₂ [Maloney, 8th edition].

Los valores de la constante de equilibrio K_p calculados a diferentes temperaturas son:

Reacción	$K_p(0\text{ }^{\circ}\text{C})$	$K_p(20\text{ }^{\circ}\text{C})$	$K_p(60\text{ }^{\circ}\text{C})$
1	1.24×10^{26}	3.90×10^{23}	3.10×10^{19}
2	1.19×10^{46}	2.22×10^{42}	1.71×10^{36}
3	1.14×10^{66}	1.26×10^{61}	9.40×10^{52}
4	9.62×10^{19}	5.96×10^{18}	5.51×10^{16}

Tabla 4.3. K_p a distintas temperaturas en las reacciones involucradas en la síntesis de H₂O₂.

Ya que los valores de K_p son muy grandes ($>10^{16}$), las reacciones resultan ser irreversibles y termodinámicamente factibles, esto implica que las conversiones al equilibrio sean prácticamente igual a 1. Los datos obtenidos no dan información de las condiciones que pudieran



favorecer la formación de peróxido de hidrógeno sobre las demás reacciones.

4.5. Análisis de la actividad catalítica de TiO_2

Del análisis de los resultados de estas pruebas se podrá conocer las mejores condiciones de temperatura y presión en la ODS con atmósferas de diferente composición.

En las pruebas de actividad de los catalizadores de TiO_2 y Au/TiO_2 , la distribución de los productos de reacción con respecto al tiempo sigue la misma tendencia, manteniéndose prácticamente constante a los 120 minutos. La Figura 4.4 muestra el porcentaje de producción de sulfonas en la reacción de ODS usando la mezcla reactiva de acetonitrilo con titanía a 60 °C y presión atmosférica.

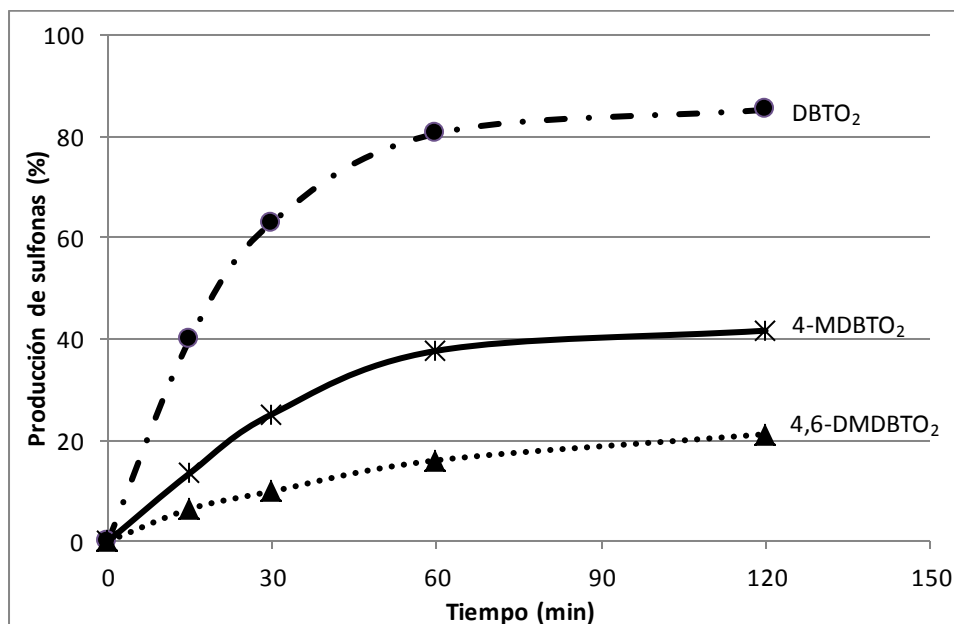


Figura 4.4. Tendencia típica de la producción de sulfonas con respecto al tiempo.

Por lo tanto, únicamente se reportarán la cantidad de sulfonas producidas a los 120 minutos para todas las reacciones catalíticas, con la finalidad de simplificar el análisis de los resultados.

4.5.1. Efecto de la temperatura y del disolvente de extracción en la ODS

Las reacciones de ODS a presión atmosférica usando la mezcla reactiva de acetonitrilo (Figura 4.5) y la mezcla reactiva de etanol (Figura 4.6) se realizaron a 23 y 60 °C.

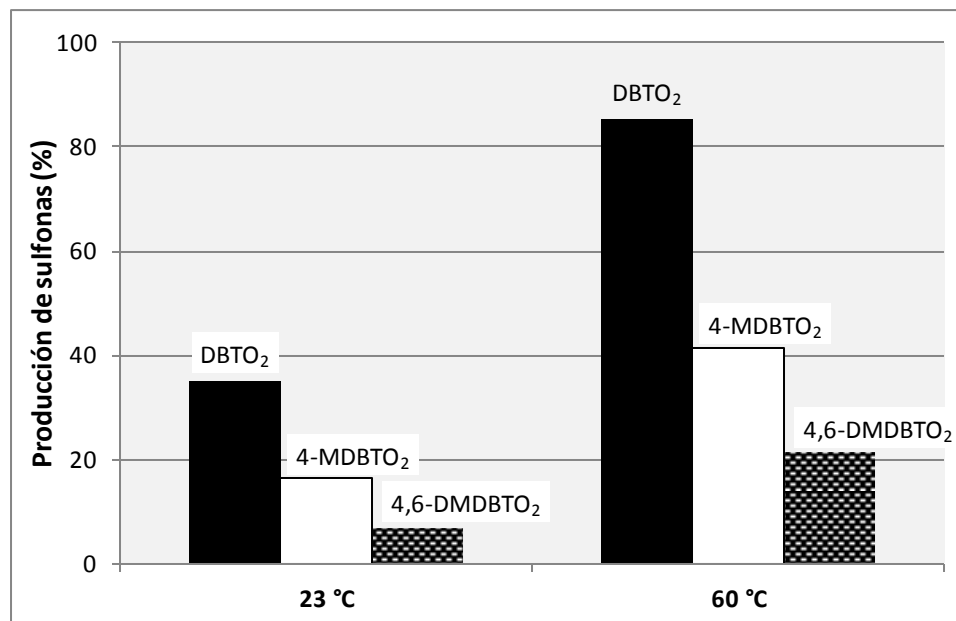


Figura 4.5. ODS en mezcla reactiva de acetonitrilo a presión atmosférica, O/S=6 y catalizador TiO_2 .

El disolvente y la temperatura afectan sensiblemente a la desulfuración oxidativa. El rendimiento a sulfonas aumenta considerablemente cuando se incrementa la temperatura de 23 a 60 °C. En la Figura 4.5 se observa un incremento de 35 a 83% en la producción de $DBTO_2$, de 17 a 43% en $4-MDBTO_2$ y de 7 a 22% para $4,6-DMDBTO_2$ con la mezcla reactiva de MeCN.

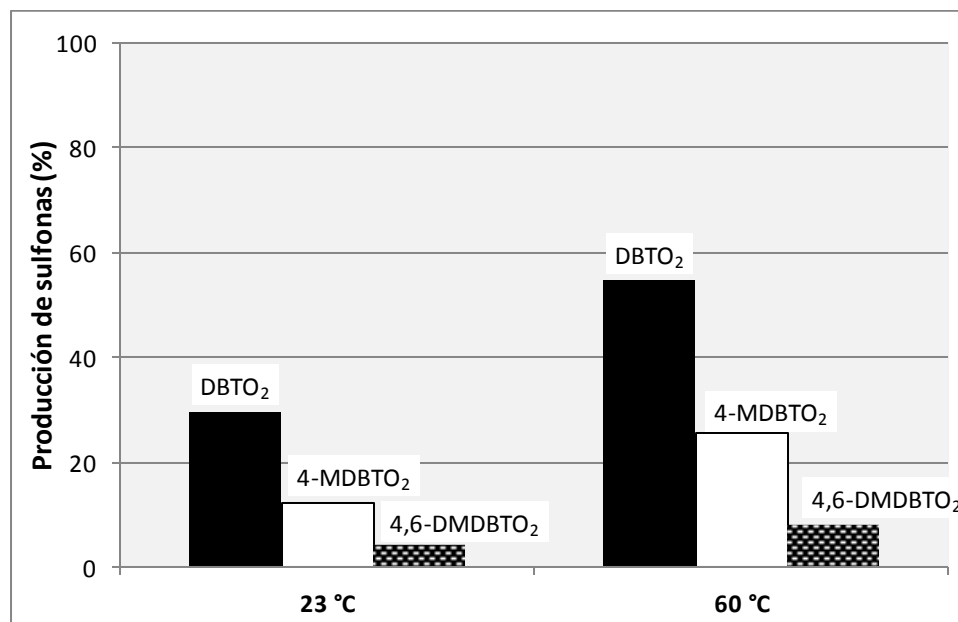


Figura 4.6. ODS en mezcla reactiva de etanol a presión atmosférica, O/S=6 y catalizador TiO₂.

Para la MR EtOH (Figura 4.6), aparte de dar una menor conversión a sulfonas, el incremento de producción con el aumento de temperatura es menor que con acetonitrilo, teniendo para DBTO₂ un incremento de 30 a 55%, en 4-MDBTO₂ de 12 a 26% y para 4,6-DMDBTO₂ de 5 a 10%.

El hecho que con la MR EtOH se obtuviera una menor cantidad de sulfonas (55% de DBTO₂ a 60°C) con respecto de la MR MeCN (85% de DBTO₂ a 60°C), se puede atribuir a que el EtOH solvata más eficazmente a los compuestos azufrados impidiendo que estos se oxiden. Otro factor a considerar es que el acetonitrilo favorece la descomposición selectiva del peróxido de hidrógeno, produciendo especies que promueven la oxidación de los DBTs [Gómez y col., 2005].

4.5.2. Efecto de la presión y composición de la atmósfera en la reacción de ODS

Para conocer el efecto de la presión generada por los gases (O₂, H₂, CO₂ y N₂) en la ODS se realizaron pruebas a 60 °C en el reactor Parr. Las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 muestran la producción de sulfonas obtenidas en estas pruebas con presiones de 12, 24 y 48 atm.

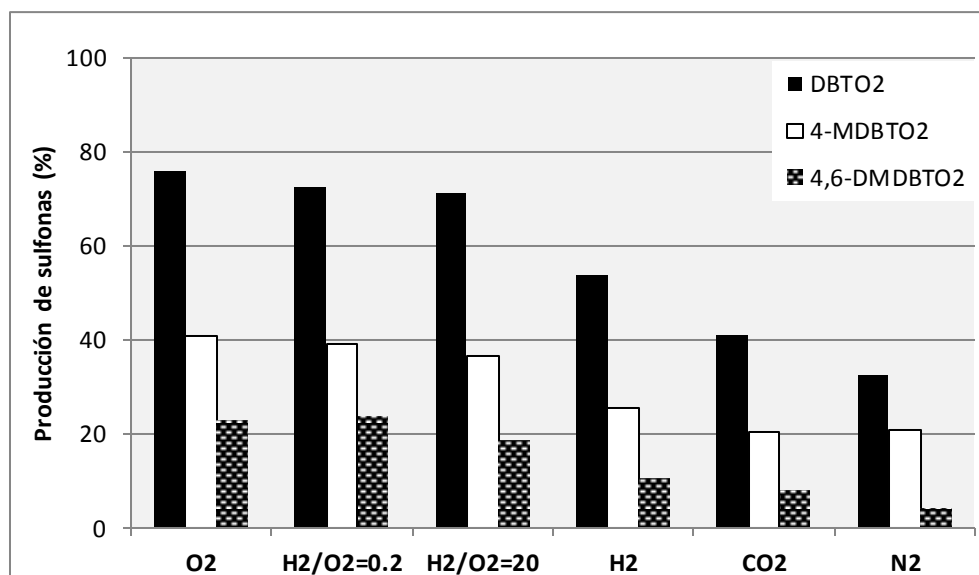


Figura 4.7. ODS en presencia de atmósferas diferentes, P=12 atm, O/S=6, T=60 °C, catalizados TiO₂.

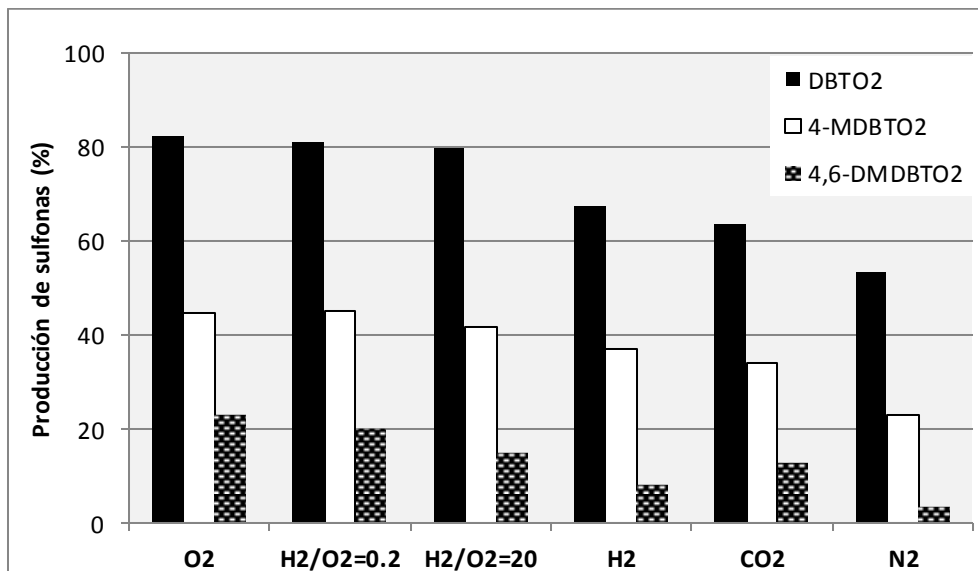


Figura 4.8. ODS en presencia de atmósferas diferentes, P=24 atm, O/S=6, T=60 °C, catalizados TiO₂.

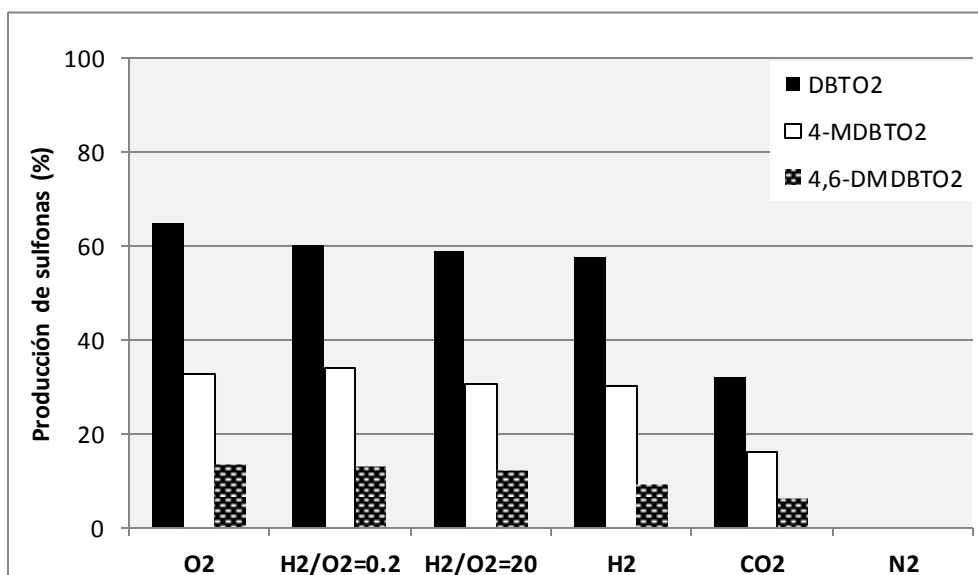


Figura 4.9. ODS en presencia de atmósferas diferentes, P=48 atm, O/S=6, T=60 °C, catalizados TiO₂.



Tomando en cuenta la presión en la cual se obtiene la mayor producción de sulfonas (24 atm), la cantidad de DBTO₂ producida en presencia de O₂ es de 82%, con la mezcla H₂/O₂=0.2 es de 80%, con la mezcla H₂/O₂=20 es de 79%, con H₂ de 67%, con CO₂ de 63% y con N₂ se obtiene 53%.

En las gráficas anteriores, se observa que en general a cualquier presión, el orden de producción de sulfonas depende de la composición de los gases que conforman la atmósfera y es: O₂ > H₂/O₂=20 > H₂ > CO₂ > N₂. Este orden decreciente de producción de sulfonas con respecto a las atmósferas ocupadas puede ser explicado si se toman en cuenta por un lado el H₂ y el O₂, y por otro el CO₂ y el N₂.

Los resultados obtenidos con las atmósferas de oxígeno, hidrógeno y sus mezclas encuentran justificación si se considera el desplazamiento del equilibrio químico de las reacciones implicadas en la síntesis de peróxido de hidrógeno, provocado por la presencia de estos gases en el sistema de reacción:

1. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (formación de H₂O₂)
2. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (formación de H₂O)
3. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (hidrogenación de H₂O₂)
4. $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (descomposición de H₂O₂)



Con la atmósfera de O_2 se da la mayor producción ya que favorece la estabilidad del peróxido de hidrógeno desplazando el equilibrio a la izquierda en la reacción 4.

Con las mezclas de $H_2/O_2=20$ y $H_2/O_2=0.2$ se favorece la formación de peróxido de hidrógeno y de agua (reacciones 1 y 2) provocando que el rendimiento de la ODS sea menor con respecto al rendimiento obtenido con la atmósfera de O_2 .

Una atmósfera de hidrógeno provoca la hidrogenación del peróxido dando como producto agua en la reacción 3, inhibiendo así la formación de los peroxocomplejos.

El CO_2 y el N_2 pueden considerarse como inertes en la ODS, ya que no participan en ninguna de las reacciones, pero ambos provocan una disminución en la producción de sulfonas.

El dióxido de carbono con acetonitrilo en las condiciones que se realizaron estas pruebas (60 °C; 12, 24 y 48 atm) es muy probable que hayan formado un líquido expandido. Abbott y col. [2009] mencionan que un GXL tiene un mayor poder de solvatación respecto del disolvente del cual procede y sabiendo que la oxidación de los DBTs disminuye si el disolvente solvata demasiado a los compuestos de azufre [Gómez y col., 2005], entonces es de esperarse una disminución en la producción de sulfonas cuando la ODS se lleva a cabo en presencia de una atmósfera de CO_2 .

En el caso de nitrógeno, se esperaría que no tuviera efectos notables en la ODS al ser un gas muy poco reactivo, pero los resultados muestran

que la oxidación de los DBTs se inhibe, ya que al ocupar una atmósfera de N₂ se produce la menor cantidad de sulfonas en comparación con los otros gases. Esto indica que deben existir otros factores que influyen en el sistema y la manera en que es realizada la experimentación no permite conocer a fondo el fenómeno para proponer una posible explicación. Cabe mencionar que la prueba de ODS con N₂ a 48 atm no fue realizada por limitaciones en cuanto a la presión de descarga del tanque de almacenamiento de nitrógeno, del cual se alimenta al reactor.

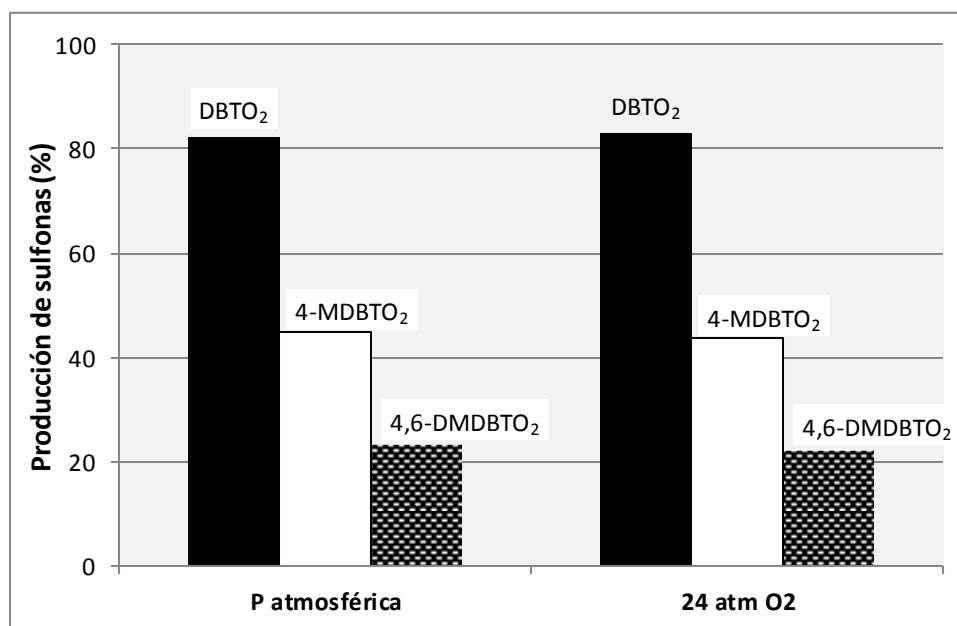


Figura 4.10. ODS en MeCN, O/S=6, T=60 °C, catalizados TiO₂.

Comparando la producción de sulfonas obtenidas en la prueba de ODS a 60 °C, presión atmosférica y O/S=6 en MeCN (Figura 4.5) con la prueba



de ODS a 60 °C con 24 atm de O₂, O/S=6 en MeCN (Figura 4.8) por ser la prueba de ODS con presión que dio el mayor rendimiento, se tienen valores similares (Figura 4.10), lo que señala que prácticamente no hay efectos inhibitorios generados por el oxígeno a esas condiciones.

Por otro lado, la cantidad de DBTO₂ que se obtiene con la atmósfera de oxígeno (gas que favorece más a la ODS) a 12 atm es de 76%, a 24 atm de 82% y a 48 atm de 65%. El orden descendente de rendimiento a sulfonas con respecto a la presión es 24 atm > 12 atm > 48 atm, manteniéndose esta tendencia para todas los gases manejados en la ODS.

Teniendo en consideración que, por lo general, la solubilidad de los gases en un líquido aumenta al incrementar la presión a temperatura constante, es que se puede justificar el hecho que exista una mayor actividad catalítica en las pruebas realizadas a 24 atm que a 12 atm, porque aumenta la cantidad de la fase gas disuelta en la mezcla reactiva.

De acuerdo a lo anterior, se esperaría que a 48 atm la ODS tuviera el mayor rendimiento, pero los resultados indican se tiene la menor conversión. Es probable que al conocer la cinética de la reacción y los procesos de transferencia de materia a detalle, se pueda discernir cuales son variables que afectan al sistema.

Con la información obtenida de estas pruebas se sabe que la presencia de oxígeno aumenta la producción de sulfonas en comparación con los otros gases teniendo mejores resultados a operando el reactor a 24 atm.



4.6. Análisis de la actividad catalítica de Au/TiO_2

Después de explorar las variables de temperatura, presión y composición de los gases en la reacción de ODS, se realizaron los experimentos para conocer las condiciones en las cuales la producción de peróxido de hidrógeno para la oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos se pueda llevar a cabo.

4.6.1. Presencia de CO_2 y efecto de la relación de H_2/O_2

Las pruebas para la obtención de H_2O_2 se realizaron a temperatura ambiente (20 °C) para poder favorecer la formación del oxidante. Si bien la ODS se lleva a cabo a temperaturas mayores (60 °C), la síntesis del oxidante se ve favorecida a bajas temperaturas (<15 °C).

La presión a la cual se llevaron a cabo las reacciones fue de 24 atm, por ser la que dio mejores resultados en la conversión de los DBTs en las pruebas de actividad catalítica del óxido de titanio.

Se trabajó con distintas relaciones de H_2/O_2 , también se ocupó CO_2 para aumentar la solubilidad de los gases y para evitar mezclas explosivas.

Ya que no es posible cuantificar la cantidad tan baja producida de peróxido por yodometría, sólo se verificará la presencia del oxidante por medio de la producción de sulfonas. En la Figura 4.11 se observan los resultados obtenidos.

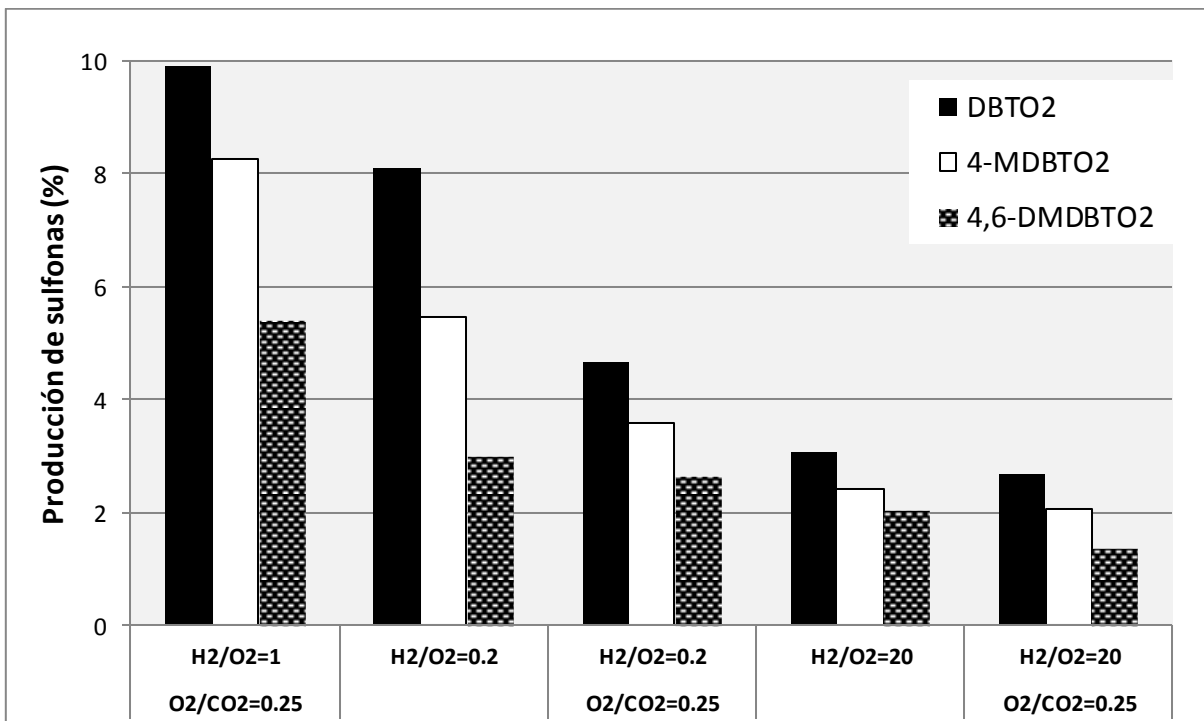


Figura 4.11. Producción in situ de H₂O₂ para la desulfuración oxidativa de los DBTs, P=24 atm, T=20 °C, catalizador Au/TiO₂.

La mayor producción se da manteniendo una relación de H₂/O₂=1, donde el porcentaje de producción es de 9.9% para DBTO₂, 8.3% para 4-MDBTO₂ y 5.4% para 4,6-DMDBTO₂. En contraste, se obtienen valores de 2.7% para DBTO₂, 2.1% para 4-MDBTO₂ y 1.4% para 4,6-DMDBTO₂ con la relación H₂/O₂=20 con CO₂; estos valores son aproximadamente un 25% de la cantidad de sulfonas producidas cuando se maneja una relación de uno entre el hidrógeno y el oxígeno

Con respecto a la composición de los gases, el orden decreciente de obtención de sulfonas es:



1. $H_2/O_2=1$, $O_2/CO_2=0.25$

Los gases precursores del H_2O_2 se encuentran en una relación equimolar, por lo que se favorece la síntesis de peróxido que se ve reflejada en la mayor producción a sulfonas.

2. $H_2/O_2=0.2$

Esta relación se aleja de la estequiométrica, pero al tener una mayor cantidad de oxígeno sigue favoreciéndose la formación del oxidante.

3. $H_2/O_2=0.2$, $O_2/CO_2=0.25$

Al estar presente el dióxido de carbono disminuye la concentración de H_2 y O_2 , lo que provoca una disminución de obtención de sulfonas.

4. $H_2/O_2=20$

Con una relación de 20 la cantidad de oxidante sintetizado es menor al tener más hidrógeno que oxígeno. De acuerdo con el esquema de reacciones de la Figura 2.3, se observa que un aumento en la concentración de H_2 se forma preferentemente agua.

5. $H_2/O_2=20$, $O_2/CO_2=0.25$

Estas condiciones son en las que la síntesis de peróxido de hidrógeno es menor, al disminuir la concentración de los reactivos por la presencia de CO_2 , aparte de tener en mayor cantidad al hidrógeno.

En la síntesis directa de peróxido de hidrógeno hay que considerar varios factores como lo es la temperatura, presión y composición. Teniendo cantidades iguales de H_2 y O_2 se favorece la formación de

peróxido de hidrógeno sobre el agua, pero resulta riesgoso trabajar con mezclas explosivas por lo que se ocupa CO₂ como diluyente. En caso de ocupar concentraciones fuera del rango de explosividad es más conveniente tener una atmósfera donde el oxígeno se encuentre en mayor cantidad que el hidrógeno.

En la Figura 4.12 se muestra un ciclo catalítico propuesto por Song y col. [2009], donde el H₂O₂ es sintetizado catalíticamente sobre el oro a partir de hidrógeno y oxígeno. Simultáneamente, el H₂O₂ migra hacia un sitio activo de TiO₂ degradándose en especies que son responsables de la oxidación de los compuestos de azufre pasando de sulfóxidos a sulfonas.

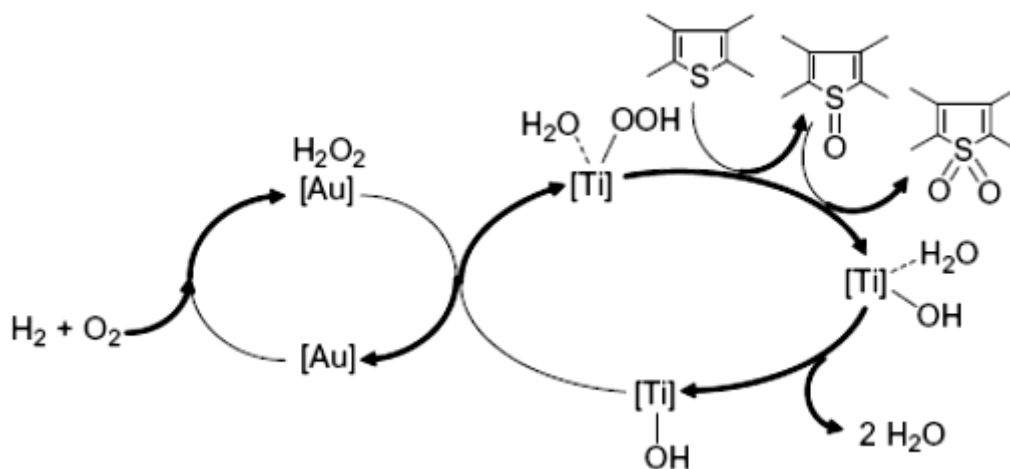


Figura 4.12. Ciclo catalítico de la ODS con producción in situ de H₂O₂ [Song y col., 2009].



El orden de reactividad de los compuestos organoazufrados en todas las pruebas de actividad es: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. Esto sugiere que la oxidación de los dibenzotiofenos se ve afectada por los grupos alquilo que se encuentran cerca del átomo de azufre que obstaculizan la reacción por impedimento estérico.

4.7. Resumen

Se comprobó que el CO₂ es altamente soluble en acetonitrilo y etanol, pudiéndose formar en las condiciones de operación líquidos expandidos que, por sus propiedades fisicoquímicas, favorecen la síntesis de peróxido de hidrógeno.

El acetonitrilo resultó ser un mejor disolvente de extracción que el etanol en la ODS. La temperatura de reacción es un factor que afecta en gran medida a la oxidación de los dibenzotiofenos, dando una mayor producción de sulfonas a 60 °C.

Realizar la desulfuración oxidativa de los DBTs ocupando TiO₂ como catalizador en presencia de distintas atmósferas, influye en la conversión de sulfonas, obteniendo el mayor rendimiento cuando se ocupa O₂ y el menor en presencia de N₂.

La relación H₂/O₂ afecta la síntesis de H₂O₂ ocupando Au/TiO₂ como catalizador, para llevar a cabo la oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos. Con una relación equimolar de los gases reactivos se obtiene una mayor cantidad de H₂O₂.



De las pruebas realizadas, las condiciones más adecuadas para realizar la formación de H_2O_2 ocupado como oxidante en la ODS con el catalizador bifuncional Au/TiO_2 es teniendo una atmósfera en la cual la relación H_2/O_2 sea 1, en presencia CO_2 a 20 °C y 24 atm.



CONCLUSIONES

Debido a la alta solubilidad que presenta el CO₂ en acetonitrilo y etanol es posible la formación de disolventes expandidos.

En todas las pruebas de actividad catalítica el orden de reactividad de las moléculas azufradas es DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT debido al impedimento estérico que provocan los grupos metilo en la oxidación catalítica.

Las pruebas realizadas indican que el óxido de titanio es catalíticamente activo para la desulfuración oxidativa de los dibenzotiofenos presentes en el diesel.

Se observó una mayor producción de sulfonas ocupando acetonitrilo como disolvente de extracción con respecto al etanol, debido a que el MeCN facilita la formación de especies que oxidan a los compuestos organoazufrados además de no solvatarlos con tanta eficacia, permitiendo que reaccionen.

La temperatura y la presión afectan de manera significativa la ODS, dando mejores resultados operar en condiciones de 60 °C y 24 atm de presión.



CONCLUSIONES

Realizar la desulfuración oxidativa de los DBTs en presencia de gases como O₂, H₂, CO₂ y N₂ provoca una disminución en la producción de sulfonas en comparación si se lleva a cabo a presión atmosférica

La presencia de oxígeno, en comparación de las otras atmósferas, favorece la ODS ocupando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, ya que interviene en las reacciones involucradas en la síntesis de H₂O₂ evitando que se descomponga térmicamente.

Con una atmósfera de CO₂ disminuye la producción de sulfonas, ya que el gas provoca un aumento en el poder de solvatación del disolvente, impidiendo que los DBTs puedan reaccionar con los peroxocomplejos.

La desulfuración oxidativa de los compuestos organoazufrados se ve inhibida en una atmósfera de nitrógeno.

Ocupar dióxido de carbono permite evitar las zonas de explosividad de la mezcla H₂/O₂ ya que actúa como diluyente.

El catalizador Au/TiO₂ resultó ser activo para producir peróxido de hidrógeno que sirvió para oxidar a los DBTs.

Con una temperatura de 20 °C, presión de 24 atm y teniendo una relación equimolar de hidrógeno y oxígeno, ocupando CO₂ para aumentar la solubilidad de los gases, se tuvo la mejor producción en la formación in situ de H₂O₂ para la desulfuración oxidativa de los compuestos dibenzotiofénicos.



REFERENCIAS

Abbott, A. P.; Hope, E. G.; Mistry, R.; Stuart, A. M. (2009). Probing the structure of gas expanded liquids using relative permittivity, density and polarity measurements. *Green Chemistry* **11**, 1530–1535.

Anisimov, A. V. and Tarakanova, A. V. (2009). Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Raw Materials. *Russian Journal of General Chemistry* **79**, 32-40.

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

Campos, J. M.; Capel, M. C.; Perez, P.; Fierro J. L. (2010). Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **85**, 879–890.

Cedeño, L.; Hernández, E.; Pedraza, F.; Florentino, M. (2005). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* **107–108**, 564-569.

Cedeño, L.; Ramos, M.; Méndez, M.; Ramírez, J. (2011). Oxidative desulfurization of dibenzothiophene compounds with titania based catalysts. *Catalysis Today* **172**, 189– 194.



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

Duque Adame, A. J. Desulfuración oxidativa con catalizadores de oro y plata. México, 2012, 68 p. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.

Edwards, J. K.; Solsona, B. E.; Landon, P.; Carley, A. F.; Herzing, A.; Kiely, C. J.; Hutchings; G. J. (2005). Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂-supported Au–Pd catalysts. *Journal of Catalysis* **236**, 69–79.

Ford, J. W.; Janakat, M. E.; Lu, J.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. (2008). Local Polarity in CO₂-Expanded Acetonitrile: A Nucleophilic Substitution Reaction and Solvatochromic Probes. *The Journal of Organic Chemistry* **73**, 3364–3368.

García, J. L.; Fuentes, G. A.; Hernández, M. E.; García, P.; Murrieta, F.; Jiménez, 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, H. and Cedeño, L. (2005). Solvent effect on during oxidation-extraction. Desulfuration process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of chemical reactor engineering* **3**, A28.

González, O. and Cedeño, L. (2009). V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catalysis Today* **148**, 42-48.



Hallett, J. P.; Kitchens, C. L.; Hernández, R.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. (2006). Probing the Cybotactic Region in Gas-Expanded Liquids (GXLs). *Accounts of Chemical Research* **39**, 531-538.

Houndonougbo, Y.; Jin, H.; Rajagopalan, B.; Wong, K.; Kuczera, K.; Subramaniam, B.; Laird, B. (2006). Phase Equilibria in Carbon Dioxide Expanded Solvents: Experiments and Molecular Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 13195-13202.

Hulea, V.; Fajula, F.; Bousquet, J. (2001). Mild Oxidation with H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves—A very Efficient Method for Removing Aromatic Sulfur Compounds from Fuels. *Journal of Catalysis* **198**, 179–186.

Hutchings, G. J. (2005). Catalysis by gold. *Catalysis Today* **100**, 55–61.

Hutchings, G. J. (2007). A golden future for green chemistry. *Catalysis Today* **122**, 196–200.

Ishihara, T.; Ohura, Y.; Yoshida, S.; Hata, Y.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. (2005). Synthesis of hydrogen peroxide by direct oxidation of H₂ with O₂ on Au/SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General* **291**, 215–221.

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: Science and Engineering* **53**, 199–255.

Ito, E. and Rob van Veen, J. A. (2006). On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis Today* **116**, 446–460.



Landon, P.; Collier, P. J.; Carley, A. F.; Chadwick, D.; Papworth, A. J.; Burrows, A.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. (2003). Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Pd and Au catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**, 1917–1923.

Liu, Q. and Lunsford, J. H. (2006). The roles of chloride ions in the direct formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over a Pd/SiO₂ catalyst in a H₂SO₄/ethanol system. *Journal of Catalysis* **239**, 237– 243.

Lopez, Z. K.; Aki, S. N.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F. (2006). Enhanced Solubility of Oxygen and Carbon Monoxide in CO₂-Expanded Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**, 5351-5360.

Lopez, Z. K.; Aki, S. N.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F. (2008). Enhanced Solubility of Hydrogen in CO₂-Expanded Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**, 570-576.

Ma, S.; Li, G.; Wang, X. (2010). Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂/O₂ and oxidation of thiophene over supported gold catalysts. *Chemical Engineering Journal* **156**, 532-539.

Maloney, J. O. (8th edition). Perry's Chemical Engineers' Handbook. Mc Graw-Hill.

Moreno, T.; García, J.; Plucinski, P.; Sánchez, M. J.; Cocero, M. J. (2010). Direct synthesis of H₂O₂ in methanol at low pressures over Pd/C catalyst: Semi-continuous process. *Applied Catalysis A: General* **386**, 28–33.



Navarro, J. F.; Gómez, H.; Cedeño, L. (2006). Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diesel y turbosina, con catalizadores de V₂O₅ soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **5**, 293-300.

Ntainjua, E. N.; Piccinini, M.; Pritchard, J. C.; Edwards, J. K.; Carley, A. F.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. (2011). Direct synthesis of hydrogen peroxide using ceria-supported gold. *Catalysis Today* **178**, 47-50.

OMS Organización Mundial de la Salud. <http://www.who.int/es/>

Park, S.; Lee, J.; Song, J. H.; Kim, T. J.; Chung, Y. M.; Oh, S. H.; Song, I. K. (2012). Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over Pd/HZSM-5 catalysts: Effect of Brønsted acidity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **363–364**, 230–236.

Pawalec, B.; Navarro, R. M.; Campos, J. M.; Fierro J. L. (2011). Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis Science & Technology* **1**, 23-42.

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

Samanta, C. (2008). Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process. *Applied Catalysis A: General* **350**, 133–149.

SMA Secretaría del Medio Ambiente, México. <http://www.sma.df.gob.mx>



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

Song, H.; Li, G.; Wang, X. (2009). In situ synthesis of Au/Ti-HMS and its catalytic performance in oxidation of bulky sulfur compounds using in situ generated H₂O₂ in the presence of H₂/O₂. *Microporous and Mesoporous Materials* **120**, 346–350.

Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today* **153**, 1-68.

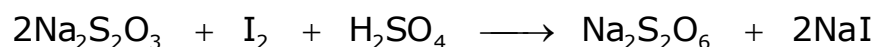
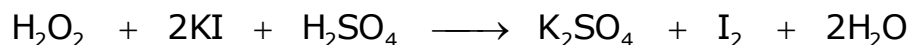
Voloshin, Y.; Halder, R.; Lawal, A. (2007). Kinetics of hydrogen peroxide synthesis by direct combination of H₂ and O₂ in a microreactor *Catalysis Today* **125**, 40-47.

Zanella, R.; Cedeño, L.; Viveros, O.; Mireles, E. (2007). Desulfuración oxidativa de organoazufrados con catalizadores de oro y plata soportados en óxido de titanio. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **6**, 147-156.



APÉNDICE A YODOMETRÍA

Una manera de conocer la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en la reacción es por medio de una yodometría. Es un método analítico indirecto, donde un exceso de iones yoduro son adicionados a una solución que contiene al agente oxidante (H₂O₂) en medio ácido produciendo una cantidad equivalente de yodo, que será titulado con una solución de tiosulfato de sodio, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Las sustancias utilizadas en la yodometría son las siguientes:

- Ácido sulfúrico al 5% vol. Se disuelven 50 mL de H₂SO₄ concentrado en 1 L de agua destilada.
- Yoduro de potasio. Se hace una disolución de 4 g de KI en 100 mL de agua destilada.
- Tiosulfato de sodio. Se disuelven 952.4 mg de Na₂S₂O₃ en 1 L de agua destilada.
- Heptamolibdato de amonio al 20% wt. Es una disolución de 20 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O en 100 mL de agua destilada.



- Almidón acuoso. Se disuelven 0.1 g de almidón en 50 mL de agua destilada hirviendo y se deja en ebullición unos minutos para evitar la contaminación por microorganismos, posteriormente se deja enfriar.

El procedimiento para realizar la yodometría es el siguiente:

- A un matraz Erlenmeyer se adicionan 15 mL de ácido sulfúrico al 5%.
- Se agregan 2.5 mL de la solución de KI.
- Se agregan 3 gotas de la disolución de heptamolibdato de amonio para catalizar la formación de I_2 .
- Se agrega una alícuota de 0.5 mL de la mezcla proveniente del reactor.
- La solución anterior se titula con el tiosulfato de sodio acuoso hasta conseguir un color amarillo pálido.
- Adicionar 2 mL de la solución de almidón, se tendrá la disolución de color azul.
- Continuar titulando hasta que la solución se tome transparente.

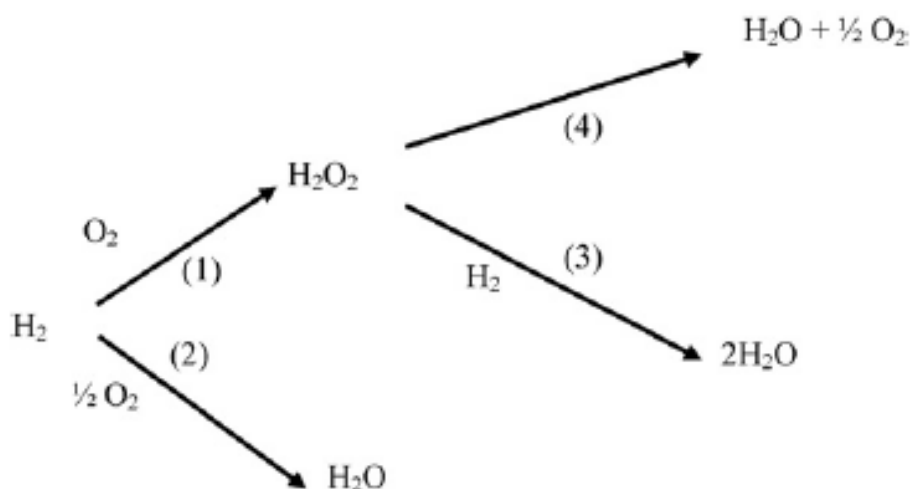
Con el volumen de tiosulfato de sodio gastado se puede saber la cantidad de peróxido de hidrógeno contenida en la alícuota proveniente del reactor.



APÉNDICE B

CÁLCULOS TERMODINÁMICOS

El esquema de reacción para la síntesis de peróxido de hidrógeno es el siguiente:



A continuación se muestra el desarrollo matemático para obtener las conversiones al equilibrio de las cuatro reacciones anteriores ocupando la siguiente nomenclatura:

P_i = presión parcial del componente i

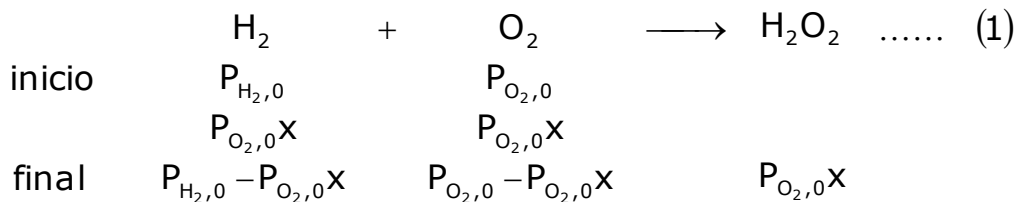
$P_{i,0}$ = presión parcial inicial del componente i

x = conversión al equilibrio

K_p = constante de equilibrio en términos de presiones parciales



APÉNDICES



$$\begin{aligned}
 K_P &= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}} = \frac{P_{\text{O}_2,0}x}{(P_{\text{H}_2,0} - P_{\text{O}_2,0}x)(P_{\text{O}_2,0} - P_{\text{O}_2,0}x)} = \frac{P_{\text{O}_2,0}x}{(P_{\text{H}_2,0} - P_{\text{O}_2,0}x)P_{\text{O}_2,0}(1-x)} \\
 &= \frac{x}{(P_{\text{H}_2,0} - P_{\text{O}_2,0}x)(1-x)} = \frac{x}{P_{\text{H}_2,0} - P_{\text{O}_2,0}x - P_{\text{H}_2,0}x + P_{\text{O}_2,0}x^2},
 \end{aligned}$$

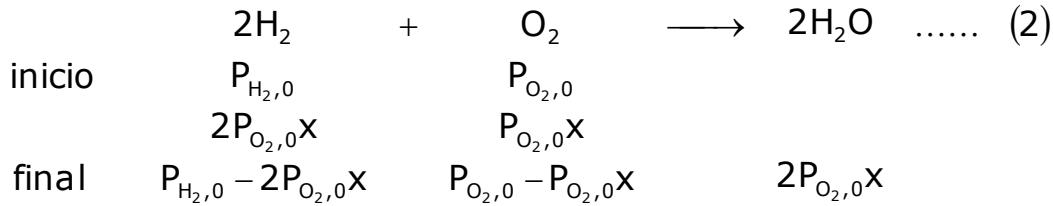
$$K_P = \frac{x}{P_{\text{O}_2,0}x^2 - (P_{\text{O}_2,0} + P_{\text{H}_2,0})x + P_{\text{H}_2,0}}, \quad [P_{\text{O}_2,0}x^2 - (P_{\text{O}_2,0} + P_{\text{H}_2,0})x + P_{\text{H}_2,0}]K_P = x,$$

$$P_{\text{O}_2,0}x^2 - (P_{\text{O}_2,0} + P_{\text{H}_2,0})x + P_{\text{H}_2,0} = \frac{1}{K_P}x, \quad x^2 - \left(1 + \frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{O}_2,0}}\right)x + \frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{O}_2,0}} = \frac{1}{K_P P_{\text{O}_2,0}}x,$$

$$\therefore x^2 - \left(1 + \frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{O}_2,0}} + \frac{1}{K_P P_{\text{O}_2,0}}\right)x + \frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{O}_2,0}} = 0$$



APÉNDICES



$$K_P = \frac{\text{P}_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}{\text{P}_{\text{H}_2}^2 \text{P}_{\text{O}_2}} = \frac{(2\text{P}_{\text{O}_2,0}\text{x})^2}{(\text{P}_{\text{H}_2,0} - 2\text{P}_{\text{O}_2,0}\text{x})^2 (\text{P}_{\text{O}_2,0} - \text{P}_{\text{O}_2,0}\text{x})} = \frac{4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^2}{(\text{P}_{\text{H}_2,0} - 2\text{P}_{\text{O}_2,0}\text{x})^2 \text{P}_{\text{O}_2,0} (1 - \text{x})}$$

$$= \frac{4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^2}{(\text{P}_{\text{H}_2,0} - 2\text{P}_{\text{O}_2,0}\text{x})^2 (1 - \text{x})} = \frac{4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^2}{(\text{P}_{\text{H}_2,0}^2 - 4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0}\text{x} + 4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^2)(1 - \text{x})}$$

$$= \frac{4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^2}{(\text{P}_{\text{H}_2,0}^2 - 4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0}\text{x} + 4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^2) - (\text{P}_{\text{H}_2,0}^2 \text{x} - 4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0}\text{x}^2 + 4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^3)}$$

$$= \frac{4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^2}{-4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^3 + 4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^2 + 4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0}\text{x}^2 - 4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0}\text{x} - \text{P}_{\text{H}_2,0}^2 \text{x} + \text{P}_{\text{H}_2,0}^2}$$

$$K_P = \frac{-4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^2}{4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^3 - (4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 + 4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0})\text{x}^2 + (4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0} + \text{P}_{\text{H}_2,0}^2)\text{x} - \text{P}_{\text{H}_2,0}^2}$$

$$[4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^3 - (4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 + 4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0})\text{x}^2 + (4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0} + \text{P}_{\text{H}_2,0}^2)\text{x} - \text{P}_{\text{H}_2,0}^2] K_P = -4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^2,$$

$$4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^3 - (4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 + 4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0})\text{x}^2 + (4\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0} + \text{P}_{\text{H}_2,0}^2)\text{x} - \text{P}_{\text{H}_2,0}^2 = -4 \frac{\text{P}_{\text{O}_2,0}}{K_P} \text{x}^2,$$

$$4\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 \text{x}^3 - 4(\text{P}_{\text{O}_2,0}^2 + \text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0})\text{x}^2 + 4\left(\text{P}_{\text{H}_2,0}\text{P}_{\text{O}_2,0} + \frac{1}{4}\text{P}_{\text{H}_2,0}^2\right)\text{x} - \text{P}_{\text{H}_2,0}^2 = -4 \frac{\text{P}_{\text{O}_2,0}}{K_P} \text{x}^2,$$

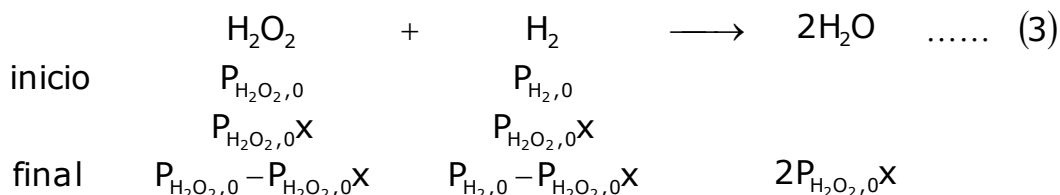


$$x^3 - \left(1 + \frac{P_{H_2,0}}{P_{O_2,0}}\right)x^2 + \left[\frac{P_{H_2,0}}{P_{O_2,0}} + \frac{1}{4}\left(\frac{P_{H_2,0}}{P_{O_2,0}}\right)^2\right]x - \frac{1}{4}\left(\frac{P_{H_2,0}}{P_{O_2,0}}\right)^2 = -\frac{1}{K_p P_{O_2,0}}x^2,$$

$$\therefore x^3 - \left(1 + \frac{P_{H_2,0}}{P_{O_2,0}} - \frac{1}{K_p P_{O_2,0}}\right)x^2 + \left[\frac{P_{H_2,0}}{P_{O_2,0}} + \frac{1}{4}\left(\frac{P_{H_2,0}}{P_{O_2,0}}\right)^2\right]x - \frac{1}{4}\left(\frac{P_{H_2,0}}{P_{O_2,0}}\right)^2 = 0$$



APÉNDICES



$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}_2} P_{\text{H}_2,0}} = \frac{(2P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x)^2}{(P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} - P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x)(P_{\text{H}_2,0} - P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x)} = \frac{4P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}^2 x^2}{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}(1-x)(P_{\text{H}_2,0} - P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x)}$$

$$= \frac{4P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x^2}{(1-x)(P_{\text{H}_2,0} - P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x)} = \frac{4P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x^2}{(P_{\text{H}_2,0} - P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x) - (P_{\text{H}_2,0}x - P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x^2)},$$

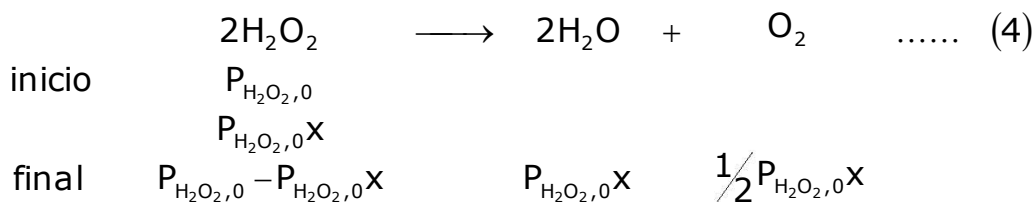
$$K_p = \frac{4P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x^2}{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x^2 - (P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} + P_{\text{H}_2,0})x + P_{\text{H}_2,0}},$$

$$[P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x^2 - (P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} + P_{\text{H}_2,0})x + P_{\text{H}_2,0}] K_p = 4P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x^2,$$

$$\left(P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} - 4 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}}{K_p} \right) x^2 - (P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} + P_{\text{H}_2,0})x + P_{\text{H}_2,0} = 0,$$

$$x^2 - \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} + P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} - 4 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}}{K_p}} x + \frac{P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} - 4 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}}{K_p}} = 0,$$

$$\therefore x^2 - \frac{K_p(P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} + P_{\text{H}_2,0})}{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}(K_p - 4)} x + \frac{K_p P_{\text{H}_2,0}}{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}(K_p - 4)} = 0$$



$$\begin{aligned}
 K_P &= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}_2}^2} = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x)^2 \frac{1}{2} P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x}{(P_{\text{H}_2\text{O}_2,0} - P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}x)^2} = \frac{\frac{1}{2} P_{\text{O}_2,0}^3 x^3}{P_{\text{H}_2\text{O}_2,0}^2 (1-x)^2} \\
 &= \frac{P_{\text{O}_2,0} x^3}{2(1-x)^2} = \frac{P_{\text{O}_2,0} x^3}{2(1-2x+x^2)},
 \end{aligned}$$

$$K_P = \frac{P_{\text{O}_2,0} x^3}{2x^2 - 4x + 2}, \quad (2x^2 - 4x + 2)K_P = P_{\text{O}_2,0} x^3,$$

$$2x^2 - 4x + 2 = \frac{P_{\text{O}_2,0}}{K_P} x^3, \quad \frac{P_{\text{O}_2,0}}{K_P} x^3 - 2x^2 + 4x - 2 = 0,$$

$$\therefore x^3 - 2 \frac{K_P}{P_{\text{O}_2,0}} x^2 + 4 \frac{K_P}{P_{\text{O}_2,0}} x - 2 \frac{K_P}{P_{\text{O}_2,0}} = 0$$



APÉNDICE C

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS SUSTANCIAS

Acetonitrilo

- Fórmula química: C₂H₃N
- Masa molecular: 41.0 g/mol
- Estado físico: líquido
- Apariencia: incoloro
- Punto de ebullición: 82 °C
- Punto de fusión: -46 °C
- Densidad relativa (agua=1): 0.8
- Presión de vapor a 25 °C: 9.9 kPa
- Densidad relativa de vapor (aire=1): 1.4
- Punto de inflamación: 2 °C
- Incompatibilidad: ácidos, bases, oxidantes, explosivos, compuestos de nitrógeno y flúor, sulfitos, percloratos, agentes reductores y plásticos.
- Condiciones a evitar: se debe evitar el calor, las fuentes de ignición y los materiales incompatibles.
- Productos de descomposición: la descomposición térmica puede producir humos tóxicos de cianuro de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono nitrógeno y óxidos de azufre.



Dibenzotiofeno

- Fórmula química: C₁₂H₈S
- Masa molecular: 184.26 g/mol
- Pureza: 98%
- Estado físico: sólido
- Punto de ebullición: 332 °C
- Punto de fusión: 97 °C
- Temperatura de ignición: >450 °C
- Incompatibilidad: agentes oxidantes fuertes.
- Condiciones a evitar: calentamiento fuerte.
- Productos de descomposición: en condiciones de fuego se forman óxidos de carbono y óxidos de azufre.

4-Metildibenzotiofeno

- Fórmula química: C₁₃H₁₀S
- Masa molecular: 198.28 g/mol
- Pureza: 96%
- Estado físico: sólido
- Punto de ebullición: 298 °C
- Punto de fusión: 64-68 °C
- Incompatibilidad: agentes oxidantes fuertes.
- Condiciones a evitar: calentamiento fuerte.
- Productos de descomposición: en condiciones de fuego se forman óxidos de carbono y óxidos de azufre.



4,6-Dimetildibenzotiofeno

- Fórmula química: C₁₄H₁₂S
- Masa molecular: 212.31 g/mol
- Pureza: 97%
- Estado físico: sólido
- Punto de fusión: 153-157 °C
- Incompatibilidad: agentes oxidantes fuertes.
- Condiciones a evitar: calentamiento fuerte.
- Productos de descomposición: en condiciones de fuego se forman óxidos de carbono y óxidos de azufre.

Peróxido de hidrógeno

- Fórmula química: H₂O₂
- Masa molecular: 41.0 g/mol
- Pureza: 30%
- Estado físico: líquido
- Apariencia: incoloro
- Punto de ebullición: 107 °C
- Punto de fusión: -26 °C
- Densidad: 1.1 g/cm³
- Presión de vapor a 20 °C: 18 kPa
- Densidad relativa de vapor (aire=1): 1.0
- Incompatibilidad: Fuertes agentes reductores, materiales orgánicos, metales en polvo fino, bases fuertes, ácidos, azufre.
- Condiciones a evitar: calor, chispas, ignición y luz.



— Productos de descomposición: se libera oxígeno por descomposición térmica