



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DESULFURACIÓN OXIDATIVA EN UN PROCESO

CATALÍTICO CONTINUO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ERICK MARTÍNEZ GARCÍA



MÉXICO, D.F.

AÑO 2015



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: PROFESOR: Rodolfo Ruíz Trejo

2do. SUPLENTE: PROFESORA: Aída Gutiérrez Alejandre

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Investigación en Catálisis, UNICAT, Laboratorio 225, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

LUIS CEDEÑO CAERO

SUSTENTANTE:

ERICK MARTÍNEZ GARCÍA

Agradecimientos.

A mis padres Javier Martínez Jiménez y María de Jesús García Lara por el grandísimo esfuerzo y sacrificio que hicieron siempre en pro de formar un profesional de calidad y comprometido con su trabajo.

A mis padrinos Rafael García Lara y Laura Hinojosa Vélez por su apoyo incondicional.

A Héctor Miguel Guerrero García por convertir días complicados en experiencias y momentos agradables y especiales que marcaron mi vida positivamente.

A mis compañeros y amigos de carrera, quienes supieron adaptarse a mis estados de ánimo y aun así demostraron su apoyo incondicional en momentos complicados.

A mi abuelita Juana Lara Texon, a mi tía María de los Angeles García Lara y a mi tío Pedro Guerrero León, tres personas especiales que desafortunadamente nos dejaron antes de tiempo pero que siempre demostraron interés en lo concerniente a mi formación académica.

Al doctor Luis Cedeño Caero, quién me proporcionó el impulso necesario para desarrollar este proyecto de una forma agradable y amena. Así mismo agradezco los consejos que me ayudaron a mejorar algunos aspectos de mi vida y proyecciones futuras.

A los doctores Rogelio Cuevas García y Carlos Guzmán de las Casas García por proporcionarle a este trabajo sus conocimientos y experiencia.

Al Proyecto DGAPA IN-115514 por el apoyo económico proporcionado durante el transcurso del proyecto.

Índice

Índice de tablas.....	v
Índice de figuras.....	vi
Abreviaturas.....	x
Resumen.....	1
Capítulo I. Introducción.....	3
Capítulo II. Marco Teórico.....	5
2.1 Panorama actual de combustibles en México.....	5
2.2 Presencia de azufre en combustibles.....	7
2.3 Normatividad.....	11
2.4 Hidrotratamiento de crudos.....	12
2.5 Métodos de desulfuración.....	13
2.5.1 Hidrodesulfuración (HDS).....	13
2.5.2 Desulfuración Oxidativa (ODS).....	15
2.6 Objetivos del proyecto de investigación.....	18
2.6.1 Objetivo general.....	18
2.6.2 Objetivo particular.....	18
Capítulo III. Metodología Experimental.....	19
3.1 Generalidades.....	19
3.2 Técnicas de caracterización.....	19
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	19
3.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR).....	20

Índice

3.3 Preparación de Catalizadores.....	21
3.3.1 Procedimiento de preparación de un catalizador con un contenido teórico de 10% de tungsteno (W_{10}).....	21
3.3.2 Procedimiento de preparación de un catalizador con un contenido teórico de 20% de tungsteno (W_{20}).....	22
3.3.3 Procedimiento de preparación de un catalizador bimetalico con fase activa de trióxido de tungsteno y pentóxido de vanadio (WV/Al_2O_3).....	22
3.4 Pruebas de actividad catalítica en reactor intermitente.....	23
3.5 Pruebas de actividad catalítica en un reactor continuo.....	25
3.5.1 Prueba con catalizador WMo/Al_2O_3 en reactor continuo.....	25
3.5.2 Prueba con catalizador WV/Al_2O_3	25
3.5.3 Prueba a dos fases.....	27
3.5.3.1 Catalizador.....	27
3.5.3.2 Temperatura de operación.....	28
3.5.3.3 Flujo de alimentación.....	28
3.5.3.4 Concentración de agente oxidante.....	28
3.5.3.5 Cantidad de catalizador.....	28
3.5.4 Pruebas a tres fases.....	29
Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados.....	30
4.1 Caracterización de catalizadores.....	30
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	30
4.1.1.1 Catalizador W_{10}	31

Índice

4.1.1.2 Catalizador W ₂₀	32
4.1.1.3 Catalizador bimetálico WV/Al ₂ O ₃	33
4.1.1.3.1 Primera cama catalítica (WV/Al ₂ O ₃ -1).....	34
4.1.1.3.2 Segunda cama catalítica (WV/Al ₂ O ₃ -2).....	36
4.1.1.3.3 Tercera cama catalítica (WV/Al ₂ O ₃ -3).....	37
4.1.1.3.4 Cuarta cama catalítica (WV/Al ₂ O ₃ -4).....	39
4.1.1.3.5 Quinta cama catalítica (WV/Al ₂ O ₃ -5).....	40
4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR).....	43
4.2 Pruebas de actividad.....	45
4.2.1 Reactor intermitente.....	46
4.2.1.1 Catalizador W ₁₀	47
4.2.1.2 Catalizador W ₂₀	48
4.2.1.3 Catalizador bimetálico WV/Al ₂ O ₃	50
4.2.1.4 Prueba con catalizador WV/Al ₂ O ₃ en polvo.....	52
4.2.1.5 Prueba con catalizador WV/Al ₂ O ₃ reducido en polvo.....	53
4.2.2 Reactor continuo.....	56
4.2.2.1 Catalizador.....	56
4.2.2.2 Flujo de operación (dos fases).....	59
4.2.2.3 Cantidad de catalizador (dos fases).....	60
4.2.2.4 Temperatura del proceso (dos fases).....	61

Índice

4.2.2.5 Cantidad de peróxido de hidrógeno suministrada al sistema (dos fases).....	64
4.2.2.6 Prueba a tres fases.....	65
Conclusiones.....	67
Referencias.....	69
Apéndice I. Yodometría.....	71
Apéndice II. Cálculo de las constantes cinéticas de DBT, 4-MDBT y 4,6- DMDBT.....	73
Apéndice III. Cromatografía.....	76

Índice de tablas

Tabla 2.1 Reservas mexicanas de crudo	9
Tabla 2.2 Especificación de los niveles máximos permisibles en diésel.....	12
Tabla 4.1 Contenido elemental de los catalizadores.....	42
Tabla 4.2 Estimado del contenido de W y V en el catalizador antes de reacción y en las diferentes camas catalíticas por TPR.....	44
Tabla 4.3 Comparación del contenido elemental del catalizador antes de reacción y de las 5 camas catalíticas por SEM y TPR.....	45
Tabla 4.4 Constantes cinéticas de pseudo primer orden para los DBT'S.....	57
Tabla All. Constantes cinéticas de pseudo primer orden para los DBT'S.....	75

Índice de figuras

Figura 2.1. Estructura química de benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus alquil sustituidos	8
Figura 2.2. Compuestos de azufre en combustibles convencionales observados por cromatografía de gases.....	9
Figura 2.3. Reacción de desulfuración oxidativa.....	15
Figura 2.4. Proceso de ODS en tres fases (L-L-S).....	17
Figura 3.1. Equipo de reducción a temperatura programada (TPR).....	20
Figura 3.2. Perfil de TPR de una muestra patrón de V_2O_5	21
Figura 3.3. Sistema ODS en un reactor por lotes.....	23
Figura 3.4. Sistema ODS en un reactor continuo.....	26
Figura 4.1. Micrografía del catalizador W_{10}	31
Figura 4.2. Micrografía (SED-EDX) del catalizador W_{10} con análisis de O, Al y W.....	31
Figura 4.3. Micrografía del catalizador W_{20}	32
Figura 4.4. Micrografía (SED-EDX) del catalizador W_{20} con análisis de O, Al y W.....	33
Figura 4.5. Micrografía de un pellet de la primera cama catalítica después de reacción.....	34
Figura 4.6. Micrografía (SED-EDX) de un pellet de la primera cama catalítica con análisis de O, Al, W y V.....	35

Índice de figuras

Figura 4.7. Micrografía de un pellet de la segunda cama catalítica después de reacción.....	36
Figura 4.8. Micrografía (SED-EDX) de la segunda cama catalítica con análisis de O, Al, W y V.....	37
Figura 4.9. Micrografía de un pellet de la tercera cama catalítica después de reacción.....	38
Figura 4.10. Micrografía (SED-EDX) de un pellet de la tercera cama catalítica con análisis de O, Al, W y V.....	38
Figura 4.11. Micrografía de un pellet de la cuarta cama catalítica después de reacción.....	39
Figura 4.12. Micrografía (SED-EDX) de un pellet de la cuarta cama catalítica con análisis de O, Al, W y V.....	40
Figura 4.13. Micrografía de un pellet de la quinta cama catalítica después de reacción.....	41
Figura 4.14. Micrografía (SED-EDX) de un pellet de la quinta cama catalítica con análisis de O, Al, W y V.....	41
Figura 4.15. Perfiles de TPR para el catalizador antes de reacción y después de reacción en diferentes posiciones.....	43
Figura 4.16. Conversión de DBT'S con catalizador W ₁₀	47
Figura 4.17. Producción de sulfonas con catalizador W ₁₀	48
Figura 4.18. Conversión de DBT'S con diferente cantidad de catalizador W ₂₀ ...	49
Figura 4.19. Producción de sulfonas con catalizador W ₂₀	50
Figura 4.20. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al ₂ O ₃	51
Figura 4.21. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al ₂ O ₃	51

Índice de figuras

Figura 4.22. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al ₂ O ₃ en polvo.....	52
Figura 4.23. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al ₂ O ₃ en polvo.....	53
Figura 4.24. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al ₂ O ₃ reducido en polvo.....	54
Figura 4.25. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al ₂ O ₃ reducido en polvo.....	54
Figura 4.26. Relación O/S del sistema de reacción con el catalizador WV/Al ₂ O ₃ en polvo oxidado y reducido.....	55
Figura 4.27. Conversión de DBT'S para los catalizadores WMo/Al ₂ O ₃ y WV/Al ₂ O ₃ reducido.....	57
Figura 4.28. Producción de sulfonas para los catalizadores WV/Al ₂ O ₃ reducido y WMo/Al ₂ O ₃	58
Figura 4.29. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al ₂ O ₃ reducido para dos flujos de alimentación (0.5mL/ y 1mL/min).....	59
Figura 4.30. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al ₂ O ₃ para dos flujos de alimentación (0.5mL/min y 1mL/min).....	60
Figura 4.31. Conversión de DBT'S para 0.2 y 1 g de catalizador WV/Al ₂ O ₃ reducido.....	60
Figura 4.32. Producción de sulfonas para 0.2 y 1 g de catalizador WV/Al ₂ O ₃ reducido.....	61
Figura 4.33. Energía de activación.....	62
Figura 4.34. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al ₂ O ₃ reducido a 20 °C, 40 °C y 60 °C.....	63

Índice de figuras

Figura 4.35. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al_2O_3 reducido a 20 °C, 40 °C y 60 °C.....	63
Figura 4.36. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al_2O_3 reducido para O/S = 6 y O/S = 2.....	64
Figura 4.37. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al_2O_3 en polvo para O/S = 6 y O/S= 2.....	65
Figura 4.38. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al_2O_3 reducido para una prueba a tres fases.....	64
Figura 4.39. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al_2O_3 para una prueba a tres fases.....	64
Figura All.1. Gráfica de ajuste para DBT.....	74
Figura All.2. Gráfica de ajuste para 4-MDBT.....	74
Figura All.3. Gráfica de ajuste para 4,6-DMDBT.....	75
Figura Alll.1. Cromatograma de la mezcla reactiva (combustible modelo).....	76
Figura Alll.2. Cromatograma de una muestra del proceso continuo a dos fases..	77
Figura Alll.3. Cromatograma de la mezcla reactiva de decano para un proceso continuo a tres fases.....	77
Figura Alll.4. Cromatograma de una muestra de decano para el proceso continuo a tres fases.....	78

Abreviaturas

AFPM	American Fuel & Petrochemical Manufactures
API	American Petroleum Institute
BNT	Benzonaftotiofenos
CEPAL	Comisión Económica para América Latina y el Caribe
DBT	Dibenzotiofeno
4-MDBT	4-Metildibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DBTO ₂	Sulfona de DBT
DDS	Desulfuración directa
DNT	Dinaftotiofenos
EDX	Energy-dispersive X-Ray
EPA	Environmental Energy Protection
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HYD	Hidrogenación
ISO	Isomerización
MeCN	Acetonitrilo

Abreviaturas

MR	Mezcla Reactiva
MTA	Metatungstato de amonio
MTV	Metavanadato de amonio
NOM	Norma Oficial Mexicana
ODS	Desulfuración oxidativa
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PIB	Producto interno bruto
ppb	partes por billón
ppm	partes por millón
ppmp	partes por millón en peso
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SEM	Scanning Electron Microscopy
TCD	Detector de conductividad térmica
TPR	Reducción a temperatura programada
UBA	Ultra bajo azufre
VELH	Velocidad espacial del líquido por hora

Resumen

El proceso de ODS (Desulfuración Oxidativa) representa una solución importante para la disminución de contenidos de azufre en combustibles. Por tal motivo resulta conveniente desarrollar sistemas de innovación tecnológica que permitan obtener de la ODS un proceso altamente eficiente, amigable con el ambiente y económicamente rentable.

Para garantizar el cumplimiento de las especificaciones ambientales en materia de energéticos con respecto a los límites máximos permisibles de azufre en combustibles, se desarrollaron diferentes pruebas catalíticas para determinar las condiciones de operación favorables a un proceso estacionario simplificado de ODS.

En primera instancia, se llevó a cabo la elaboración de un catalizador con fase activa de trióxido de tungsteno (WO_3) con contenidos teóricos del 10 y 20% del metal, mediante el método de impregnación incipiente de una solución de metatungstato de amonio (MTA) sobre un soporte de alúmina (Al_2O_3). Posteriormente se preparó un catalizador bimetalico incorporando pentóxido de vanadio (V_2O_5), mediante una impregnación por exceso de volumen de metavanadato de amonio (MTV).

Se realizaron pruebas de actividad con los catalizadores, incluyendo un catalizador de trióxido de tungsteno (WO_3) y trióxido de molibdeno (MoO_3), en un reactor continuo, en la reacción de oxidación de los compuestos organoazufrados: dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno en fase líquida. Se modificaron las variables de operación del reactor continuo: temperatura, flujo de alimentación, cantidad de catalizador, formulación de catalizador y concentración de agente oxidante (H_2O_2), para evaluar el desempeño de los catalizadores.

Los catalizadores preparados fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y reducción a temperatura programada (TPR). Los resultados de las pruebas de actividad catalítica demuestran que el proceso piloto debe realizarse con un catalizador cuya fase activa la conformen trióxido de tungsteno y pentóxido de vanadio a $40^\circ C$, 1atm, con una alimentación constante de 0.5mL/s de

Resumen

combustible modelo y con una relación de O/S de 6, es decir 3 veces la relación estequiométrica.

Capítulo I. Introducción

El aumento generalizado de la población mundial ha traído como consecuencia el incremento en la demanda de productos y servicios básicos para el hombre, entre los cuales su principal insumo son los combustibles tales como diésel y gasolina. Por tal circunstancia existe una preocupación permanente de organizaciones internacionales de protección para la salud y de gobiernos en particular, que ha recaído en los productores que tienen capacidad de producir y refinar derivados de petróleo, desarrollar procesos en pro de reducir el contenido de contaminantes. Estos últimos que son nocivos para la salud y se requiere la mejora de tecnologías para el mejor cumplimiento de los equipos de combustión utilizados en la industria y el transporte.

Para reforzar lo anterior se han establecido a nivel mundial y local, normas, legislaciones y acciones, desde las diferentes ópticas e intereses de cada país en particular para la reducción de las concentraciones de partículas contaminantes del aire, principalmente del azufre. En México en con el objetivo de contribuir a la conservación del ambiente se han intensificado sus especificaciones, las cuales se encuentran establecidas en la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, que exige que el contenido de azufre en el diésel se sujete a una concentración no mayor de 15ppm (SEMARNAT, 2006).

Uno de los procesos principales que en la actualidad se ejecutan en las plantas petroquímicas para la reducción de azufre es la hidrosulfuración (HDS) que consiste en un precalentamiento del combustible, mezclado con hidrógeno, conduciendo el flujo a un reactor catalítico empacado. En el proceso del diésel o keroseno se requieren presiones hasta de 30 bares y temperaturas menores de 120°C. No obstante se ha encontrado que en éste tipo de proceso, compuestos de la familia de los dibenzotiofenos (DBT'S) son difíciles de remover, como consecuencia de un impedimento estérico. Este proceso es realizado a dos fases (G/S o L/S) (Song, 2003). También existen procesos de HDS que se llevan a cabo a tres fases (G/L/S).

En la búsqueda constante de nuevos métodos de desulfuración, en la actualidad se ha encontrado un proceso que ha ofrecido buenos resultados en la reducción de

Capítulo I. Introducción

azufre en combustibles como el diésel de ultra bajo azufre (10ppm). Éste proceso es llamado ODS o desulfuración oxidativa y consiste en una etapa de oxidación de compuestos organoazufrados para la producción de grupos funcionales sulfóxidos y sulfonas y otra etapa de extracción, ésta última mediante la incorporación de un solvente orgánico. Una ventaja importante es que la operación se lleva a cabo a presión atmosférica y temperaturas menores de 120°C (Ismagilov y col., 2011; Stanislaus y col., 2010).

La ODS se considera como un tratamiento posterior a la HDS convencional para alcanzar una desulfuración significativa, debido a que los compuestos refractarios en HDS son altamente reactivos en la ODS (Ismagilov y col., 2011; Stanislaus y col., 2010).

En ese tipo de procesos catalíticos se utilizan catalizadores heterogéneos, de diferentes metales de transición tales como: vanadio (V), molibdeno (Mo), tungsteno (W), Niobio (Nb) y Cromo (Cr), sobre diferentes tipos de soportes como alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2) y titania (TiO_2), etc. La importancia de estos catalizadores radica en su capacidad para la formación de peroxo complejos en reacciones con peróxido de hidrógeno. Así mismo estas sales tienden a formar complejos de diferente estabilidad con el azufre presente en el diésel (Ismagilov y col., 2011; Stanislaus y col., 2010).

Los catalizadores sólidos han sido probados en procesos simplificados de ODS de diésel, utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante en presencia de acetonitrilo (solvente de extracción) y se han destacado por su actividad catalítica y eficiencia en el proceso las formulaciones Co-Mo/ Al_2O_3 y MoO₃/ Al_2O_3 (Ismagilov y col., 2011).

Por tal motivo el enfoque principal del proyecto de investigación es determinar las variables de operación favorables para un proceso simplificado de ODS en función de la producción de sulfonas de dibenzotiofeno y sus alquil sustituidos.

Actualmente el proyecto de ODS promete una reducción de costos, ya que las variables de operación resultan económicas por el bajo requerimiento energético.

Capítulo II. Marco Teórico.

En este capítulo se presenta un panorama general de los combustibles en México. Posteriormente se exponen los riesgos de la presencia de azufre en combustibles hacia el ambiente y el ser humano, así como el conjunto de normas que deben cumplirse con respecto a los límites máximos permisibles de azufre en combustibles. Enseguida se hace referencia a las tecnologías de desulfuración: hidrodesulfuración (HDS) y desulfuración oxidativa (ODS). Finalmente se presentan los objetivos generales y particulares del proyecto.

2.1 Panorama actual de combustibles en México.

La industria de la refinación de cortes de petróleo se ha modificado en diferentes aspectos, entre estos destacan bajos márgenes de ganancia en la refinación durante distintos ciclos económicos, la volatilidad de precios, regulaciones ambientales más estrictas emitidas por parte de organizaciones gubernamentales, así como cambios en patrones geográficos de consumo (SENER 2013).

El consumo de petrolíferos a nivel mundial mantiene un crecimiento generalizado principalmente encabezado por las economías emergentes. Esta demanda está asociada principalmente al sector de autotransporte y al sector industrial, los cuales utilizan como principales insumos gasolina, diésel y otros (SENER 2013).

Remitiéndonos estrictamente a la situación de hidrocarburos en México resultaría poco creíble el hecho de que hace escasamente algunos meses, según el discurso oficial, el panorama de los mismos auguraba un futuro muy promisorio, sustentándose en la reforma energética promulgada por el Sr. Presidente Lic. Enrique Peña Nieto el 20 de diciembre del 2013.

Con estas reformas se daba oportunidad a la iniciativa privada para incursionar o invertir en la mayoría de las áreas productivas de Petróleos Mexicanos entre las cuales

Capítulo II. Marco Teórico

se incluían la exploración, extracción, distribución y un sector muy importante que es la “refinación”.

La refinación sería una de las áreas que se verían beneficiadas con el impulso de la inversión de empresas mexicanas y extranjeras para la reconversión de las plantas productoras de combustibles como la gasolina y diésel UBA. Sin embargo hace algunos meses, como se menciona la situación cambia dramáticamente, ya que el mercado se ha visto modificado principalmente por la sobre oferta de crudo a nivel mundial provocada por diferentes circunstancias en Estados Unidos, quienes han incrementado su producción mediante el desarrollo de nuevas tecnologías, para la generación de crudo, como fracturación hidráulica, así como la excavación de nuevos pozos petroleros en el Golfo de México.

Con estas nuevas circunstancias, Estados Unidos se convierte de ser un país importador a un país exportador, lo cuál iba a imponer las nuevas condiciones de mercado de hidrocarburos. Por otra parte Arabia Saudita aumenta su producción petrolera para contrarrestar la nueva situación de Estados Unidos en el mercado del petróleo. Como consecuencia de estos acontecimientos, en México se ven afectadas las expectativas de desarrollo, crecimiento y competencia en el mercado petrolero ya que el gobierno se ve forzado a re direccionar las políticas en el sector de energéticos.

Por otra parte dentro del orden de importancia de las razones por las que se debe establecer un proceso de mejora continua y desarrollo de nuevas tecnologías para la reducción de contaminantes en hidrocarburos, se reposiciona como prioritario la necesidad de evitar daños al ambiente por parte del sector autotransporte y el sector industrial.

Históricamente el mundo ha observado un uso acelerado de combustibles principalmente en el sector autotransporte, agrícola e industrial como se mencionó con anterioridad, originando con esto la emisión de altas concentraciones de contaminantes del aire como: monóxido de carbono (CO), bióxido de carbono (CO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x) y el dióxido de azufre (SO₂), el cual requiere de un control más estricto porque es uno de los que causan mayores daños al ambiente y al ser humano, entre los

que se encuentran la lluvia ácida, afecciones respiratorias, la agudización de problemas cardiovasculares y el aumento de casos de asma (Cedeño Caero, 2013).

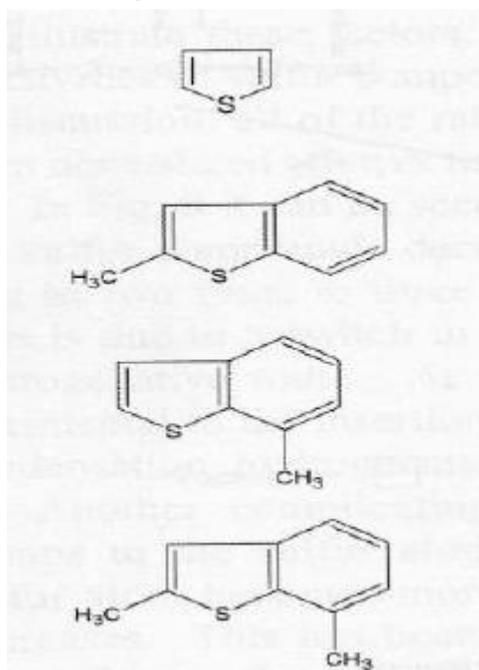
Por lo anterior las políticas de regulación ambiental a nivel internacional cada vez son más exigentes en el cumplimiento de normas en pro de reducir la cantidad de contaminantes, entre ellos y principalmente el azufre, los cuáles son emitidos a la atmósfera. La norma a la que debe sujetarse la industria petroquímica en México, tanto proveedores locales como extranjeros es la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, que establece y exige que el contenido de azufre en el diésel no rebase el valor de 15ppm y en gasolinas Premium y Magna deben sujetarse a un valor promedio de entre 30ppm y 80ppm (SEMARNAT,2006).

Finalmente debido a que México es un país petrolero, debe continuar y reforzar sus políticas de investigación y desarrollo de nuevas tecnologías para conservar su status de competencia a nivel internacional.

2.2 Presencia de azufre en combustibles.

Los compuestos con azufre son componentes naturales petróleo crudo. Los combustibles que se obtienen del petróleo pueden variar su porcentaje de azufre en dependencia del tipo de crudo y de procesos de purificación. Los combustibles pesados normalmente tienen un alto contenido de azufre. Los combustibles livianos tienen un menor contenido de azufre y además este puede reducirse o eliminarse durante el proceso de refinación. El crudo consiste en una mezcla compleja de una gran variedad de compuestos orgánicos. Después del carbono y del hidrógeno el elemento químico que se encuentra en mayor proporción en el crudo es el azufre, el cual se encuentra en compuestos de la familia de los sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos (BT'S), dibenzotiofenos (DBT'S) y dinaftotiofenos (DNT), los cuales a su vez presentan diferente reactividad química (Speight, 2000). Algunos de los compuestos azufrados presentes en el crudo se muestran en la figura 2.1

**Benzotiofenos y sus
alquil sustituidos**



**Dibenzotiofenos y sus
alquil sustituidos**

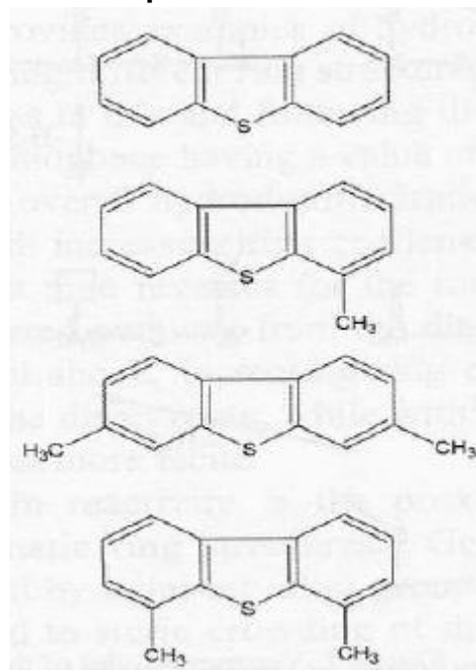


Figura 2.1. Estructura química de benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus alquil sustituidos.

En los procesos de desulfuración que actualmente se realizan en la industria petroquímica para la obtención de combustibles de ultra bajo azufre, resulta complicada la disminución total de compuestos azufrados de poca reactividad como los compuestos dibenzotiofénicos. Por tal motivo, es frecuente encontrar gasolinas y diésel con bajos contenidos. En la figura 2.2 se observan los compuestos azufrados presentes en combustibles convencionales detectados mediante un equipo de cromatografía de compuestos de azufre.

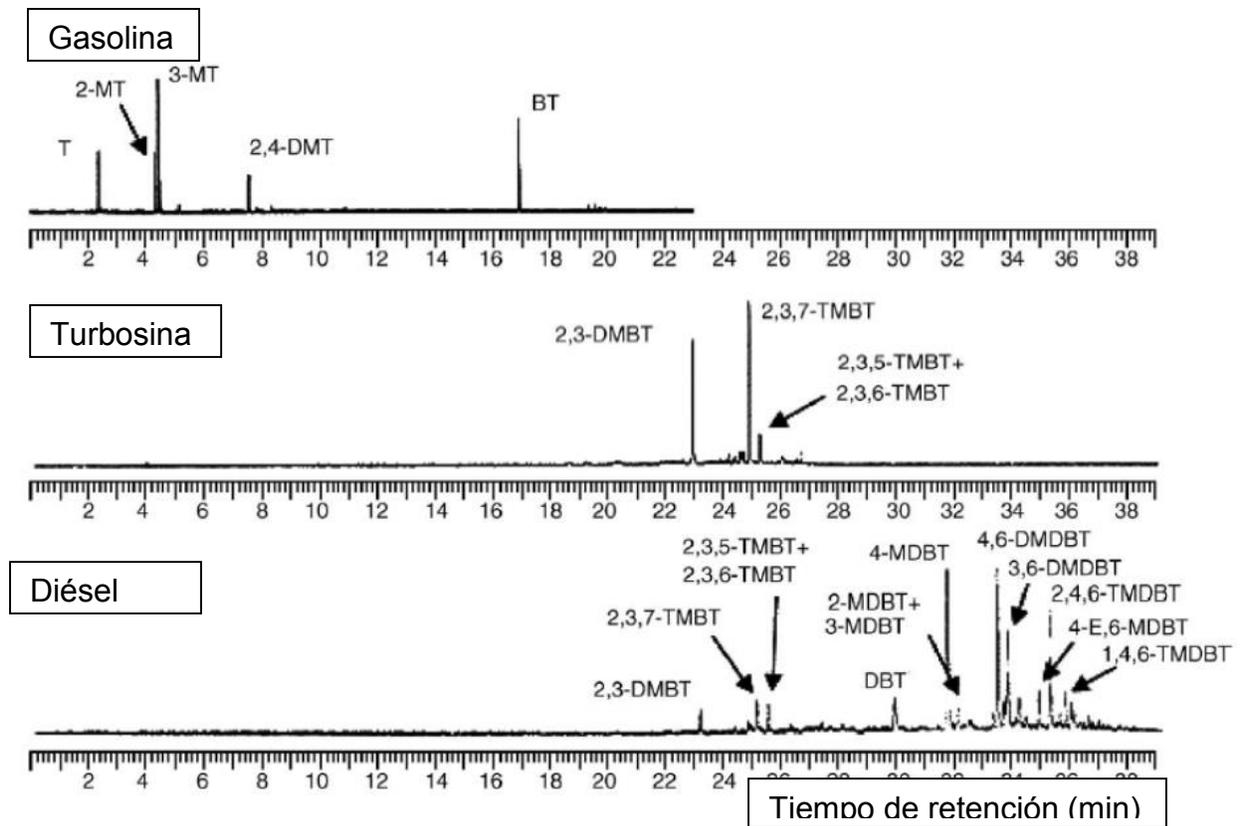


Figura 2.2. Compuestos de azufre en combustibles convencionales observados por cromatografía de gases.

Dentro del global de reservas de crudo en México se tiene que PEMEX extrae 4 tipos de crudo con altos contenidos de azufre y bajos valores de gravedad API (Tabla 2.1). Estos valores requieren de una atención especial para la búsqueda de nuevos procesos para la reducción de azufre.

Tabla 2.1 Reservas mexicanas de crudo (Cedeño Caero, 2013).

Reserva	Gravedad (°API)	Contenido de azufre (% en peso)
Olmecca	38.0	0.9
Istmo	33.0	1.4
Maya	22.0	3.6
Ku-Maloob-Zaap	12.0	5.0

Capítulo II. Marco Teórico

En la combustión de diésel y gasolina, en los procesos industriales, agrícolas y el sistema de autotransporte se producen emisiones de diferentes tipos de gases, destacándose por su impacto ambiental el SO_2 (CEPAL, 2012).

Como se ha referido anteriormente las organizaciones internacionales incluido México mantienen el interés para la creación de nuevas normas y tecnologías en pro de la reducción de emisiones de dicho contaminante, ya que resulta reiterativo pero es indispensable recordar que es uno de los causantes de mayores afecciones para el ser humano como:

- Opacamiento de córnea (Queratitis).
- Dificultad para respirar.
- Inflamación de vías respiratorias.
- Irritación ocular por formación de ácido sulfuroso sobre las mucosas húmedas.
- Alteraciones psíquicas.
- Edema pulmonar.
- Paro cardíaco.
- Colapso circulatorio.

Por otra parte el dióxido de azufre (SO_2) es higroscópico, cuando se encuentra en la atmósfera se efectúa una reacción química con la humedad produciendo aerosoles de ácido sulfúrico y sulfuroso que luego forman parte de la lluvia ácida.

La lluvia ácida causa la acidificación de lagos y arroyos; contribuye a dañar los árboles y muchos suelos sensibles de bosques. Además, la lluvia ácida acelera el deterioro de los materiales de construcción y las pinturas, incluyendo edificios, estatuas y esculturas. Antes de caer al suelo, los gases de dióxido de azufre (SO_2) contribuyen a degradar la visibilidad y perjudican la salud pública (EPA, 2013).

Es preocupación de los constructores de motores de combustión interna que se reduzcan los contenidos de azufre en los combustibles, debido a que dañan severamente sus equipos, disminuyendo con ellos el rendimiento e incrementando los costos de mantenimiento.

Finalmente y en consecuencia de la problemática de la presencia de azufre en los combustibles se justifica y se torna imprescindible que todos los involucrados en la producción de estos insumos, como son gobiernos y empresas apoyen la permanente búsqueda de nuevas tecnologías para la disminución de este elemento químico.

2.3 Normatividad.

Existen organizaciones mundiales preocupadas por el ambiente y que son promotoras de regulaciones más estrictas. Estas regulaciones han obligado a los gobiernos productores de petróleo y de plantas de refinación de crudo a cumplir con límites permisibles de presencia de azufre en combustibles. Por ejemplo en Europa los niveles de azufre en el diésel se redujeron de 350 ppm en el año 2000; a menos de 50 ppm en 2005 y finalmente a 10ppm en 2011 (Ismagilov et al., 2011). Por su parte Estados Unidos redujo los niveles de 500 ppm a 350 ppm en el año 2000; posteriormente a 50 ppm en 2005 y finalmente a 15 ppm en 2006 (Pawelec et al., 2011).

Históricamente México careció de normas y regulaciones para la reducción de contaminantes en combustibles, lo cual se entiende porque desde sus orígenes, en el portafolio de productos de PEMEX no se le dio el interés necesario a la producción de combustibles, que en consecuencia no se crearon los cuadros de investigación para la reducción de contaminantes y mejoras en la calidad.

Sin embargo, al tiempo se ve la necesidad de incursionar en estos campos ya que empieza a incrementarse la producción de combustibles, lo que ahora hace necesario el desarrollo de investigaciones y tecnologías propias y esto propició la creación de Normas, de las cuales a la fecha es vigente la NOM-086-SEMARNAT-SENER-2005 que establece un contenido de azufre en diésel de 15 ppm.

En la actualidad para algunas regiones geográficas los límites máximos permitidos de azufre en diésel se resumen en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Especificación de los niveles máximos permisibles en diésel (Qian, 2008; SEMARNAT, 2006).

Región Geográfica	Nivel máximo de azufre en diésel (ppm)
México	15
Estados Unidos	15
Europa	10
Japón	10

2.4 Hidrotratamiento de crudos.

El hidrotratamiento (HDT) es actualmente, uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, debido al constante aumento en el uso de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros. El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales. Los procesos HDT se pueden subdividir en hidrodesaromatización (HDA), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidrogenación (HDM), hidrodeshidrogenación (HDO) e hidrodeshidrogenación (HDS) dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover. En la actualidad las regulaciones ambientales a nivel mundial, como la EPA-2005 y la Euro IV, definieron que los productos derivados del petróleo, en especial los combustibles fósiles utilizados en los automóviles, deben tener niveles ultrabajos de azufre, 15 partes por millón en peso (ppmp) máximo para diésel según la American Fuel & Petrochemical Manufacturers (AFPM) en su publicación en línea “Diésel Sulfur” y 10 ppmp máximo para diésel y gasolina según la Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, haciendo que los objetivos principales de la industria petrolera en los procesos de HDS sean: la modernización y expansión de las unidades existentes, mejorar la calidad de crudo

alimentado, incrementar las condiciones de reacción, temperatura – presión y el desarrollo de catalizadores más resistentes a los efectos desactivantes (Aida L. Barbosa et al., 2013).

2.5 Métodos de desulfuración.

En la industria petrolera particularmente en la refinación, el proceso principal de desulfuración en la actualidad es la hidrodesulfuración (HDS), sin embargo presenta limitaciones para la eliminación de compuestos refractarios como los dibenzotiofénicos, por lo que en varios países petroleros entre ellos México se está trabajando en la investigación en la mejora del proceso de Desulfuración Oxidativa, el cual se considera como un proceso complementario a la HDS convencional.

El desarrollo de los procesos de desulfuración se ha reportado con el uso de solventes, zeolitas y vía catalítica, siendo este último el motor principal de hidrotratamiento catalítico, con formulaciones de metales en transición como molibdeno (Mo), wolframio (W), cobalto (Co), níquel (Ni), y hierro (Fe), que presentan una alta actividad frente a otros elementos. Los catalizadores empleados actualmente solo cubren 1/5 de la actividad requerida para cumplir con las regulaciones ambientales y son susceptibles a la degradación térmica, química o mecánica, envenenamiento por adsorción fuerte sobre los sitios activos e incrustación de metales y carbón en concentraciones altas, lo que conlleva a un ineficiente aprovechamiento del crudo a hidrotratar (Aida L. Barbosa et al., 2013).

2.5.1 Hidrodesulfuración (HDS).

La HDS es comúnmente llevada a cabo en un solo reactor sobre catalizadores soportados, que contienen sulfuros de Co-Mo o Ni-Mo, soportados en alúmina, con un rango de temperatura y presión parcial de hidrógeno de 320-400 °C y 20-60 bar, respectivamente (Song y col., 2003; Gates y Topsoe, 1997; Lecrenay, Sakanishi y Mochida, 1997).

Capítulo II. Marco Teórico

En general las variables de proceso en la reacción de HDS, son la temperatura, presión, presión parcial de H₂, relación gas/crudo y velocidad espacial de líquido por hora (VELH). Estudios cinéticos han demostrado que la rapidez de reacción de la HDS, aumenta con la reducción del contenido de azufre, el aumento tanto; de la temperatura como de la presión parcial de H₂, y las velocidades espaciales bajas. Los valores de estas variables, dependen de la calidad del crudo alimentado y las especificaciones de los productos, por ejemplo para fracciones livianas de petróleo como las naftas, generalmente se manejan temperaturas entre los 260°C y los 343°C y presiones entre los 14 bar y los 34 bar, mientras que para fracciones más pesadas, los rangos de temperatura y la presión se encuentran entre los 343°C a 427°C y 69 bar hasta 138 bar respectivamente (Aida L. Barbosa et al., 2013).

La HDS convencional presenta limitaciones para la eliminación de algunos compuestos organoazufrados presentes en combustibles. Se ha encontrado en este proceso, que un incremento en las condiciones de operación deriva en una desulfuración más profunda. A la par estas condiciones favorecen a su vez reacciones poco deseables como la saturación de olefinas, que trae como consecuencia una disminución en el índice de octanaje, así como una desactivación importante de los catalizadores utilizados para el proceso.

El proceso HDS tiene buenos rendimientos en la remoción de tioles, sulfuros y sulfuros cíclicos, pero presenta un rendimiento bajo para la eliminación de tiofenos, por lo cual uno de los principales retos de la HDS, es lograr una remoción significativa de estos compuestos refractarios, en especial los alquil-sustituidos como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), para cumplir con los requerimientos mínimos de contenido de azufre. Esto conlleva a desarrollar diferentes rutas químicas como: la desulfuración directa (DDS), hidrogenación (HYD), y la isomerización (ISO) entre otras (Ramírez et al., 2011).

En síntesis la HDS presenta ventajas importantes para el abatimiento de azufre en combustibles, sin embargo para obtener el máximo rendimiento del proceso se requiere la aplicación de altas temperaturas y altas presiones las cuales incrementan sustancialmente los costos de inversión y de operación, reduciendo márgenes de utilidad

ya que temperaturas altas de operación reducen considerablemente la vida útil del catalizador y finalmente grandes tiempos de residencia implican un alto consumo en los costos de hidrógeno (Ortega et al., 2006).

2.5.2 Desulfuración Oxidativa (ODS).

El proceso de desulfuración oxidativa consiste en la oxidación de los compuestos organoazufrados de poca reactividad en la HDS, como los dibenzotiofénicos y sus alquil sustituidos a sus correspondientes productos de oxidación y posteriormente a sulfonas (Cedeño Caero, 2013). La reacción esquemática de la ODS se muestra en figura 2.3.

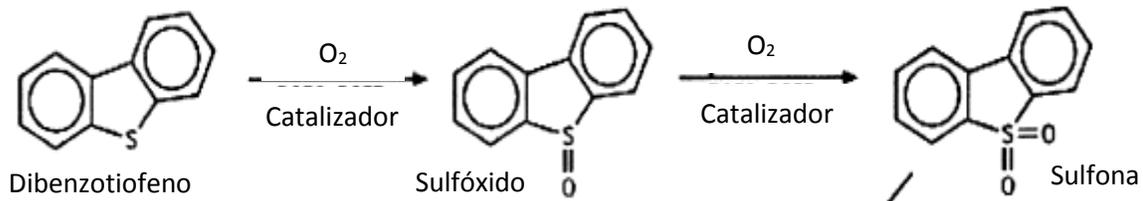


Figura 2.3. Reacción de desulfuración oxidativa.

En comparación la ODS ofrece ventajas sobre la HDS profunda en el tratamiento de compuestos con baja reactividad química, debido a que requiere de condiciones bajas de temperatura y presión (Temperaturas menores a 120°C y presión atmosférica) (Ismagilov y col., 2011).

La oxidación de los compuestos azufrados presentes en el diésel es posible debido a la fuerte afinidad entre el azufre y el oxígeno, permitiendo un ataque selectivo del oxígeno al azufre de los tiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados, sin ruptura de enlaces C-C o C-S (Lukyanitsa y Galpern, 1956 en Ismagilov et al., 2011). Esta oxidación selectiva de compuestos de azufre a sulfonas cambia la polaridad de la molécula por lo que se facilita su separación mediante un disolvente polar (Wang et al., 2003).

En este proceso con frecuencia se utilizan agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos y per-ácidos. El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es el más utilizado por su bajo costo.

Capítulo II. Marco Teórico

La ODS se realiza mediante el uso de catalizadores homogéneos y heterogéneos. En lo concerniente a la catálisis homogénea se han realizado estudios sobre los sistemas ácido acético y ácido fórmico, que demuestran que las constantes cinéticas de rapidez de reacción son proporcionales a la densidad electrónica del azufre; En este tipo de catálisis, la reactividad química para los compuestos dibenzotiofénicos se estableció en el siguiente orden 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT (Otsuki et al., 2000).

Para los sistemas catalíticos heterogéneos, se han desarrollado pruebas experimentales con catalizadores de óxidos de metales de transición como vanadio, tungsteno, molibdeno, manganeso, cobalto y hierro, utilizando diferentes soportes como alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2) y titania (TiO_2) (Ismagilov et al., 2011). El orden de reactividad química observado en sistemas catalíticos heterogéneos fue establecido de la siguiente forma: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, ya que los grupos metilo promueven un impedimento estérico que dificultan la formación de intermediarios previos a la reacción de oxidación (Pawelec et al., 2010).

Un sistema heterogéneo para la ODS, consiste principalmente en tres fases, de las cuáles dos fases son líquidas y corresponden al combustible y al disolvente de extracción. La otra fase consiste en un catalizador sólido, en el cuál se efectúa la reacción de conversión de los DBT'S en sus productos de oxidación. Como consecuencia de la estructura polar de las sulfonas, éstas se obtienen predominantemente en la fase del disolvente (Cedeño Caero, 2013).

La selección del disolvente de extracción es determinante para la ODS, ya que no solo se busca una capacidad de extracción significativa, sino que se requiere que a su vez permita adecuadamente la reacción de los compuestos organoazufrados con el agente oxidante.

Debido a su capacidad para permitir una oxidación significativa de DBT'S, además de la facilidad que presenta para su separación de las sulfonas por la diferencia entre las temperaturas de ebullición, el acetonitrilo ha sido seleccionado como el mejor disolvente de extracción (Pawelec et al., 2010).

La ODS generalmente se efectúa en dos etapas. En la primera etapa los compuestos organoazufrados son extraídos desde el combustible alimentado hacia el disolvente de extracción. Posteriormente se lleva a cabo la reacción de oxidación promovida por el catalizador, como se observa en la figura 2.4 (Gómez et al., 2005).

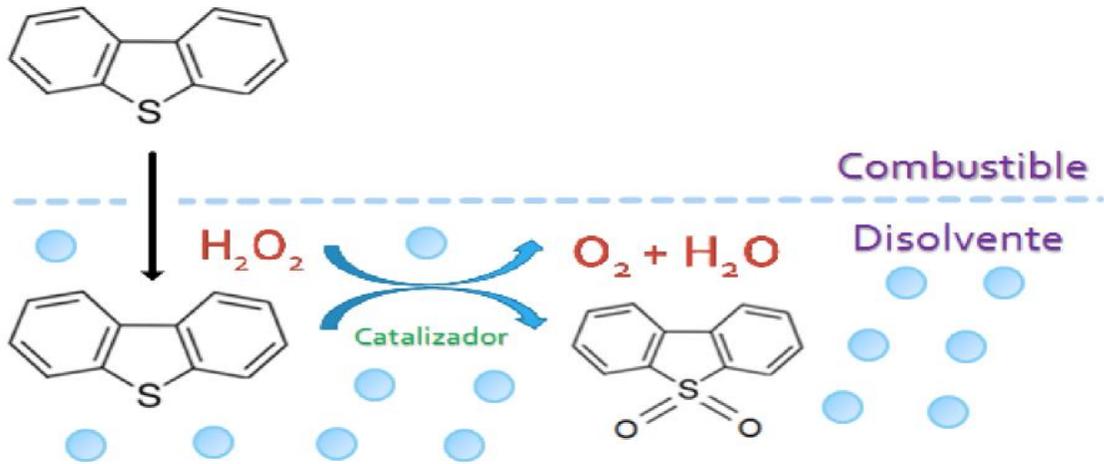


Figura 2.4. Proceso de ODS en tres fases (L-L-S) (Cedeño Caero, 2013).

En un sistema reactivo eficiente, en el cual se logra una dispersión significativa de las dos fases inmiscibles, la extracción de DBT'S del combustible al disolvente de extracción se efectúa rápidamente y el paso fundamental del proceso es la reacción de oxidación (Gómez Bernal y col., 2005).

2.6 Objetivos del proyecto de investigación.

2.6.1 Objetivo general.

Establecer las condiciones de operación: catalizador, cantidad de catalizador, flujo de alimentación, temperatura y relación O/S de un reactor continuo que favorezcan un proceso simplificado de desulfuración oxidativa (ODS), en función de la producción de las sulfonas de los compuestos organoazufrados (DBT'S).

2.6.2 Objetivo particular.

Determinar el efecto: del desempeño de los catalizadores utilizados en función de su actividad, de la temperatura del sistema, del flujo de alimentación del combustible, de la cantidad de catalizador empacada y la relación oxígeno/azufre (O/S) en un reactor continuo, buscando obtener el mejor desempeño del proceso catalítico de ODS.

Capítulo III. Metodología Experimental.

En el presente capítulo se detalla la metodología experimental seguida durante el desarrollo del proyecto, desde la preparación y técnicas de caracterización de catalizadores hasta la realización de pruebas de actividad en un reactor intermitente y posteriormente en un reactor continuo a dos y tres fases.

3.1 Generalidades.

En la búsqueda del cumplimiento de los objetivos establecidos, al inicio del proyecto se desarrolló una metodología general para la determinación de las condiciones de operación en un reactor continuo, que permitan obtener un combustible modelo de ultra bajo azufre (UBA).

3.2 Técnicas de caracterización.

El catalizador preparado fue caracterizado por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y reducción a temperatura programada (TPR). A continuación se detallan cada una de las técnicas.

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

La técnica de microscopía electrónica de barrido consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra deseada, el haz genera señales que son identificadas por un detector. Estas señales proporcionan información acerca de la muestra. Al incorporar en el equipo de microscopía electrónica de barrido a un detector de energía dispersiva, es posible la recolección de los Rayos X generados por la muestra y con ello la realización de un análisis semicuantitativo y de distribución de los elementos que aparecen en la superficie.

3.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR).

La técnica de caracterización TPR fue utilizada para la evaluación de la cantidad de fase activa presente en el catalizador y el nivel de interacción con el soporte catalítico.

El equipo utilizado para tal efecto consiste en un reactor de cuarzo en forma de U, un horno y un detector de conductividad térmica (TCD) para la cuantificación de H_2 .

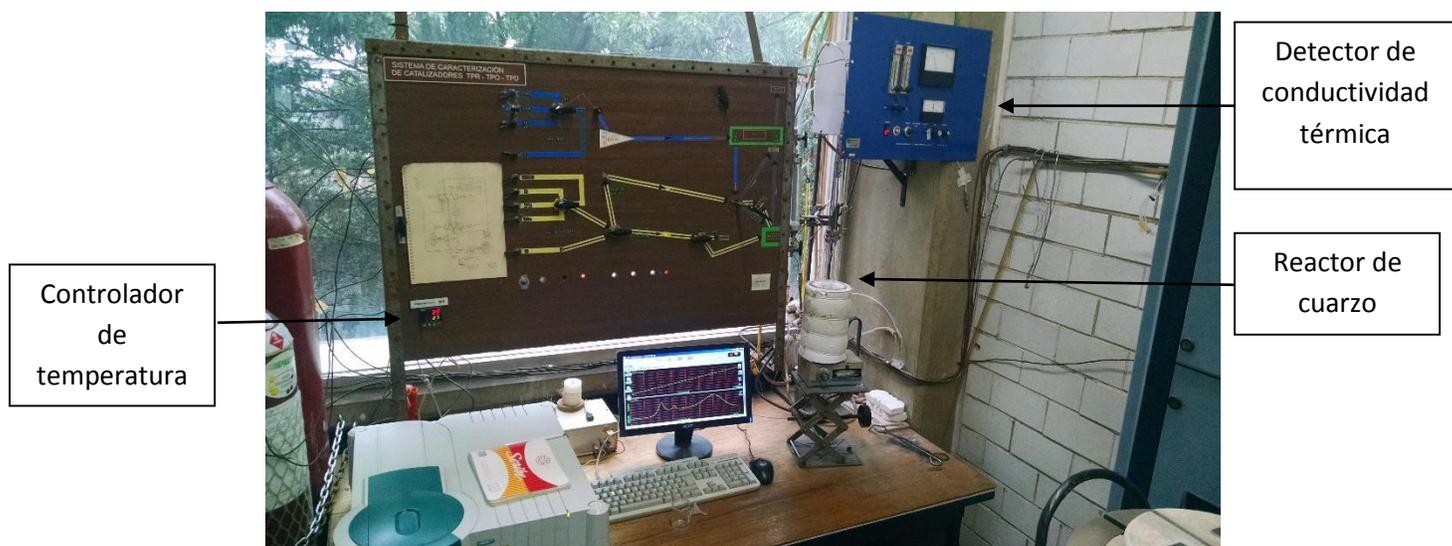


Figura 3.1. Equipo de reducción a temperatura programada (TPR).

La reducción a temperatura programada (TPR) se efectuó haciendo pasar un flujo de $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ de una mezcla H_2/Ar ($\text{Ar } 30\% - H_2 70\%$) a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta una temperatura final de 900°C . Se utilizaron 0.25 g del catalizador $WV/\text{Al}_2\text{O}_3$ de muestra para la prueba.

Se registró paulatinamente la temperatura del sistema ($^\circ\text{C}$) y la diferencia de conductividad térmica de la mezcla (mv). En la figura 3.2 se muestra una gráfica que representa la variación de la señal de TCD (V) en función de la temperatura ($^\circ\text{C}$) para una muestra de 52 mg de V_2O_5 utilizado como reactivo analítico patrón.

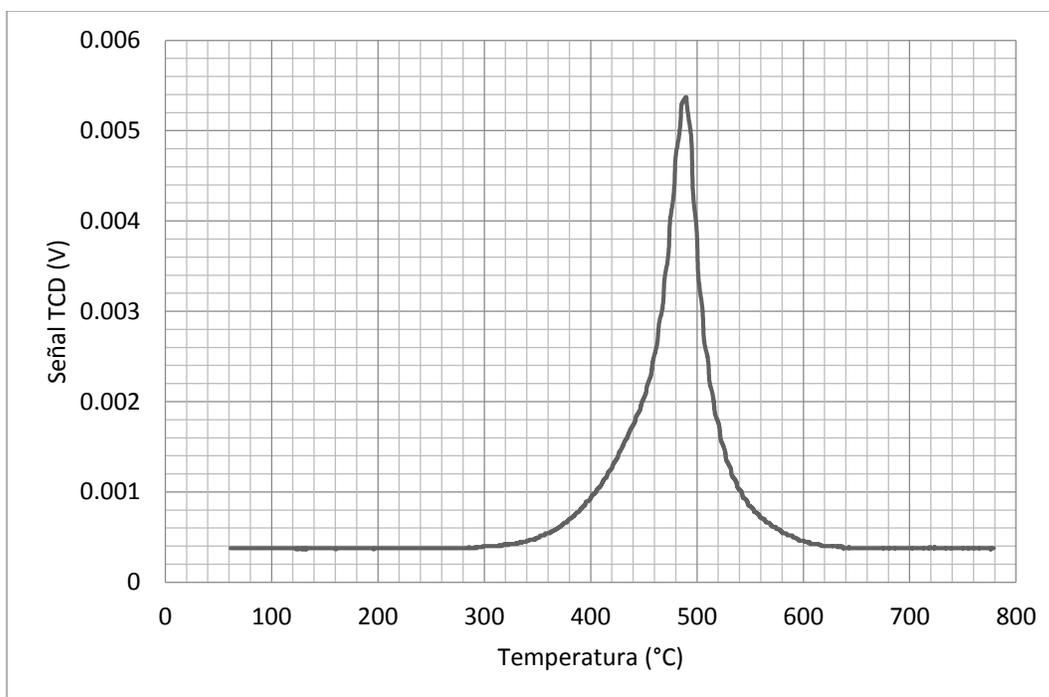


Figura 3.2. Perfil de TPR de una muestra patrón de V_2O_5

Para la determinación de la cantidad fase activa del catalizador, se evaluó cuantitativamente el consumo de H_2 por medio de la integración de la señal de reducción térmica de los catalizadores. Posteriormente se calculó el área bajo la curva del termograma de cada catalizador y se comparó el área obtenida con el área de la curva patrón del reactivo analítico V_2O_5 y por diferencia se obtuvo la cantidad de fase activa.

3.3 Preparación de catalizadores.

3.3.1 Procedimiento de preparación de un catalizador con un contenido teórico de 10% de tungsteno (W_{10}).

Se inició la preparación del catalizador con una concentración teórica de 10% en peso de tungsteno sobre un soporte de alúmina (Al_2O_3), mediante el método de impregnación incipiente o volumen de poros. Enseguida se expuso a un periodo de maduración de 6 horas en el que se presentó la penetración total de la solución de la sal precursora de la fase activa, metatungstato de amonio (MTA), en los poros del soporte catalítico. Posteriormente se introdujo el soporte en una estufa, previamente programada a 100 °C para llevar a cabo la evaporación del disolvente (H_2O) quedando la sal

depositada en el soporte. Finalmente se sometió a una etapa de calcinación en dónde se efectuó la reacción de transformación de MTA en trióxido de tungsteno a 500 °C.

3.3.2 Procedimiento de preparación de un catalizador con un contenido teórico de 20 % de tungsteno (W_{20}).

Se realizó una segunda impregnación de metatungstato de amonio (MTA), al catalizador W_{10} , Nuevamente el catalizador se expuso a un periodo de maduración de 6 horas, se introdujo en una estufa de secado a 100 °C y finalmente se sometió a una etapa de calcinación a 500 °C.

3.3.3 Procedimiento de preparación de un catalizador bimetálico con fase activa de trióxido de tungsteno y pentóxido de vanadio (WV/Al_2O_3).

Se inició la preparación con la impregnación por exceso de volumen de una solución de metavanadato de amonio (MTV) sobre el catalizador W_{20} . Enseguida se expuso a un periodo de maduración de 6 horas. Posteriormente se introdujo el catalizador saturado con la solución de MTV en una estufa de secado a 100 °C, dónde se efectuó el proceso de evaporación del disolvente (H_2O), al tiempo de depositarse la sal sobre la fase activa de trióxido de tungsteno (WO_3). Finalmente el catalizador se sometió a una etapa de calcinación en dónde se efectuó una reacción de descomposición de MTV en pentóxido de vanadio (V_2O_3) a 500 °C.

3.4 Pruebas de actividad catalítica en reactor intermitente.

Con el propósito de evaluar el rendimiento de los catalizadores elaborados, se realizaron pruebas de actividad catalítica en un reactor intermitente de 250 mL. El sistema reaccionante para un proceso por lotes consiste en un matraz de tres bocas enchaquetado, dónde se agregan los reactivos químicos (decano + DBT'S, acetonitrilo y H_2O_2), así como el catalizador. El matraz se encuentra colocado sobre una parrilla con agitación magnética. Por el matraz se hace pasar un flujo de agua caliente por medio de una bomba de recirculación para mantener el sistema a la temperatura deseada. En una de las bocas del matraz se coloca un termómetro que se encuentra en contacto directo con los componentes de la reacción de oxidación, con el objetivo de registrar la temperatura del sistema. Sobre el reactor se coloca un sistema de refrigeración para la condensación de los vapores generados durante la reacción. En la figura 3.3 se observa el sistema ODS en un proceso intermitente.

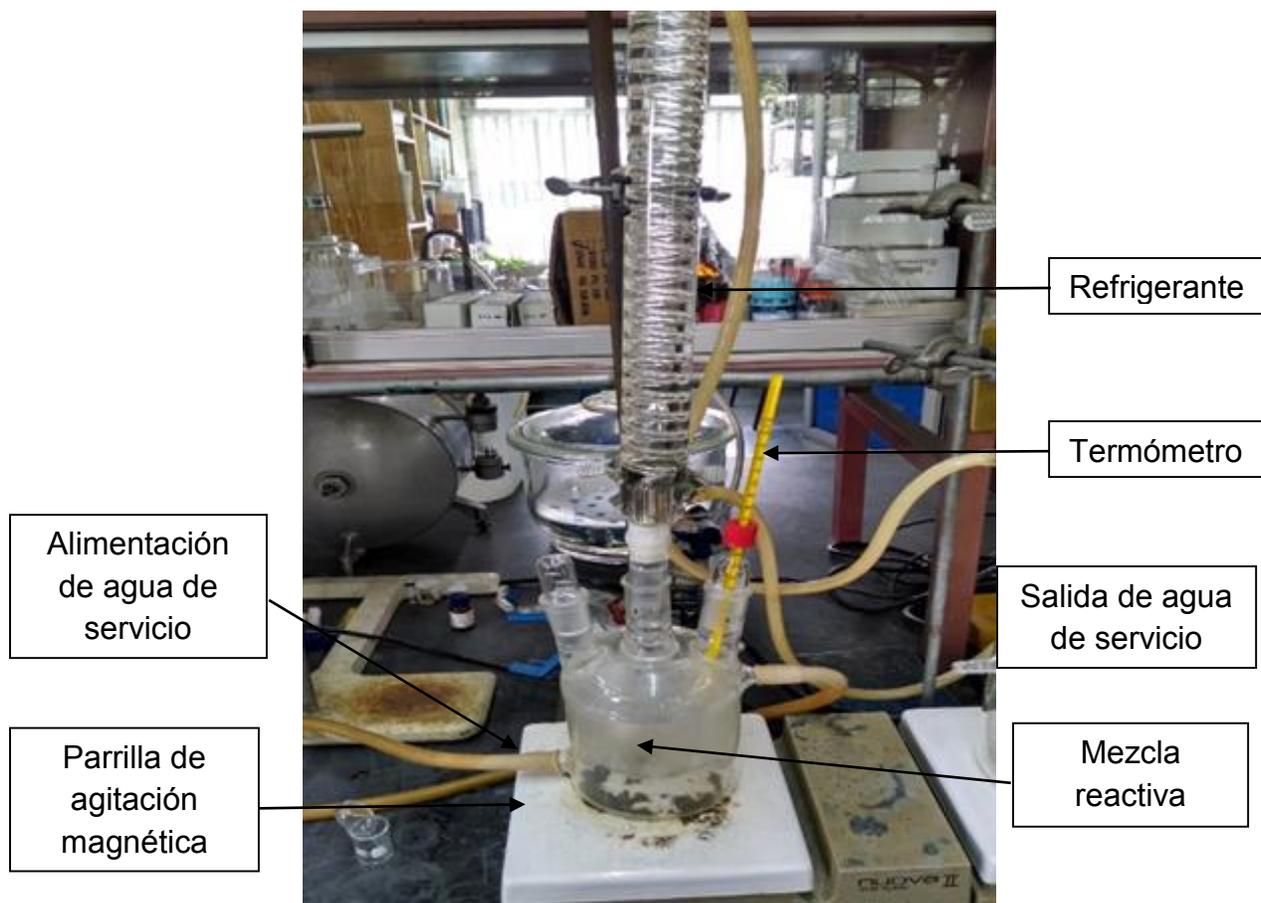


Figura 3.3. Sistema ODS en un reactor por lotes.

Capítulo III. Metodología Experimental

Para facilitar la operación del sistema reaccionante en un reactor por lotes y para evitar los problemas de transferencia de masa de los compuestos organoazufrados de la fase decano a la fase acetonitrilo, se preparó una mezcla reactiva modelo disolviendo únicamente 1 g de dibenzotiofeno (DBT), 1 g de 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 1 g de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en 50mL del disolvente de extracción (MeCN). Con esto se simplificó el proceso simulando que los DBT'S fueron extraídos en su totalidad. Por lo tanto el proceso se efectuó a dos fases, una fase líquida (MeCN) y una fase sólida que correspondió al catalizador bimetálico WV/Al_2O_3 .

Para cada una de las pruebas experimentales realizadas, se utilizaron como insumos de la reacción química, 0.5mL del reactivo en exceso (H_2O_2) (4.89×10^{-4} mol de O) y 50 mL de la mezcla reactiva (7.365×10^{-4} mol de S) para asegurar que la relación O/S sea de 6, es decir mayor a la relación estequiométrica (2). Con esto se garantiza que la cantidad de H_2O_2 no limite la reacción como consecuencia de su descomposición química.

Apoyándonos en la técnica de la yodometría (Apéndice I), llevamos a cabo un monitoreo constante para el control de la concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en el sistema reaccionante, con el propósito de evitar que la cantidad de este componente se agotara, como consecuencia de una descomposición térmica, limitando así la reacción. Las muestras para el desarrollo de la técnica fueron tomadas a los tiempos 15, 30, 60 y 90 minutos de la reacción.

Para la definición de las concentraciones de los compuestos organoazufrados (DBT'S) y sus respectivos productos de reacción (Sulfonas) se requirió y se realizó un análisis cromatográfico. Los productos de reacción y reactivos fueron identificados por su tiempo de retención en la columna de gases del cromatógrafo.

3.5 Pruebas de actividad catalítica en un reactor continuo.

3.5.1 Prueba con catalizador WMo/Al_2O_3 en reactor continuo.

Los trabajos de investigación iniciaron con pruebas de un catalizador bimetalico con fase activa de trióxido de tungsteno y trióxido de molibdeno previamente elaborado, en un reactor continuo, que de acuerdo a que presentó un comportamiento catalítico limitado, se decidió únicamente tomarlo como variable de operación del sistema optando por el desarrollo de otra formulación catalítica.

3.5.2 Prueba con catalizador WV/Al_2O_3 .

Después de observar el comportamiento catalítico en el reactor intermitente de la formulación tungsteno/vanadio oxidado y reducido sobre un soporte de alúmina, se procedió a la ejecución de pruebas con el catalizador oxidado y posteriormente con el mismo catalizador reducido con la técnica TPR, en reactor de flujo continuo. Al presentarse dificultades en la operación del reactor, utilizando el catalizador en polvo, se decidió triturar parcialmente los pellets.

El proceso continuo requiere de un tiempo de operación indefinido, el cual está determinado por la vida útil del catalizador utilizado para la prueba. Por tal razón se requirió de la preparación de una mayor cantidad de mezcla reactiva (1g DBT + 1g 4-MDBT y 1g 4,6 DMDBT disueltos en acetonitrilo) con respecto a la reportada en el proceso por lotes.

El sistema continuo para el proceso ODS consiste en un reactor tubular de vidrio, de 29 cm de largo y un diámetro interno de 0.6 cm, enchaquetado con agua para mantener la temperatura de operación deseada. En el interior del reactor se encuentra empacado el catalizador de trabajo, distribuido en diferentes camas catalíticas. El reactor tiene 1 entrada de alimentación, a la cual se conecta una Y de plástico por la que se alimentan los insumos de la reacción catalítica (Mezcla Reactiva y Agente Oxidante) por

medio de una o dos bombas peristálticas. Por otra parte el reactor cuenta con una boca central superior, diseñada exclusivamente para soportar el termopar lector de la temperatura del sistema. El reactor tiene una salida por dónde fluye el producto de la reacción (Sulfonas), el solvente de extracción, DT'S que no reaccionaron y H₂O. Finalmente cabe destacar que se utilizaron 5 camas catalíticas para el proceso. En la figura 3.4 se observa el sistema ODS en un proceso continuo (estacionario).

Al tratarse de un proceso continuo es deseable operar el reactor el mayor tiempo posible ininterrumpidamente. No obstante los lineamientos de seguridad del laboratorio no permiten el desarrollo de actividades experimentales durante el periodo nocturno. Es por tal motivo que la operación del equipo se efectuó 10 horas en promedio por día.

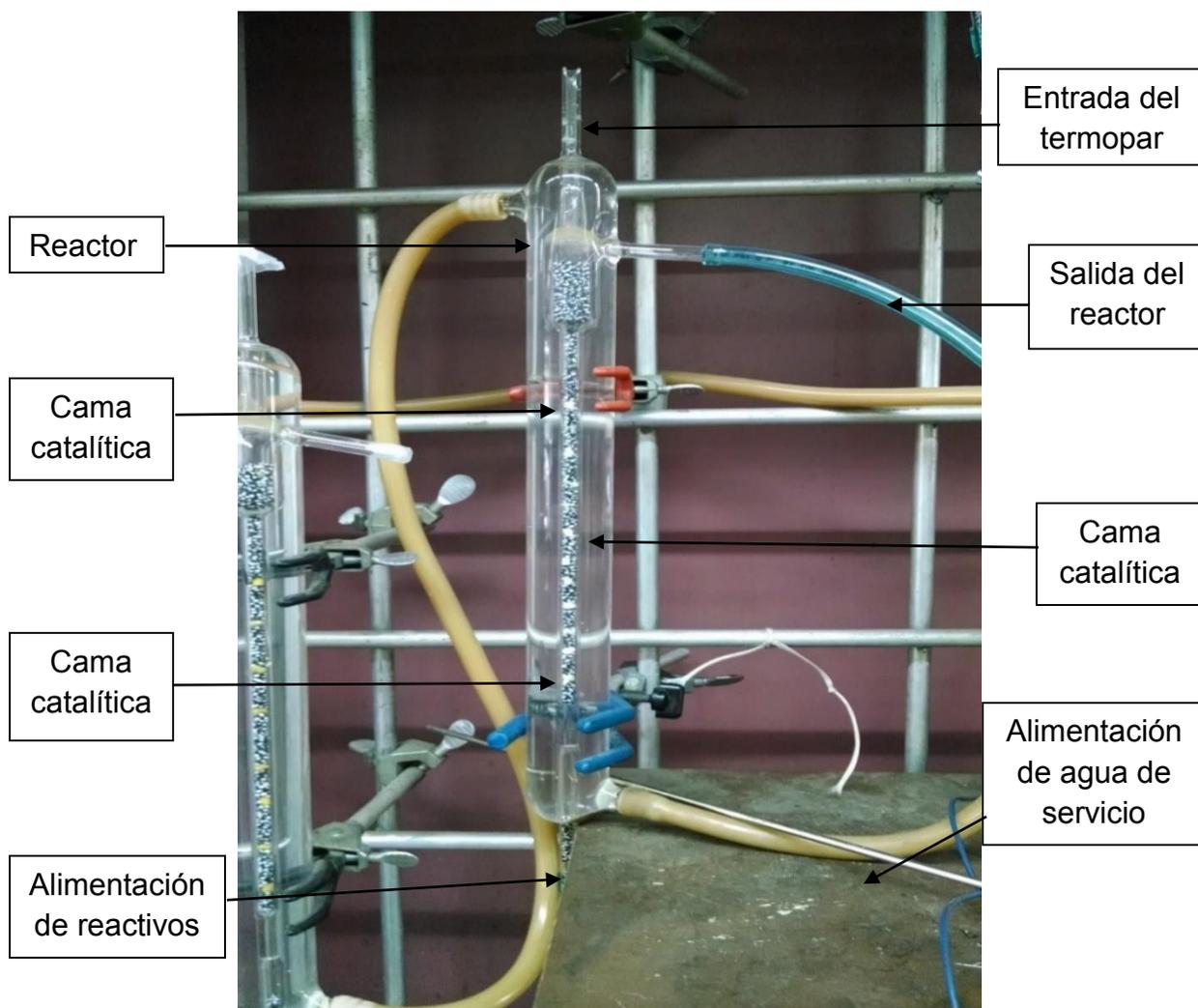


Figura 3.4. Sistema ODS en un reactor continuo.

3.5.3 Pruebas a dos fases.

Como ya se mencionó con anterioridad para evitar problemas de transferencia de masa externa de los compuestos organoazufrados de la fase decano a la fase acetonitrilo, se utilizó una mezcla reactiva de DBT'S disueltos en MeCN, simulando que ya se ha completado la etapa de extracción.

Las pruebas continuas se realizaron a presión atmosférica, modificando variables de operación al sistema catalítico. Cada etapa corresponde a una variable modificada. A continuación se describe detalladamente el protocolo experimental para cada variable.

3.5.3.1 Catalizador.

Fueron utilizadas dos formulaciones catalíticas para el proceso continuo en el que se buscaba obtener un catalizador cuyo desempeño permitiera obtener la máxima cantidad posible de sulfonas, al modificar condiciones de operación.

En la primera fase se utilizó un catalizador bimetálico WMo/Al_2O_3 para la operación del reactor continuo sujeto las siguientes condiciones de operación.

- ✓ Temperatura del sistema = $60^{\circ}C$
- ✓ Flujo de alimentación de la Mezcla Reactiva = 0.5 ml/s (Velocidad espacial = 0.0625 min^{-1} y $\tau = 16 \text{ min}$)
- ✓ Relación O/S = 6
- ✓ Cantidad de catalizador = 1g

En la segunda fase se realizó la operación continua con el catalizador bimetálico WV/Al_2O_3 a las mismas condiciones de operación citadas con anterioridad. Debido al poco tiempo de vida útil presentado por el catalizador WMo/Al_2O_3 y al alto desempeño presentado por el catalizador WV/Al_2O_3 se decidió trabajar con el catalizador WV/Al_2O_3 en la búsqueda de las variables de operación favorables al proceso.

3.5.3.2 Temperatura de operación.

Una vez determinada la formulación catalítica, se efectuó la operación del reactor a tres temperaturas diferentes: 1) $T = 60^{\circ}\text{C}$ 2) $T = 40^{\circ}\text{C}$ y $T = 20^{\circ}\text{C}$ durante un periodo de tiempo de 10 horas para cada temperatura. Para tal efecto se mantuvieron fijas las demás variables del sistema.

3.5.3.3 Flujo de alimentación.

Una vez estudiado el efecto de la temperatura de operación del sistema, se aumentó el flujo de operación al doble (1 mL/min) con el propósito de determinar el rendimiento del catalizador ante la reducción del tiempo de residencia al 50%.

3.5.3.4 Concentración del agente oxidante.

Se realizó la operación continua con la cantidad de agente oxidante necesaria para asegurar una relación de O/S de 6. Posteriormente se disminuyó la cantidad de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con el propósito de observar el efecto de dicha disminución en el sistema catalítico continuo.

3.5.3.5 Cantidad de catalizador.

En la mayoría de las pruebas catalíticas continuas para el proceso ODS realizadas por parte de UNICAT, se ha utilizado una cantidad de catalizador de 1g. No obstante el alto rendimiento del catalizador observado en términos de los productos de oxidación de los compuestos organoazufrados, permitió disminuir la cantidad de catalizador suministrado al sistema a 0.2 g del mismo.

En cada una de las etapas del proceso continuo se monitoreó constantemente la concentración de agente oxidante por medio de la técnica de yodometría (Apéndice I), para asegurarnos de que dicha concentración se mantuviera constante en la

alimentación, durante todo el proceso. Las muestras para tal efecto fueron tomadas cada hora.

3.5.4 Pruebas a tres fases.

Aprovechando el rendimiento del catalizador, se tomó la decisión de operar el reactor para un sistema de tres fases y evaluar así su comportamiento en condiciones más reales.

La preparación de la mezcla reactiva esta vez se realizó disolviendo 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1 g de 4,6-DMDBT en 1 L de decano. Como consecuencia de un alto costo de los compuestos dibenzotiofénicos, en ocasiones fue necesario operar únicamente con 1 g de DBT disuelto en decano.

La metodología experimental para la operación del sistema a tres fases es similar al sistema a dos fases con la diferencia que la alimentación de la mezcla reactiva y el solvente de extracción con el agente oxidante se efectuó en corrientes separadas por medio de dos bombas peristálticas. El flujo de alimentación en ambos casos fue de 0.5 mL/min.

Para garantizar una concentración constante de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en la alimentación del sistema, se tomaron muestras a la salida del reactor para cada 60 minutos de operación y posteriormente se valoraron por yodometría. Finalmente se determinó la concentración de reactivos y productos con los resultados obtenidos, en un equipo de cromatografía de gases.

Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados.

En el presente capítulo se reportan los resultados de caracterización de catalizadores y de las pruebas de actividad en un reactor por lotes y un reactor continuo, además de ofrecer un análisis detallado y una discusión de los resultados.

4.1 Caracterización de catalizadores.

Los catalizadores W_{10} y W_{20} y WV/Al_2O_3 fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

El catalizador WV/Al_2O_3 se redujo mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) porque se observó que en estado reducido se incrementó la actividad catalítica. Por otra parte el TPR permitió obtener información sobre las especies químicas de la fase activa.

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La técnica de Microscopía electrónica de barrido (SEM) proporcionó información sobre el contenido real elemental de los catalizadores utilizados en el proceso ODS, sin embargo es importante destacar que ésta técnica de caracterización en ocasiones suele no ser tan precisa, debido a que para la identificación de los elementos se analizan diferentes secciones de la partícula de interés a diferentes escalas, obteniéndose un promedio del porcentaje elemental encontrado en cada sección. La información obtenida en cada sección puede presentar variaciones importantes debidas por ejemplo a una mala impregnación de la sal precursora de la fase activa del catalizador. Para este proyecto se analizaron dos secciones de un pellet de cada catalizador a una escala de $200\mu\text{m}$ y se obtuvo el promedio del porcentaje elemental. Por otra parte resulta importante señalar que la escala utilizada para la estimación elemental de los catalizadores no permite obtener información sobre los microporos del del soporte catalítico (Al_2O_3)

4.1.1.1 Catalizador W₁₀.

Mediante el uso de esta técnica de caracterización se obtuvieron micrografías, mapeo y un análisis de los elementos del catalizador después de su etapa de preparación.

En la figura 4.1 se observa la micrografía de una sección de un pellet esférico del catalizador en su etapa de preparación antes de reacción. En la imagen se aprecia que la superficie de la esfera no presenta muchas irregularidades ya que solo se observan pequeños aglomerados de los que se presume corresponden a la fase activa del catalizador.



Figura 4.1. Micrografía del catalizador W₁₀.

En la figura 4.2 se observa la distribución de los elementos en el catalizador. El elemento de interés es el tungsteno, que corresponde a la fase activa del catalizador. En el mapeo (3nm – 5nm) se observa una buena distribución de tungsteno lo cual confirma que el método de impregnación se realizó correctamente.

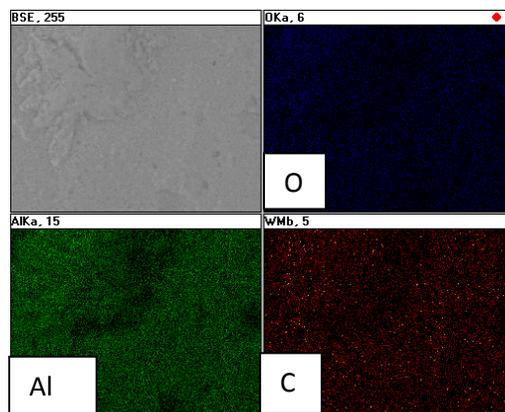


Figura 4.2. Micrografía (SED-EDX) del catalizador W₁₀ con análisis de O, Al, Y W.

Al inicio de la preparación del catalizador, se deseaba que el contenido teórico de tungsteno fuera del 10%. Una vez que se efectuó la caracterización SEM-EDX se observó que el contenido real de tungsteno en el catalizador correspondió a un 12%. Para la determinación del porcentaje real, se calculó el promedio de 20 puntos experimentales tomados en las dos diferentes secciones de análisis.

4.1.1.2 Catalizador W₂₀.

Posterior a una segunda impregnación incipiente de MTA sobre el catalizador W₁₀, se efectuó nuevamente la técnica SEM, mediante la cual se obtuvo la micrografía, el mapeo y un análisis cuantitativo de los elementos presentes en el catalizador.

En la figura 4.3 se observa la micrografía de un pellet esférico del catalizador después de una segunda impregnación de MTA. En la imagen se aprecian algunos poros vacíos lo cual es evidencia experimental de que la solución de MTA no penetró totalmente en el interior del soporte catalítico.

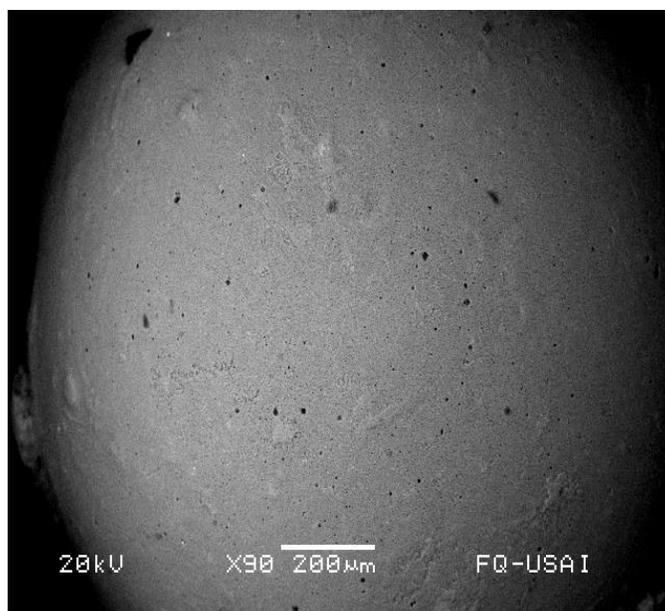


Figura 4.3. Micrografía del catalizador W₂₀.

En la figura 4.4 se observa la distribución de los elementos químicos en el catalizador. En lo tocante a la dispersión de tungsteno sobre la superficie del soporte es

evidente que existe una buena distribución del metal excepto por algunos espacios en donde la sal precursora de la fase activa no alcanzó a penetrar los poros del soporte.

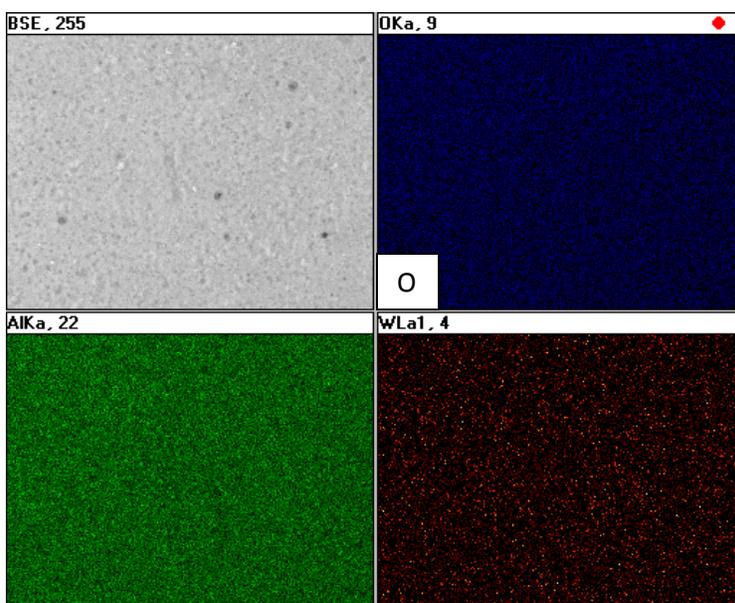


Figura 4.4. Micrografía (SED-EDX) del catalizador W₂₀ con análisis de O, Al, Y W.

Con la intención de incrementar el rendimiento del catalizador, se realizó una segunda impregnación incipiente de metatungstato de amonio (MTA) al catalizador para alcanzar un contenido teórico del 20% de tungsteno. Al realizar el análisis elemental se observó que el contenido real de tungsteno fue de 20.83 %.

Frecuentemente, los resultados de la técnica de caracterización SEM-EDX son susceptibles a diferencias apreciables en torno a las características estructurales de las muestras utilizadas. Estas diferencias radican en que para la técnica es tomado al azar un pequeño elemento de control del total de la muestra, el cuál no garantiza que sus características se parezcan a las del resto de la muestra.

4.1.1.3 Catalizador bimetálico WV/Al₂O₃.

Posterior a la operación del reactor continuo fueron enviadas muestras de cada una de las camas catalíticas empacadas en el interior del reactor para su análisis

elemental, con la intención de observar las diferencias en las características estructurales, así como determinar el contenido real de los elementos químicos tungsteno y vanadio en el catalizador.

4.1.1.3.1 Primera cama catalítica (WV/Al₂O₃-1).

La micrografía de un pellet del catalizador correspondiente a la primera cama catalítica, es decir la que se ubicó al fondo del reactor, se muestra en la figura 4.5. En ella se observa que la superficie del soporte presentó irregularidades, como consecuencia de la presencia de dos fases activas, ya que al tener un exceso de solución de MTV se forman aglomerados de la sal MTV sobre el soporte catalítico.

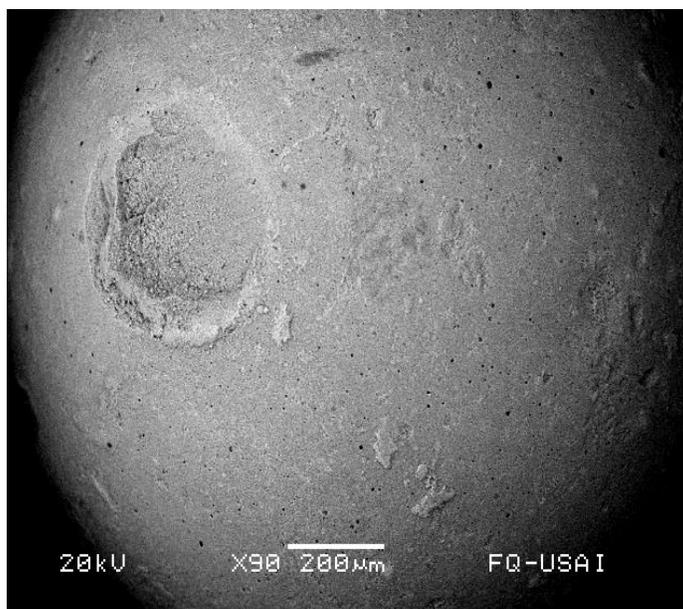


Figura 4.5. Micrografía de un pellet de la primera cama catalítica después de reacción.

En la figura 4.6 se observa que existe una buena distribución de los elementos que conforman la fase activa del catalizador (W y V).

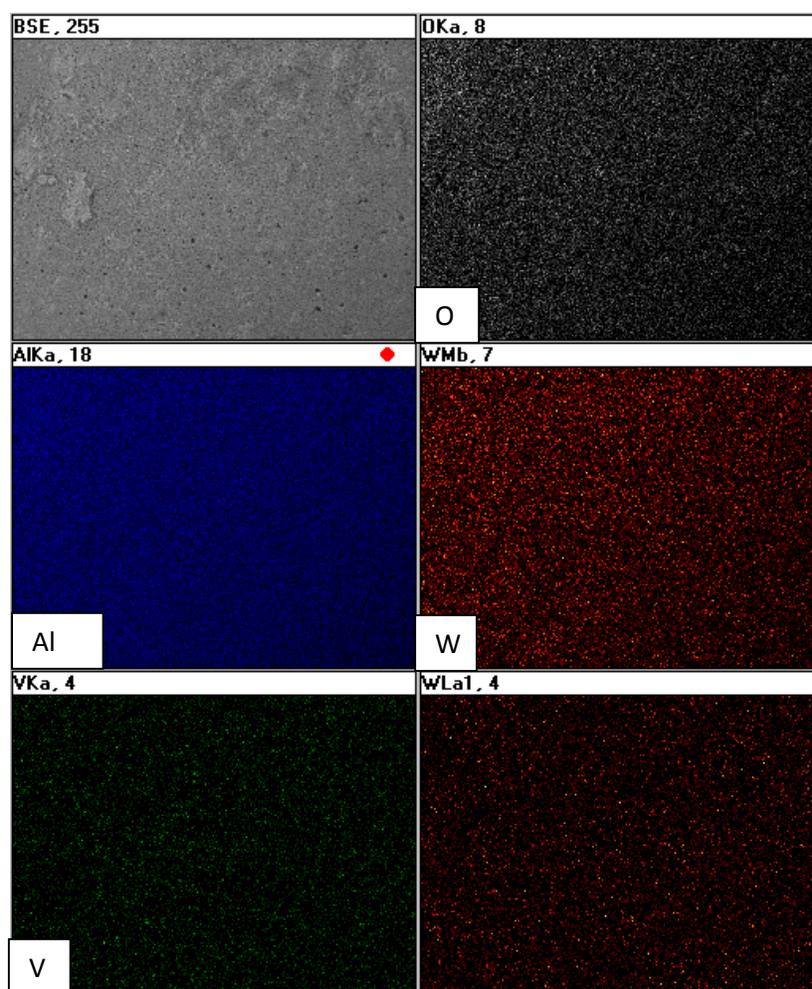


Figura 4.6. Micrografía (SED-EDX) de un pellet de la primera cama catalítica con análisis de O, Al, W y V.

El análisis elemental muestra un contenido real de vanadio de 1.68% y de 18.68 % para tungsteno. Estos resultados demuestran que después de la operación continua, el catalizador perdió aproximadamente 2 % de tungsteno.

4.1.1.3.2 Segunda cama catalítica (WV/Al₂O₃-2).

La micrografía de un pellet del catalizador correspondiente a la segunda cama catalítica, se muestra en la figura 4.7. En ella se observa que la superficie del soporte también presentó irregularidades, que pueden deberse al proceso de extracción del pellet.

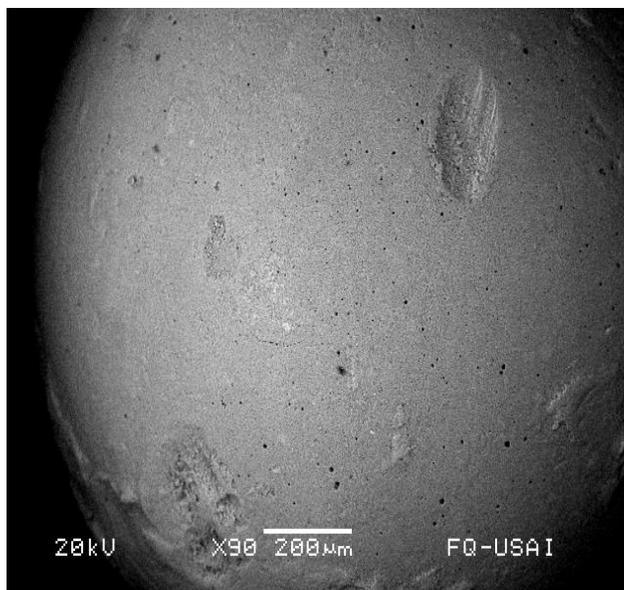


Figura 4.7. Micrografía de un pellet de la segunda cama catalítica después de reacción.

En la figura 4.8 se observa la distribución de los elementos químicos en el catalizador. En lo que respecta a la dispersión de tungsteno y vanadio sobre la superficie del soporte catalítico, resulta evidente que existe una buena dispersión de los metales lo cual confirma que el método de impregnación incipiente se realizó correctamente. Por otro lado la impregnación por exceso de volumen de metavanadato de amonio resultó adecuada, aunque se saturó un poco la superficie del catalizador en algunas secciones del mismo formándose aglomerados.

El análisis elemental muestra un contenido real de vanadio de 1.06% y de 14.77 % para tungsteno. Estos resultados muestran que después de la operación continua, el catalizador perdió aproximadamente 5 % de tungsteno.

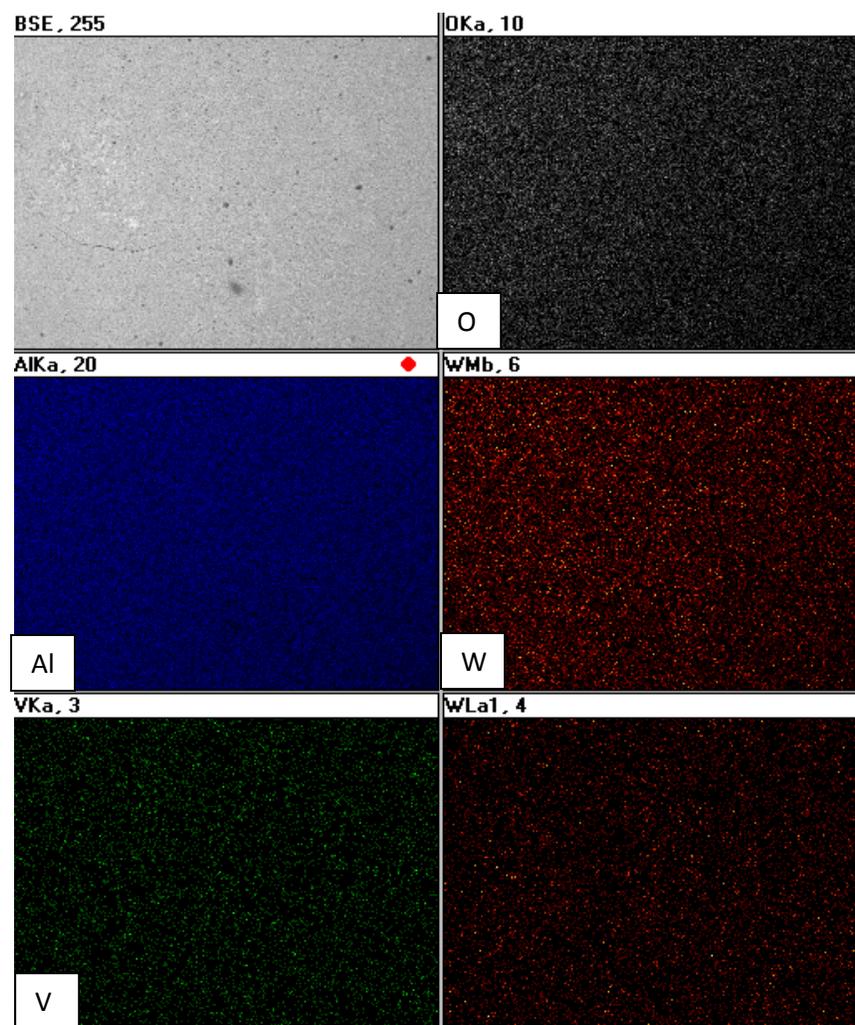


Figura 4.8. Micrografía (SED-EDX) de la segunda cama catalítica con análisis de O, Al, W y V.

4.1.1.3.3 Tercera cama catalítica (WV/Al₂O₃-3).

La micrografía de un pellet del catalizador correspondiente a la tercera cama catalítica, se muestra en la figura 4.9. En ella se observa la presencia de serias irregularidades sobre la superficie del soporte. La diferencia con respecto a las camas catalíticas 1 y 2 puede deberse a que al estar más tiempo en contacto con los insumos de la reacción, estos arrastran gran parte de las aglomeraciones de la superficie del soporte, mientras que para la cama 3 este efecto disminuye debido a que existe un menor tiempo de contacto.



Figura 4.9. Micrografía de un pellet de la tercera cama catalítica después de reacción.

En la figura 4.10 se observa una buena distribución de los elementos químicos que conforman la fase activa del catalizador.

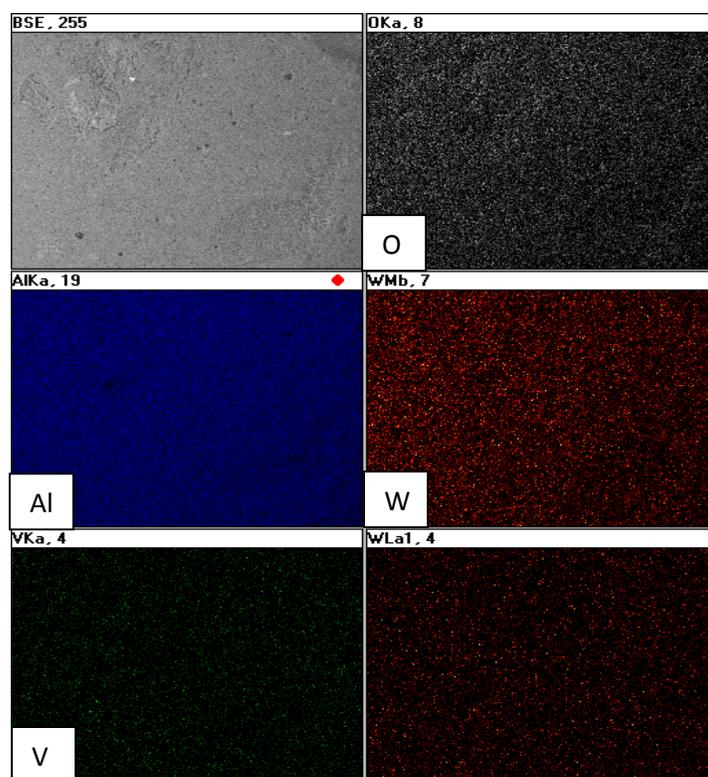


Figura 4.10. Micrografía (SED-EDX) de un pellet de la tercera cama catalítica con análisis de O, Al, W y V.

El análisis elemental muestra un contenido real de vanadio de 0.87% y de 18 % para tungsteno. Estos resultados demuestran que después de la operación continua, el catalizador perdió aproximadamente 2 % de tungsteno, sin embargo también presenta una disminución en el contenido de vanadio.

4.1.1.3.4 Cuarta cama catalítica (WV/Al₂O₃-4).

En la figura 4.11 se observa un pellet del catalizador que corresponde a la cuarta cama. Se puede apreciar que la aglomeración de especies químicas sobre la superficie del catalizador no es significativa. En teoría el catalizador en la cuarta cama no se encuentra mucho tiempo en contacto con los reactivos químicos por lo que es de esperarse que la aglomeración de especies químicas se observe significativamente, sin embargo esto no sucede por lo tanto se demuestra que todos los pellets del catalizador no presentan las mismas características estructurales.

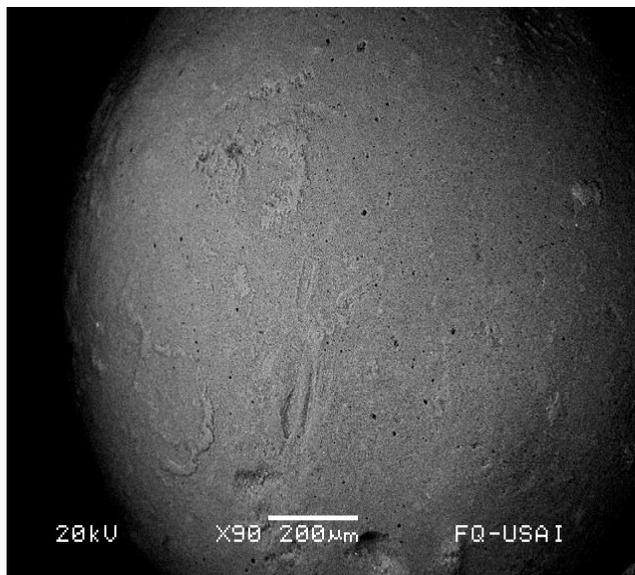


Figura 4.11. Micrografía de un pellet de la cuarta cama catalítica después de reacción.

En la figura 4.12 se observa que existe una buena distribución de los elementos químicos que conforman la fase activa del catalizador.

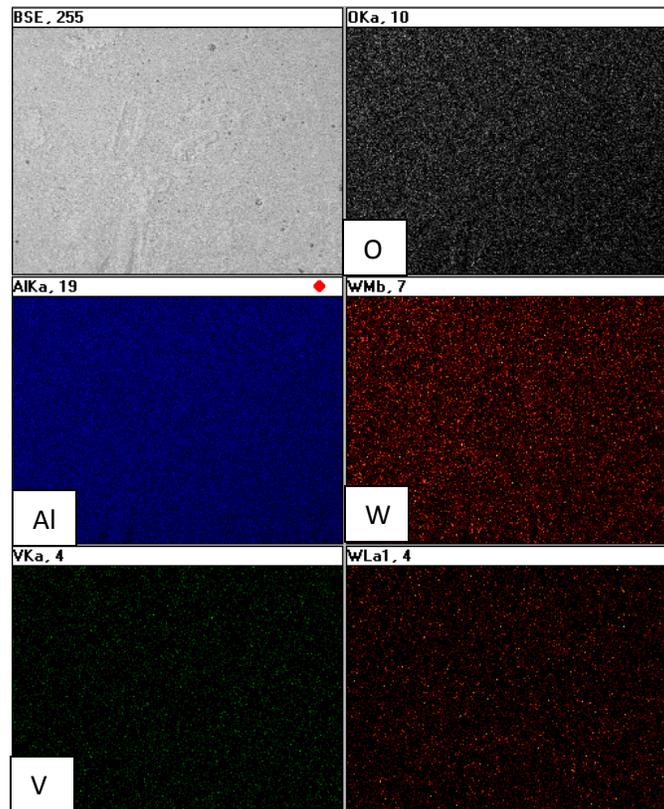


Figura 4.12. Micrografía (SED-EDX) de un pellet de la cuarta cama catalítica con análisis de O, Al, W y V.

El análisis elemental muestra un contenido real de vanadio de 0.63% y de 15.46 % para tungsteno. Estos resultados demuestran que el porcentaje de tungsteno disminuyó casi el 5%. Por otra parte el contenido de vanadio presenta diferencias en cada una de las camas ya que al ser preparado el catalizador por impregnación por exceso de volumen la penetración de la sal precursora en el interior de los poros no es constante.

4.1.1.3.5 Quinta cama catalítica (WV/Al₂O₃-5).

La micrografía de un pellet del catalizador correspondiente a la quinta cama catalítica, se muestra en la figura 4.13.

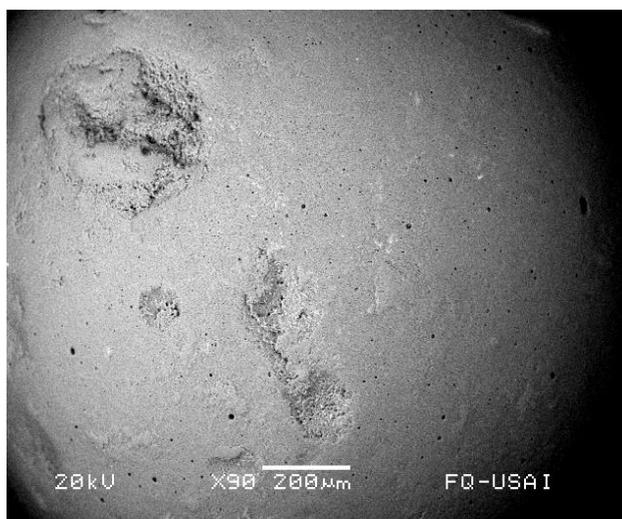


Figura 4.13. Micrografía de un pellet de la quinta cama catalítica después de reacción.

La distribución de los elementos químicos presentes en el catalizador se muestra en la figura 4.14, en la cual se observa una adecuada dispersión de la fase activa.

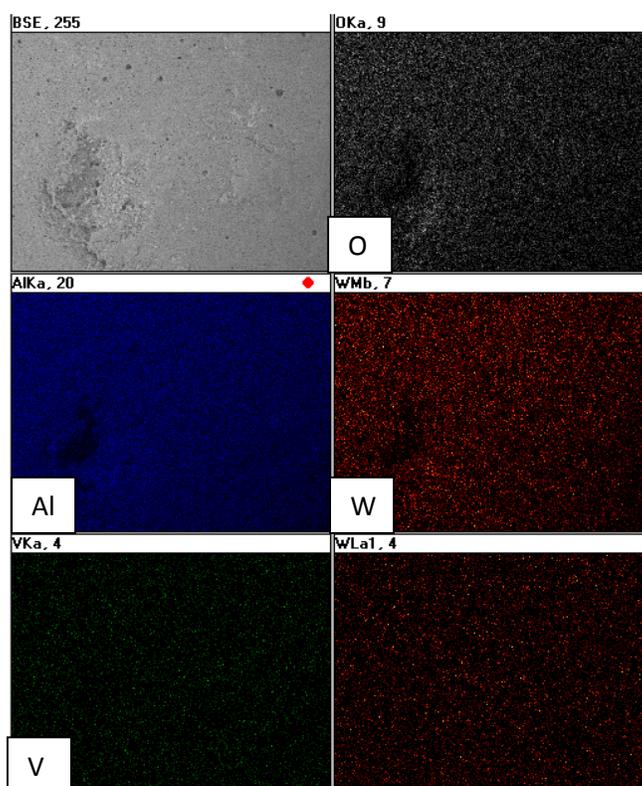


Figura 4.14. Micrografía (SED-EDX) de un pellet de la quinta cama catalítica con análisis de O, Al, W y V.

Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados

La dispersión de los elementos presentó una tendencia regular para todos los pellets de cada una de las camas catalíticas. Por otra parte la formación de aglomerados pueden limitar la transferencia de masa del exterior al interior del catalizador y viceversa. Por tal motivo resulta importante que el método de preparación de los catalizadores se realice correctamente. La técnica SEM ofrece buenos resultados para la caracterización de los catalizadores, sin embargo no puede asegurarse que todo el conjunto de pellets presenten las mismas características tanto en forma como en contenido por lo que es necesario la utilización de otras técnicas que ofrezcan información desde otros puntos de análisis.

En la tabla 4.1 se reportan los resultados del análisis elemental de los catalizadores preparados. El contenido de tungsteno presente en los primeros 4 catalizadores coincide con el contenido teórico, lo cual indica una correcta preparación de los mismos. El catalizador WV/Al₂O₃ fue impregnado por exceso de volumen por lo que se requirió de un análisis elemental para determinar el porcentaje de vanadio presente en el catalizador, el cuál fue de 1.6%. Evidentemente el porcentaje de vanadio es menor al porcentaje de tungsteno.

Tabla 4.1. Contenido elemental de los catalizadores.

Catalizador	Contenido elemental (%)	
	W	V
*WMo/Al ₂ O ₃	8.0	0.0
W ₁₀	10.9	0.0
W ₂₀	20.8	0.0
WV/Al ₂ O ₃	20.8	1.6
WV/Al ₂ O ₃ -1	18.6	0.8
WV/Al ₂ O ₃ -2	14.7	1.0
WV/Al ₂ O ₃ -3	18.0	0.8
WV/Al ₂ O ₃ -4	15.4	0.6
WV/Al ₂ O ₃ -5	17.2	0.8

*WMo con 10% de Mo

4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR).

Con el propósito de observar si existió un cambio en el porcentaje de tungsteno y vanadio en cada una de las camas catalíticas con respecto al contenido de estos elementos en el catalizador antes de reacción, se realizó el análisis elemental de cada una de las camas por separado. Como era de esperarse el contenido de tungsteno y vanadio disminuyó para cada una de las camas catalíticas. Esta disminución no presenta una tendencia definida ya que en la primera cama se perdió menor cantidad de tungsteno respecto a las otras 4 camas. Por otra parte se esperaba que en la quinta cama el contenido de tungsteno fuera el mayor con respecto a las 4 camas restantes ya que fue la que menos tiempo interactuó con los reactivos. Finalmente se observa que el porcentaje de vanadio para cada cama catalítica es muy parecido.

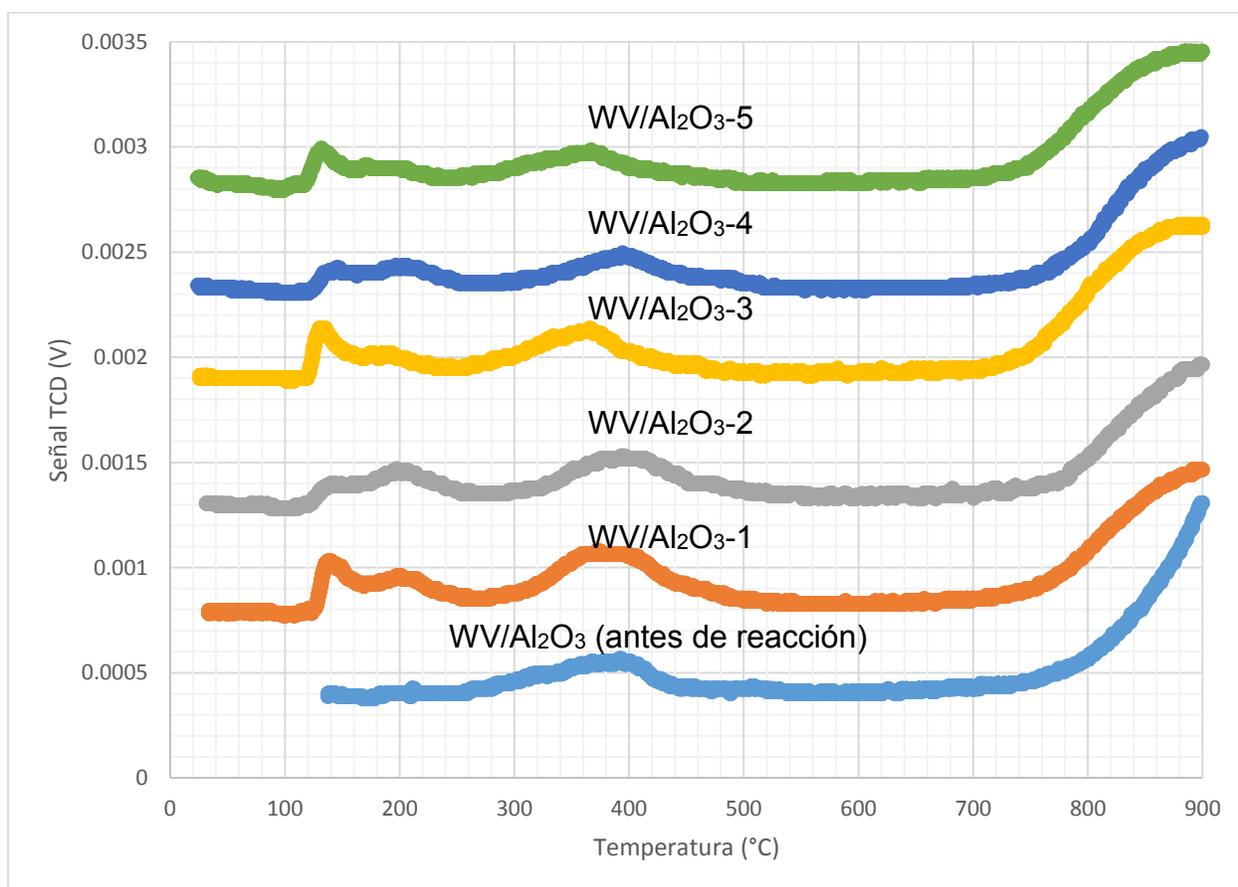


Figura 4.15. Perfiles de TPR para el catalizador antes de reacción y después de reacción en diferentes posiciones.

Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados

En la figura 4.15 se observan dos zonas de reducción. La primera zona de reducción se encuentra en el intervalo de 100 °C – 250 °C. La segunda zona se encuentra comprendida dentro de un intervalo de 250 °C – 500 °C. En ambas zonas de reducción se atribuye que corresponden a las especies químicas de vanadio. Por otra parte se observa que para las camas catalíticas 1, 3 y 5 aparece un pico dentro de un intervalo de 100°C y 150 °C que no se aprecia para las camas catalíticas 2 y 4.

La integración de la señal obtenida en cada termograma permitió conocer el contenido de vanadio y de tungsteno en el catalizador antes de reacción y en cada una de las camas catalíticas. Los contenidos de W y V se reportan en la tabla 4.2

Tabla 4.2. Estimado del contenido de W y V en el catalizador antes de reacción y las diferentes camas catalíticas por TPR.

Catalizador	Contenido (%)	
	W	V
WV/Al ₂ O ₃ (ar)	19.5	1.7
WV/Al ₂ O ₃ -1	18.0	0.9
WV/Al ₂ O ₃ -2	15.6	1.1
WV/Al ₂ O ₃ -3	17.0	1.1
WV/Al ₂ O ₃ -4	15.6	0.7
WV/Al ₂ O ₃ -5	16.0	0.8

*Antes de reacción

Los resultados TPR muestran que el contenido teórico de W y V en cada cama catalítica es menor al contenido de estos elementos en el catalizador antes de reacción, lo cual reafirma lo observado con base a los resultados presentados por la técnica SEM. En la tabla 4.3 se muestra un comparativo de las técnicas TPR y SEM.

Tabla 4.3 Comparación del contenido elemental del catalizador antes de reacción y de las 5 camas catalíticas por SEM y TPR.

Catalizador	SEM		TPR	
	W (%)	V (%)	W (%)	V (%)
WV/Al ₂ O ₃	20.0	1.6	19.54	1.5
WV/Al ₂ O ₃ -1	18.6	0.8	18.0	0.9
WV/Al ₂ O ₃ -2	14.7	1.0	15.6	1.1
WV/Al ₂ O ₃ -3	18.0	0.8	17.0	1.1
WV/Al ₂ O ₃ -4	15.4	0.6	15.6	0.7
WV/Al ₂ O ₃ -5	17.2	0.8	16.0	0.8

Los resultados obtenidos mediante SEM y TPR muestran contenidos elementales de vanadio y de tungsteno similares. En ambos casos se observa que el contenido de W y V disminuyó una vez efectuada la reacción, sin embargo existió mayor pérdida de vanadio que de tungsteno debido a que la fase activa de pentóxido de vanadio se encuentra soportada sobre la fase activa de trióxido de tungsteno y por lo tanto parte de esa fase activa es arrastrada por el flujo de alimentación del proceso.

4.2 Pruebas de actividad.

Se efectuaron pruebas de actividad catalítica en un sistema intermitente con el catalizador preparado en sus diferentes etapas para determinar si su rendimiento catalítico era el adecuado para ser evaluado en un proceso continuo. Una vez que presentó buenos resultados el catalizador se realizaron pruebas en un reactor de flujo continuo. Por otra parte se probó un catalizador con fase activa de trióxido de tungsteno y trióxido de molibdeno en un sistema estacionario y al no presentar buenos resultados se decidió utilizarlo como variable de operación. A continuación se realiza un análisis

detallado de los resultados de actividad obtenidos en sistemas por lotes y continuos para las diferentes formulaciones catalíticas.

4.2.1 Reactor intermitente.

En la operación por lotes, se utilizó una mezcla reactiva de DBT'S disueltos en acetonitrilo con el objetivo de disminuir los problemas de transferencia de masa externa de DBT'S y poder así observar más a detalle el proceso químico. El sistema reaccionante se agitó constantemente a 100rpm, con lo cual se obtuvieron conversiones del 100% para el catalizador más activo, sin embargo esto no garantiza que los problemas de transferencia de masa externa no existan. Para evaluar los problemas de transferencia de masa en el proceso de extracción se sugiere incrementar la velocidad de agitación para generar una mayor turbulencia y analizar el efecto mediante el cálculo del número de Reynolds.

Para observar el efecto de la difusión interna en el proceso, se realizó la operación del reactor por lotes utilizando el catalizador más activo entero, parcialmente triturado (Solo para el proceso continuo) y en polvo (Solo para el proceso intermitente). Con base en los resultados obtenidos, se observó un incremento en la actividad al utilizar el catalizador en polvo, por lo tanto se puede establecer que existen problemas de transferencia de masa interna que limitan el desempeño del catalizador.

Todas las pruebas de actividad catalítica en el reactor por lotes se efectuaron a 60 °C. A continuación se presentan los resultados de conversión y producción para cada uno de los catalizadores elaborados.

4.2.1.1 Catalizador W₁₀.

En la figura 4.16 se muestra el perfil de conversión de los DBT'S en función del tiempo. Se puede leer en el gráfico que el valor máximo de conversión obtenida en 90 minutos. Para las moléculas de DBT fue de 37%, siendo 20% para 4-MDBT y 10% para 4,6DMDBT, lo cual indica que el catalizador no presentó un alto rendimiento. Por otra parte se observa que la molécula menos reactiva es el 4,6-DMDBT, ya que al tener dos sustituyentes metilo se presenta un impedimento estérico que dificulta la formación de intermediarios antes de la reacción de oxidación.

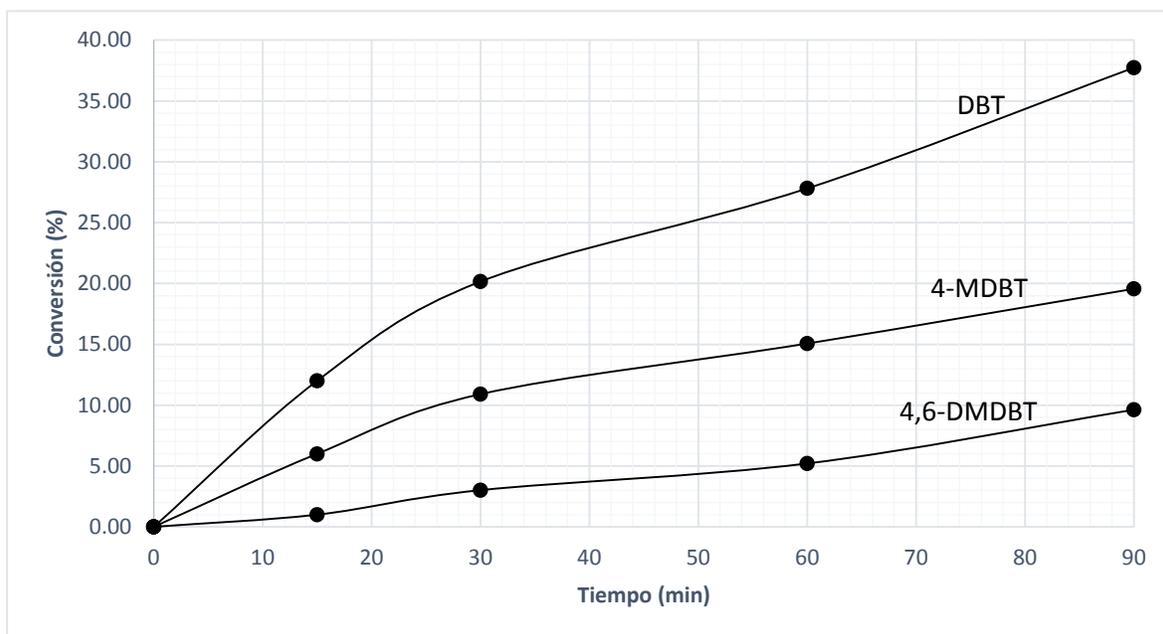


Figura 4.16. Conversión de DBT'S con catalizador W₁₀.

El perfil de producción de sulfonas (figura 4.17) es muy similar al perfil de conversión, por tratarse de un proceso simplificado de ODS, el porcentaje de conversión de DBT'S debe ser igual al porcentaje de producción de sulfonas.

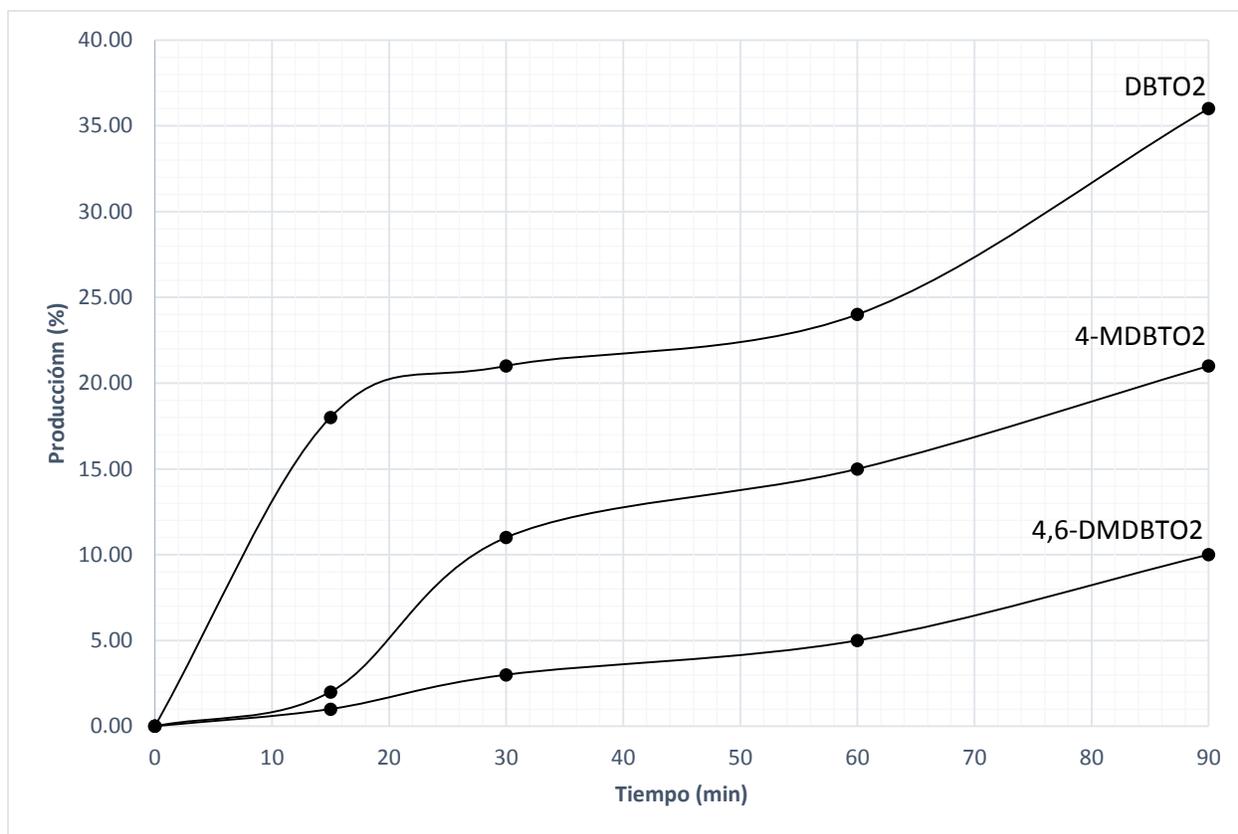


Figura 4.17. Producción de sulfonas con catalizador W₁₀.

Los resultados obtenidos de conversión y producción para un contenido teórico del 10 % de tungsteno (W), quedaron por debajo del 40%. Por tal motivo se decidió impregnar el doble de tungsteno (W) en pro del incremento de actividad del catalizador.

4.2.1.2 Catalizador W₂₀.

Posterior a la impregnación de la cantidad necesaria de metatungstato de amonio (MTA) para garantizar un contenido teórico del 20% de tungsteno en el catalizador, se realizó una prueba de referencia, en la cual se agregó 0.1g de catalizador al inicio de la prueba. Al impregnar una mayor cantidad de metatungstato de amonio (MTA), se observó un incremento en la conversión de DBT'S y en la producción de sulfonas de aproximadamente el 20% para los primeros 60 minutos de operación (Figuras 4.18 y 4.19). Al minuto 60 se agregó una cantidad de 0.1 g de catalizador, obteniéndose

conversiones hasta del 80% para DBT, 52% para 4-MDBT y 25% para 4,6-DMDBT (Figura 4.18).

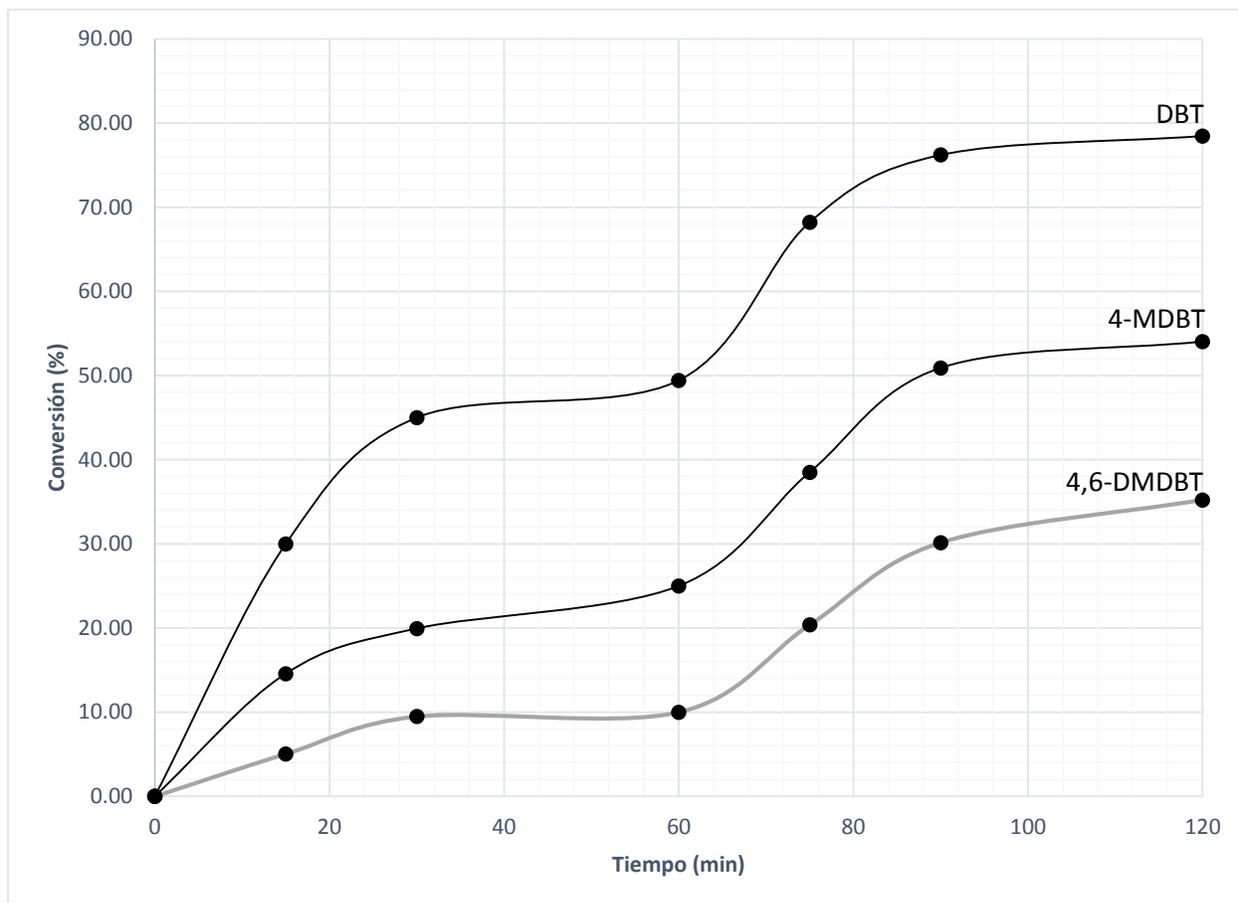


Figura 4.18. Conversión de DBT'S con diferente cantidad de catalizador W_{20} .

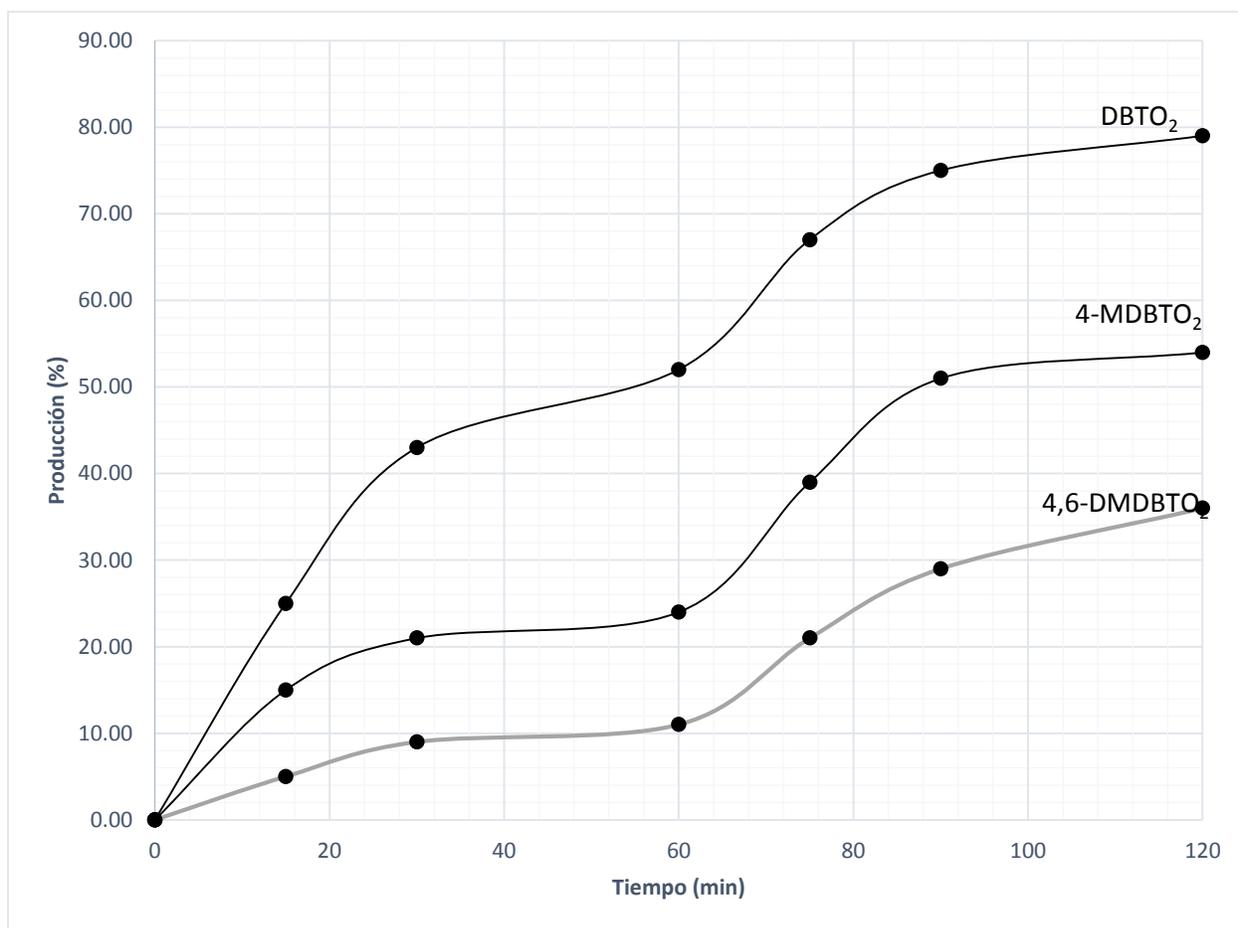


Figura 4.19. Producción de sulfonas con catalizador W₂₀.

4.2.1.3 Catalizador bimetálico WV/Al₂O₃.

El desempeño del catalizador tras la impregnación de vanadio no presentó un incremento significativo en el porcentaje de conversión y producción (Figuras 4.20 y 4.21). Lo anterior sugiere que el desempeño del catalizador está determinado por la fase activa de trióxido de tungsteno lo cual se corrobora con los resultados de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), que indica que el contenido real de tungsteno en el catalizador es del 20%, mucho mayor al 0.8% que corresponde al vanadio.

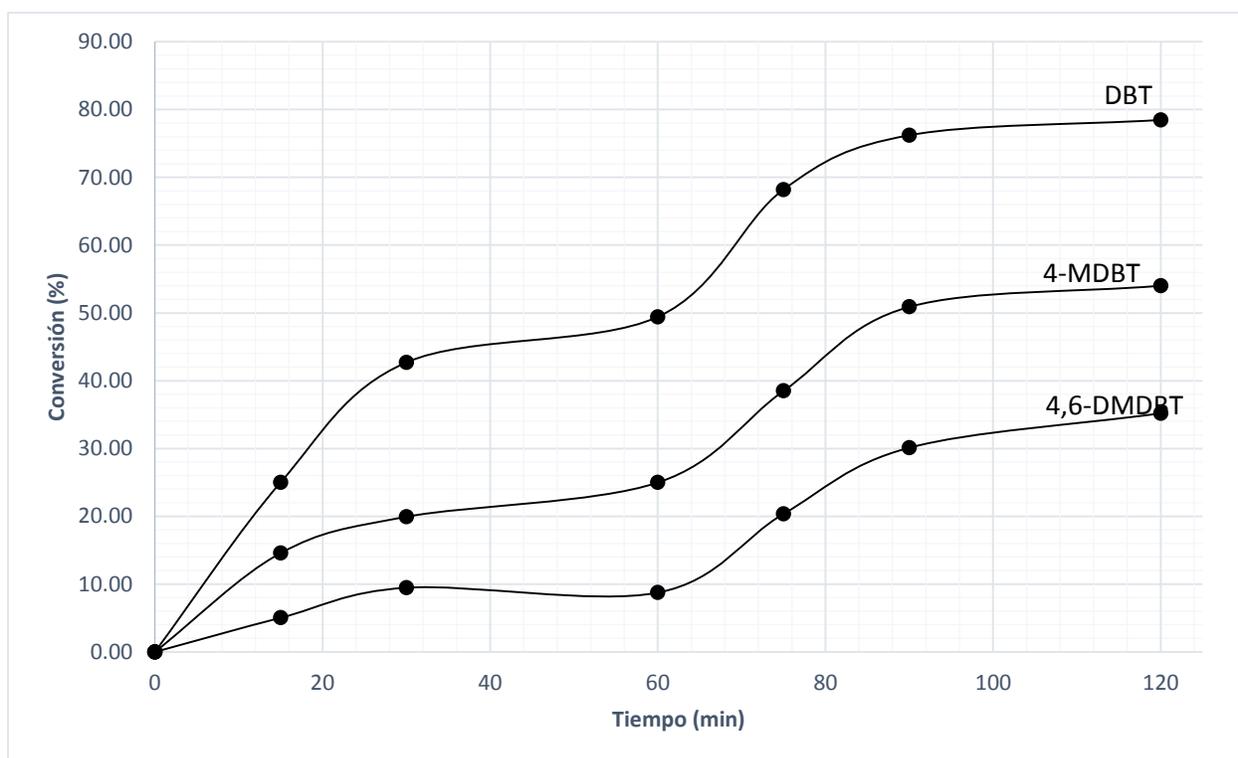


Figura 4.20. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al₂O₃.

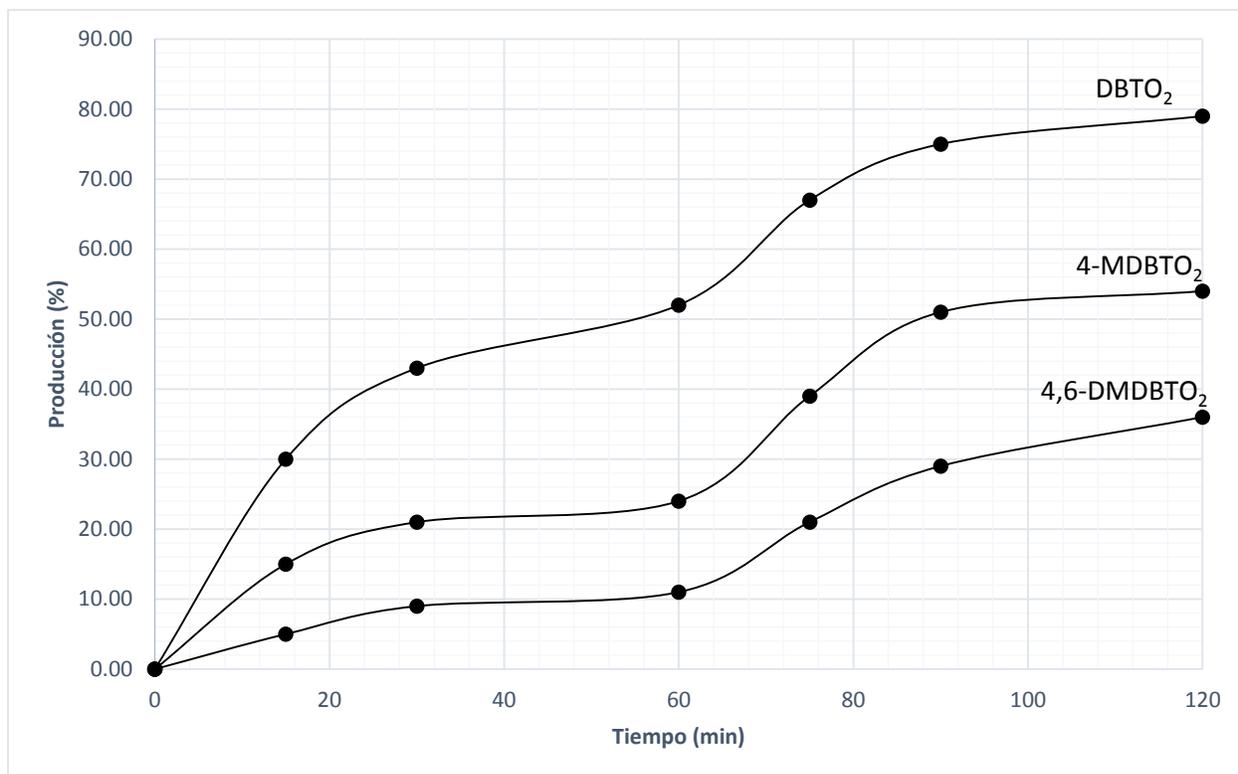


Figura 4.21. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al₂O₃.

4.2.1.4 Prueba con catalizador WV/Al₂O₃ en polvo.

Se realizó una prueba con el catalizador en polvo. En la figura 4.22 se observa que la conversión para los DBT'S se incrementó considerablemente, obteniéndose 100% para DBT, 98% para 4-MDBT y 87% para 4,6-DMDBT (Figura 4.21). El incremento en la conversión se fundamenta en que al realizar la operación intermitente con el catalizador en polvo se eliminan por completo los problemas de transferencia de masa internos permitiendo que los reactivos estén mayor tiempo en contacto con la fase activa.

Una observación interesante es que del minuto 30 al minuto 60 la conversión para los tres compuestos azufrados se incrementa cerca de un 50%, es decir el catalizador aumenta su rendimiento después de la media hora de operación.

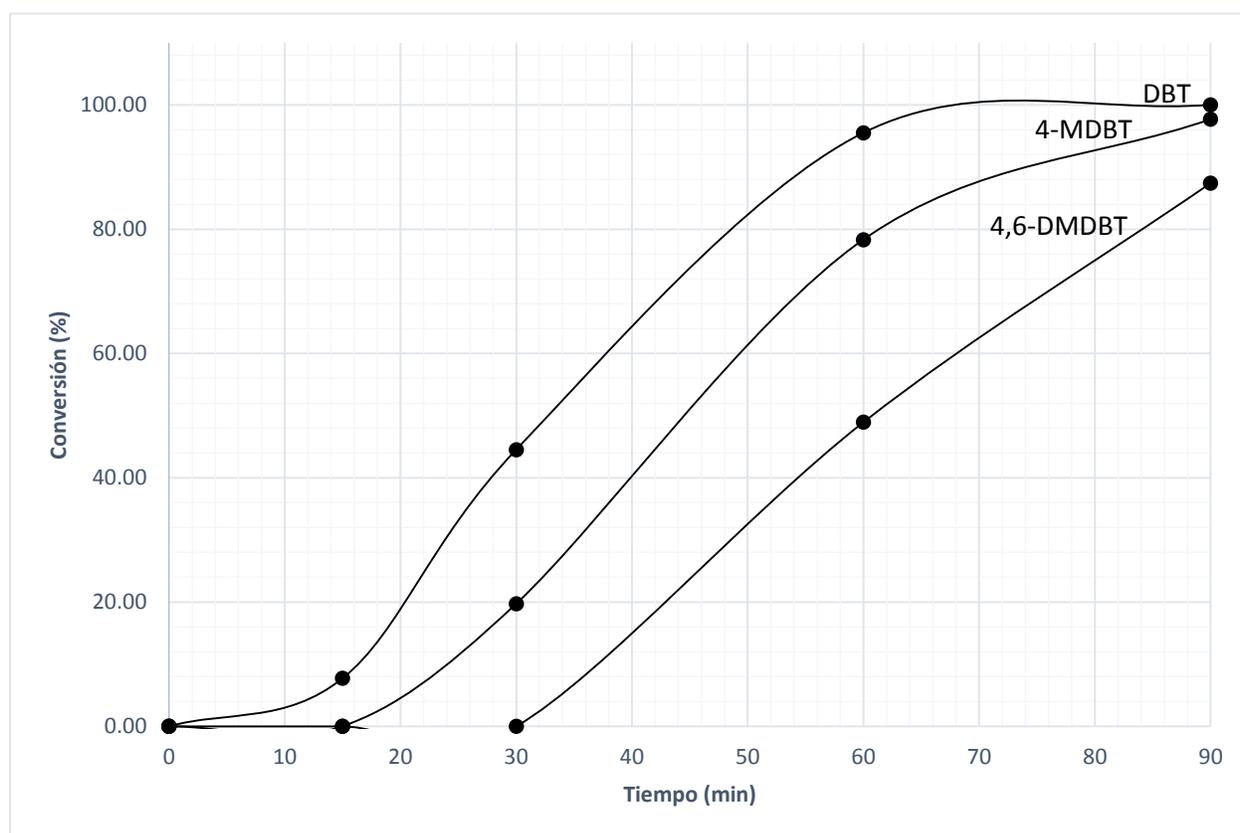


Figura 4.22. Conversión de DBT'S con catalizador WV/ Al₂O₃ en polvo.

El perfil de producción de sulfonas presenta la misma tendencia que el perfil de conversión, en la cual se reporta 98% para DBTO₂, 95% para 4-MDBTO₂ y 76% para 4,6-DMDBT (Figura 4.23).

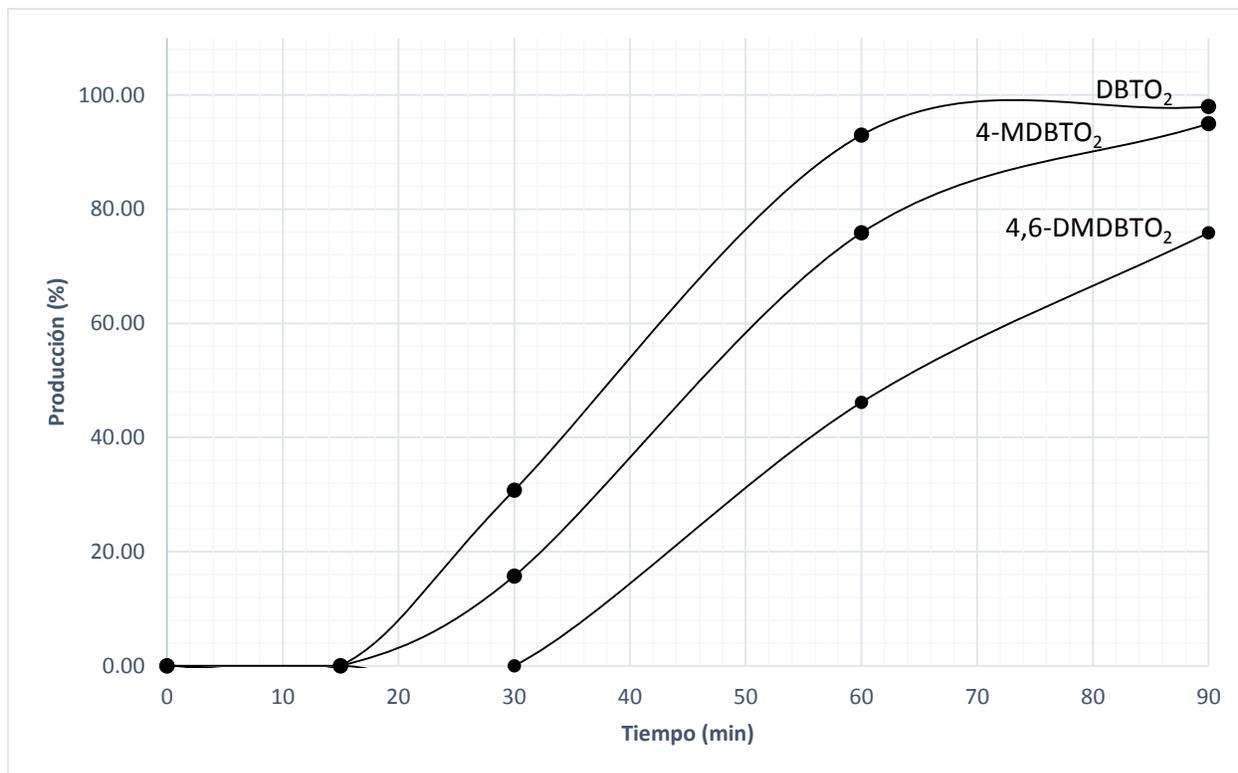


Figura 4.23. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al₂O₃ en polvo.

4.2.1.5 Prueba con catalizador WV/Al₂O₃ reducido en polvo.

Se realizó una prueba con el catalizador reducido en polvo. En la figura 4.24 se observa que la conversión para los compuestos azufrados fue de 100% para DBT, 95% para 4-MDBT y 80% para 4,6-DMDBT. Para esta prueba ya no existió un incremento significativo con respecto al catalizador no reducido. Por lo tanto el incremento en la actividad del catalizador se debe principalmente a la eliminación de los problemas de transferencia de masa como consecuencia de la trituration del catalizador. El mismo comportamiento se observa para el perfil de producción de sulfonas (figura 4.25).

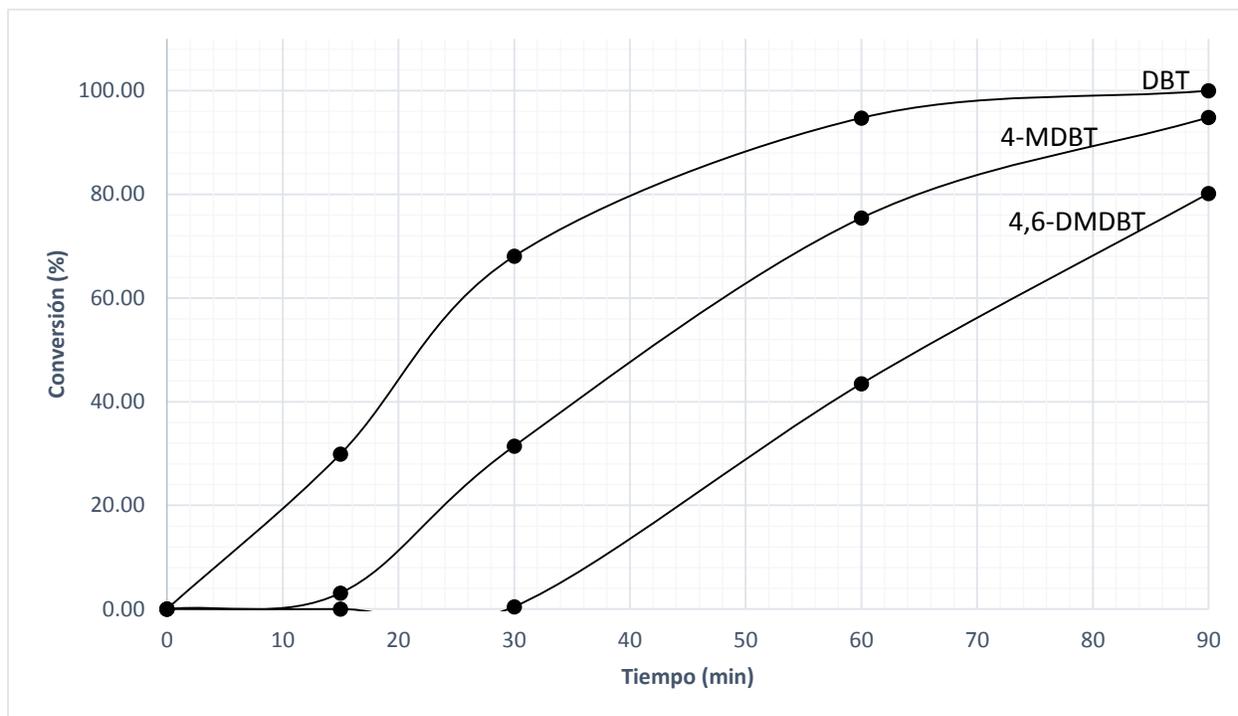


Figura 4.24. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al_2O_3 reducido en polvo.

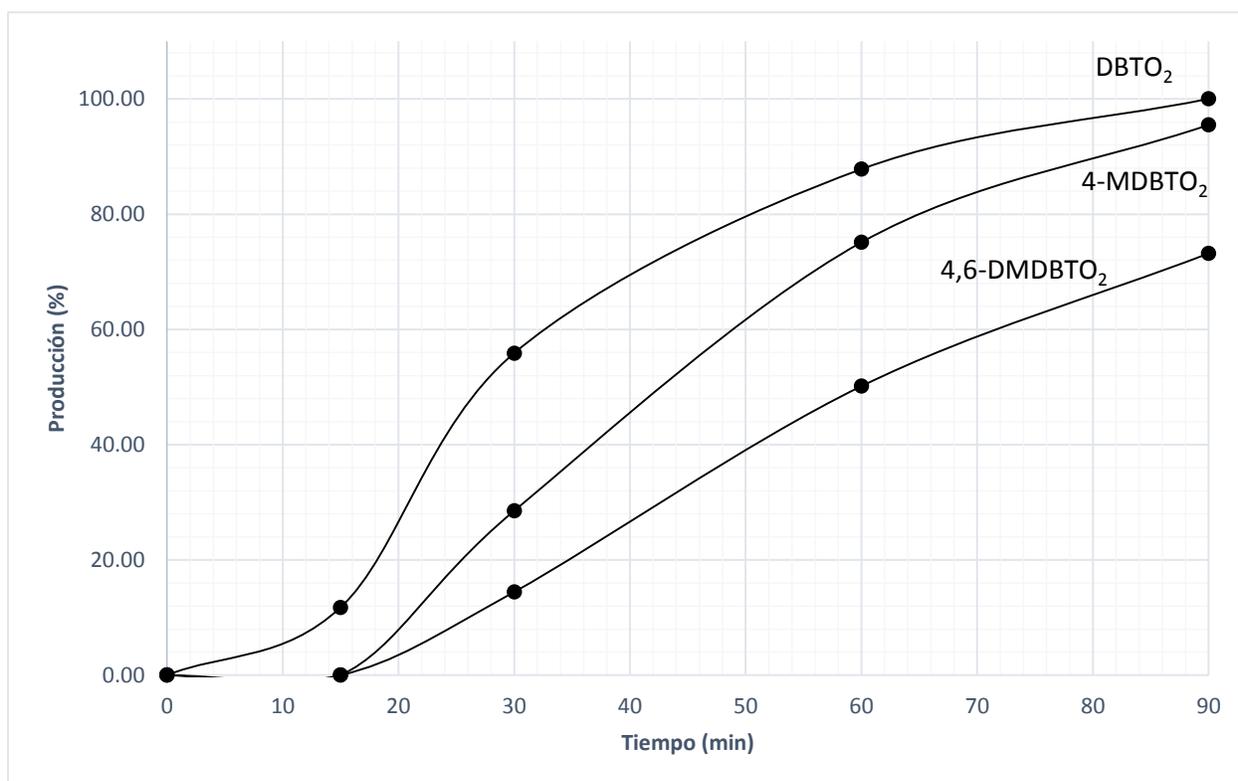


Figura 4.25. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al_2O_3 reducido en polvo.

Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados

Debido al incremento sustancial de la actividad del catalizador una vez que se redujo se decidió trabajar con el catalizador reducido en polvo. Sin embargo la operación del reactor continuo con el catalizador en polvo resulta complicada por lo que solo se trituró parcialmente el catalizador con el objetivo de minimizar los problemas de transferencia de masa interna.

Ya que el catalizador para el proceso continuo se utilizó en su última etapa (WV/Al₂O₅), es decir con fase activa de trióxido de tungsteno y pentóxido de vanadio solo se presenta la gráfica de relación de O/S (Figura 4.26) para las últimas 2 pruebas en donde se trabajó con el catalizador en polvo tanto oxidado como reducido.

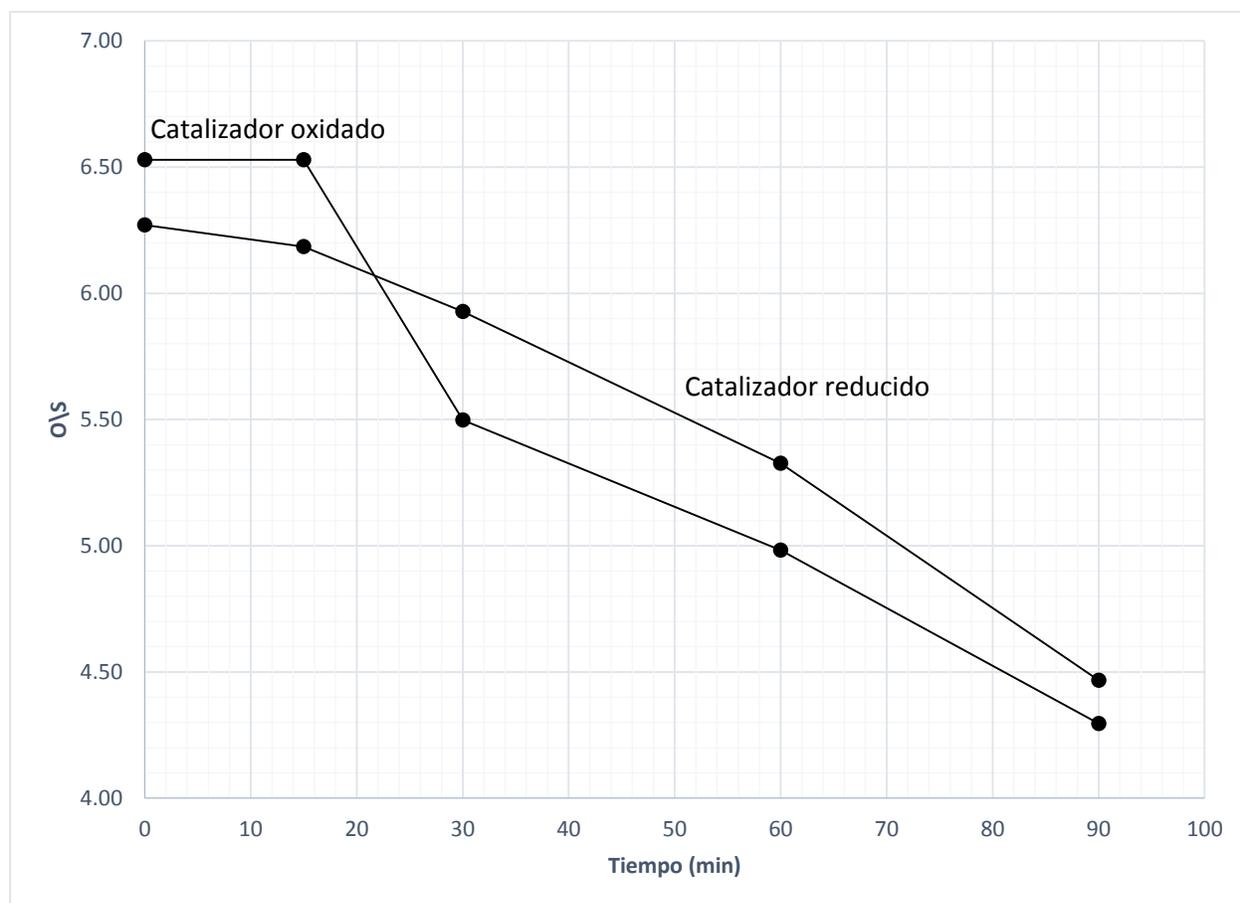


Figura 4.26. Relación O/S del sistema de reacción con el catalizador WV/Al₂O₃ en polvo oxidado y reducido.

En el proceso ODS la relación de O/S es de 6. Para evitar la descomposición térmica de peróxido de hidrógeno, al tiempo de asegurarse que se mantiene la relación

de 6, se realizan adiciones sucesivas de la cantidad necesaria de agente oxidante para tratar de mantener dicha relación. En la figura 4.26 se observa que la relación para el catalizador oxidado inició en 6.5 mientras que para el catalizador oxidado inició con 6.23.

Sin embargo durante la operación con ambos catalizadores (oxidado y reducido) se cometió un error, el cual consistió en la no reposición de agente oxidante al sistema y para el tiempo final de la reacción (90 minutos) se observa (figura 4.26) una relación de 4 y 4.5 de O/S para el catalizador oxidado y el catalizador reducido respectivamente.

El error experimental no se vio reflejado en los porcentajes de conversión de DBT'S y producción de sulfonas. Por lo tanto se concluye que el catalizador presenta su mejor rendimiento en polvo y reducido, además de no requerir una relación O/S de 6, sino que puede trabajar con una menor concentración de H_2O_2 .

4.2.2 Reactor continuo.

En esta etapa del proyecto de investigación se efectuaron pruebas modificando variables de proceso para la determinación de las condiciones de operación que más favorables para el sistema ODS en un proceso continuo. A continuación se presentan los resultados de cada una de las variables de proceso.

4.2.2.1 Catalizador.

Se realizaron pruebas de actividad con dos formulaciones catalíticas diferentes con el propósito de determinar cuál de las dos presentaba un buen desempeño para la determinación de las condiciones de temperatura, flujo, concentración de agente oxidante y cantidad de catalizador que más favorezcan al proceso.

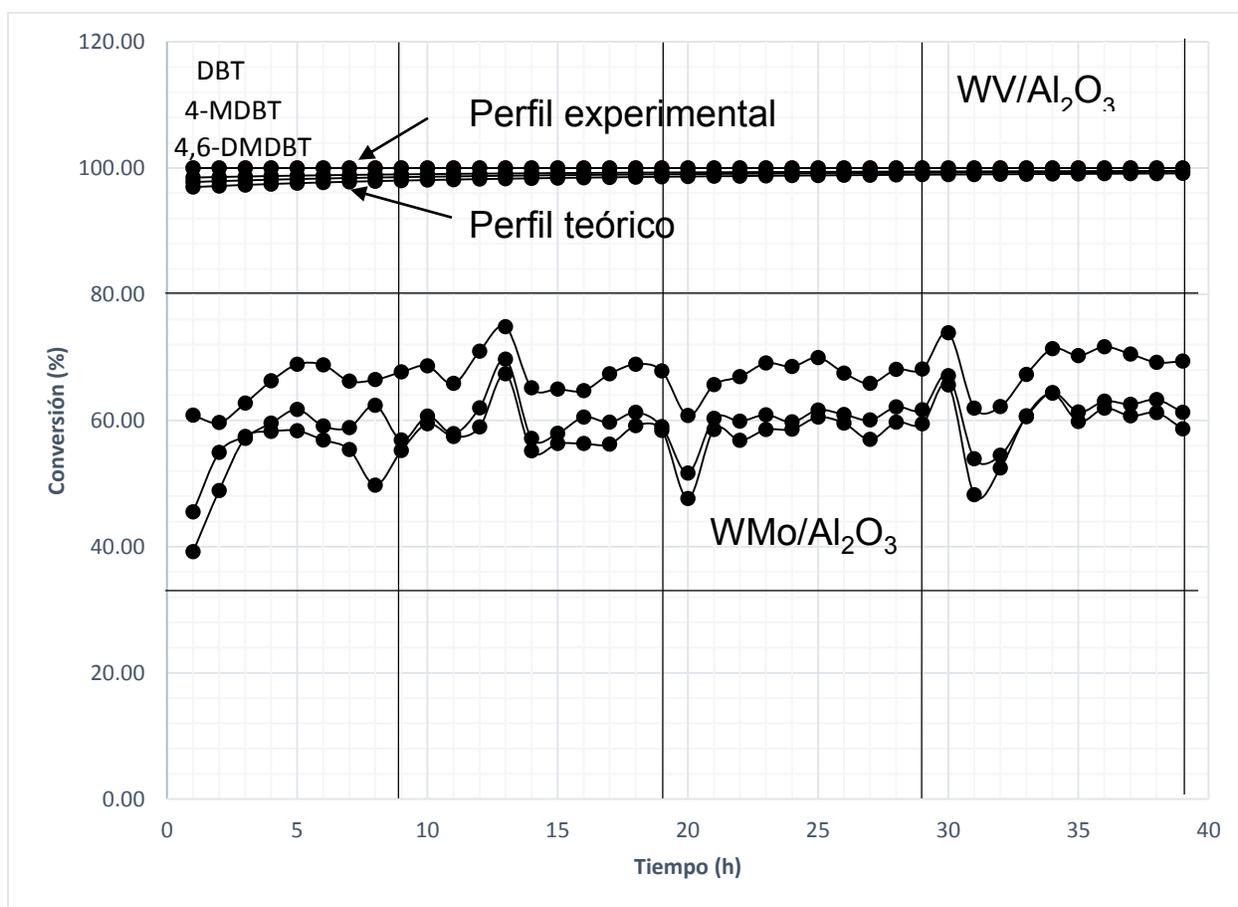
Se calcularon las constantes cinéticas de pseudo primer orden (Apéndice II) para el catalizador WV/Al_2O_3 en un reactor por lotes. Posteriormente se introdujeron las constantes en la ecuación de diseño de un reactor continuo para obtener el perfil teórico

Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados

de conversión en función del tiempo. El valor de las constantes cinéticas de los DBT'S se reporta en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 constantes cinéticas de pseudo primer orden para los DBT'S.

K_{DBT} (min^{-1})	$K_{4\text{-MDBT}}$ (min^{-1})	$K_{4,6\text{-DMDBT}}$ (min^{-1})
0.0495	0.0243	0.0039

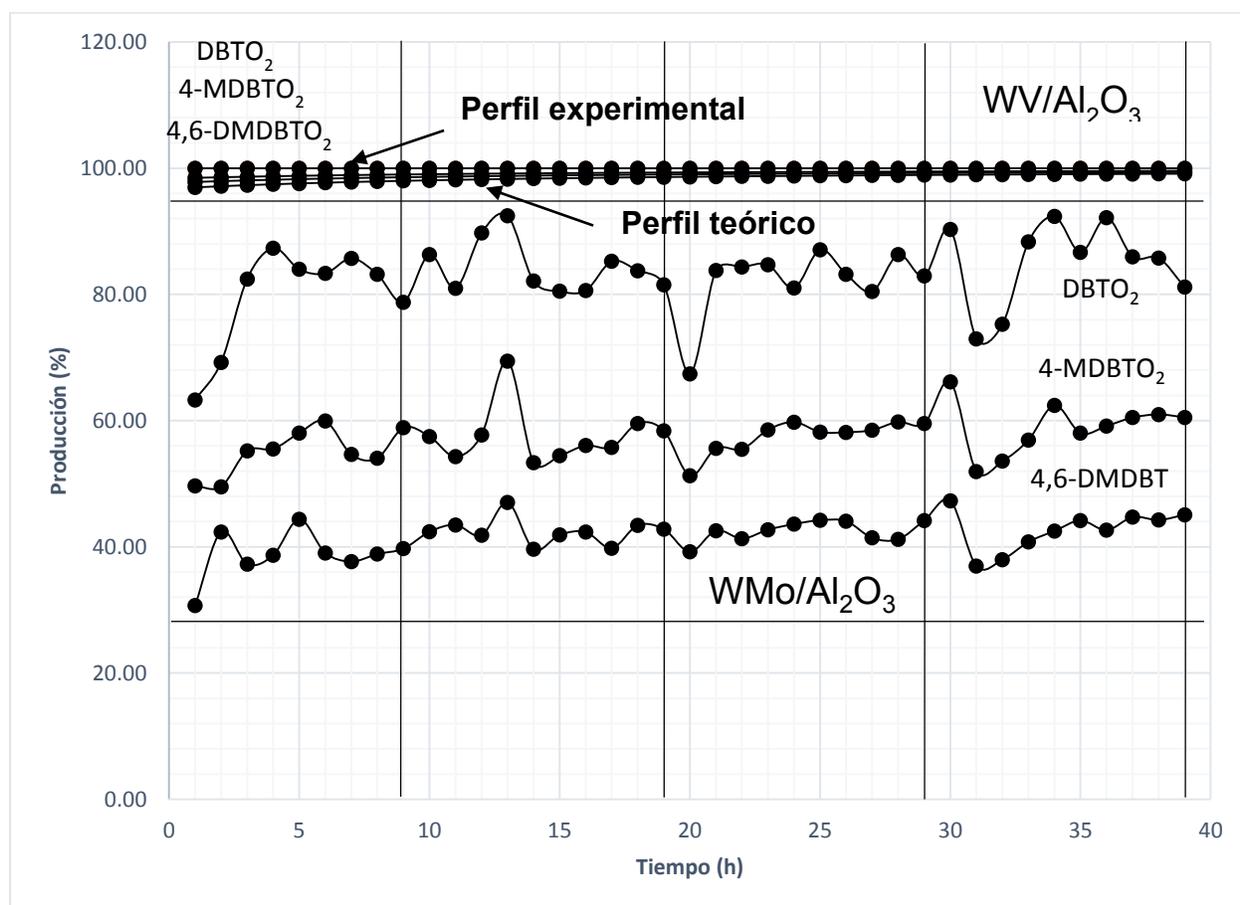


4.27. Conversión de DBT'S para los catalizadores WMo/Al_2O_3 y WV/Al_2O_3 reducido.

Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados

En las figuras 4.27 y 4.28 se muestran los perfiles teóricos y experimentales de conversión de DBT'S y de producción de sulfonas, para 39 horas de operación con los catalizadores $W\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Y $W\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Como se registra en las gráficas (figuras 4.27 y 4.28), el rendimiento del catalizador $W\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentó resultados altamente satisfactorios al observarse conversiones de DBT'S y producción de sulfonas del 100%, durante las 39 horas de operación continua. En los perfiles de conversión de DBT'S y producción de sulfonas teóricos y experimentales no se aprecian variaciones importantes.

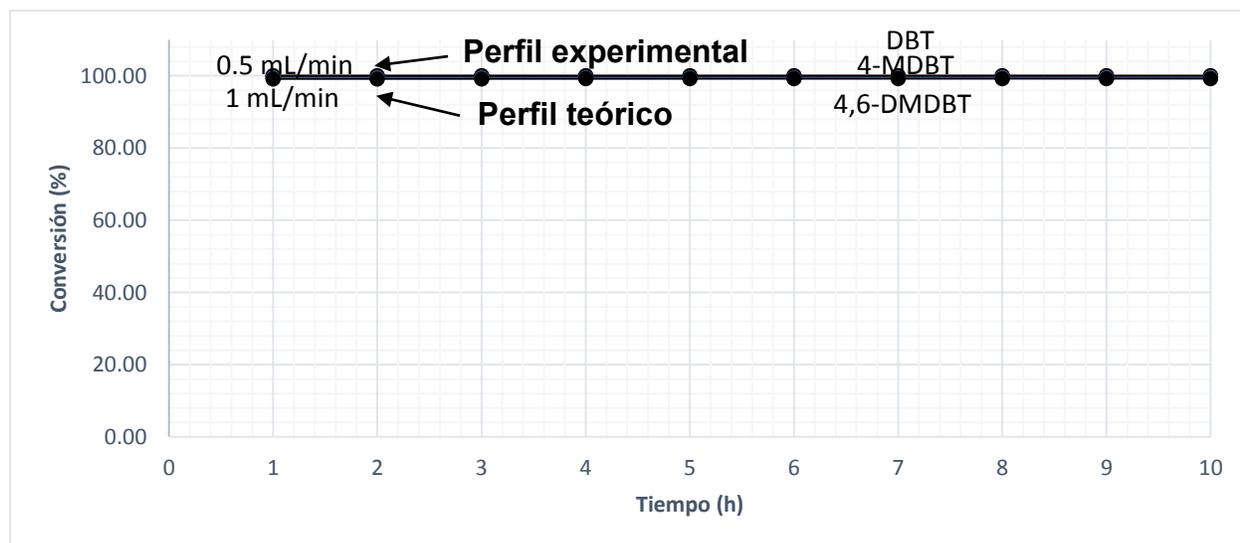


4.28. Producción de sulfonas para los catalizadores $W\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reducido y $W\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

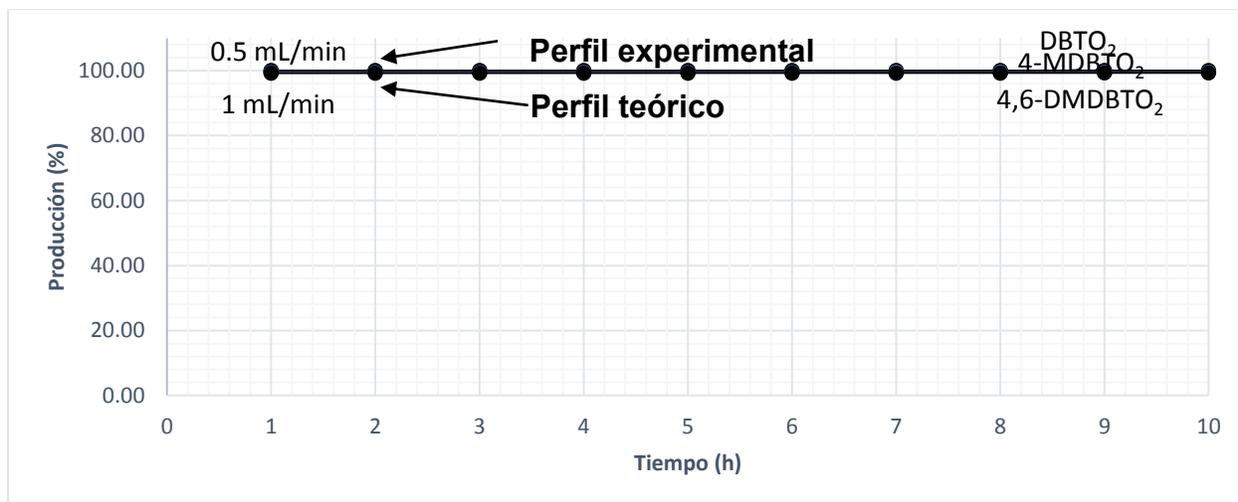
El catalizador que presentó mejor desempeño en términos de la conversión de DBT'S y producción de sulfonas fue el catalizador cuya fase activa era de trióxido de tungsteno (WO_3) y pentóxido de vanadio (V_2O_5).

4.2.2.2 Flujo de operación (dos fases).

En los gráficos 4.29 y 4.30 se muestran los perfiles teóricos y experimentales de conversión de DBT'S y producción de sulfonas respectivamente, en función del tiempo (10h de operación), observados para dos flujos de alimentación de mezcla reactiva de trabajo (0.5mL/min y 1mL/min). En los mismos gráficos se interpreta que la conversión de DBT'S y producción de sulfonas, al modificar los flujos de trabajo mantuvieron un valor constante del 100%. Por lo tanto se definió un flujo de 0.5 mL/min por no tenerse diferencias significativas y para minimizar el consumo de reactivos.



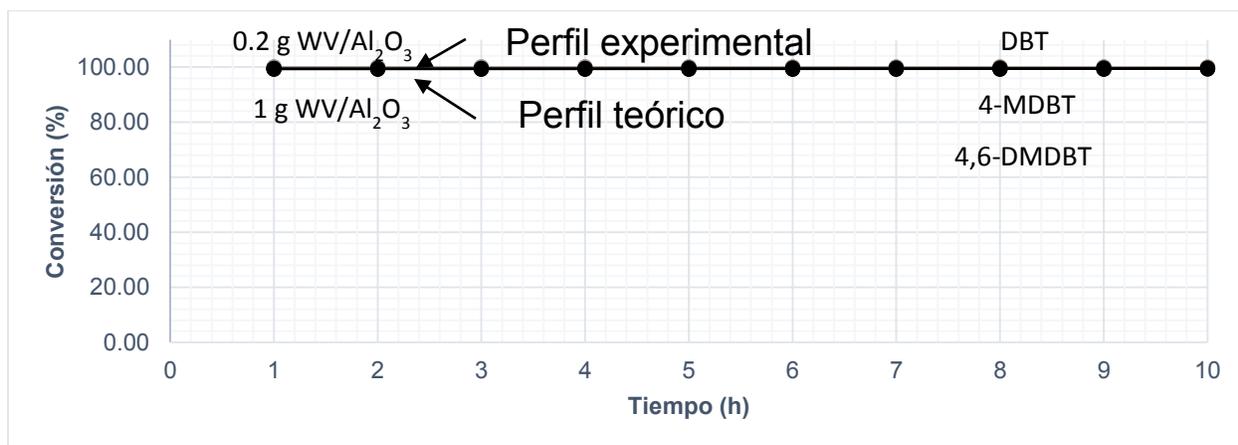
4.29. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al₂O₃ reducido para dos flujos de alimentación (0.5mL/min y 1mL/min).



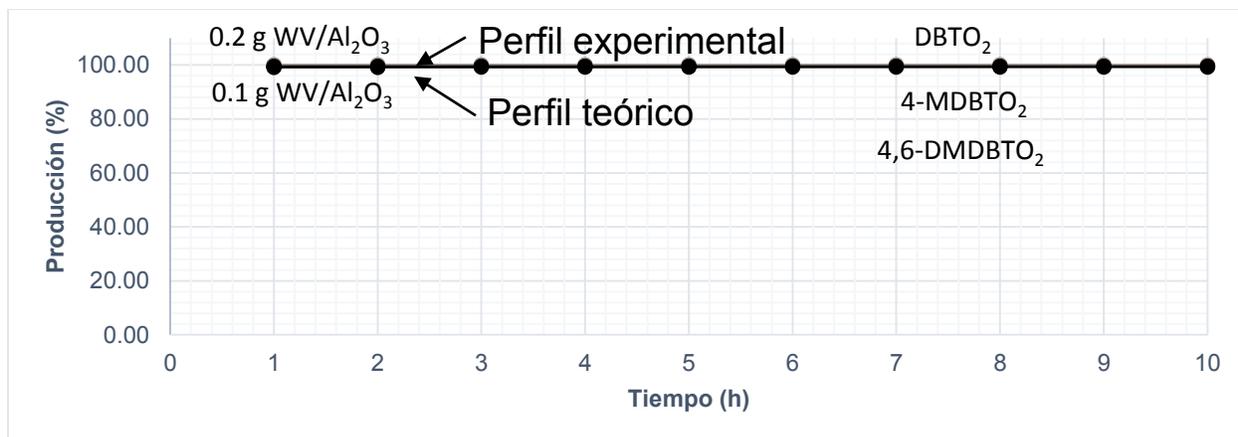
4.30. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al₂O₃ para dos flujos de alimentación (0.5 mL/min y 1 mL/min).

4.2.2.3 Cantidad de catalizador (2 fases).

Los resultados que se establecieron posterior a la operación del sistema con dos cantidades diferentes de catalizador (0.2g y 1g) demostraron que el perfil de conversión de DBT'S y producción de sulfonas, en ambos casos fue el mismo (figura 4.31). En tal condición se estableció que la cantidad de trabajo sería de 0.2 g. No se presentaron diferencias significativas entre los perfiles teóricos y experimentales de conversión de DBT'S y producción de sulfonas.



4.31. Conversión de DBT'S para 0.2 y 1 g de catalizador WV/Al₂O₃ reducido.



4.32. Producción de sulfonas para 0.2 y 1 g de catalizador WV/Al₂O₃ reducido.

4.2.2.4 Temperatura del proceso (dos fases).

Los resultados que se establecieron posterior a la operación del sistema con tres diferentes temperaturas ($T_1 = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_3 = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) demostraron que el perfil de conversión de DBT'S y producción de sulfonas (figuras 4.34 y 4.35). Se presentó el rendimiento más bajo a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al aumentar la temperatura a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y posteriormente a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observó un incremento en el porcentaje conversión de DBT'S y producción de sulfonas del 100%. Con base en estos resultados se corrobora la dependencia que existe entre el catalizador y la temperatura de operación, la cual es proporcional, sin embargo para las moléculas de DBT y de 4-MDBT, el porcentaje de conversión es aceptable a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. En lo que respecta al 4,6-DMDBT se observaron conversiones de menos del 60% para esta misma temperatura debido a que además del efecto negativo que tiene el disminuir la temperatura del sistema, los sustituyentes metilos disminuyen la reactividad de la molécula.

Con el propósito de corroborar la existencia de problemas de difusión de masa interna, se calculó la energía de activación. En la figura 4.33 se muestra el gráfico de ajuste para el cálculo de la energía de activación.

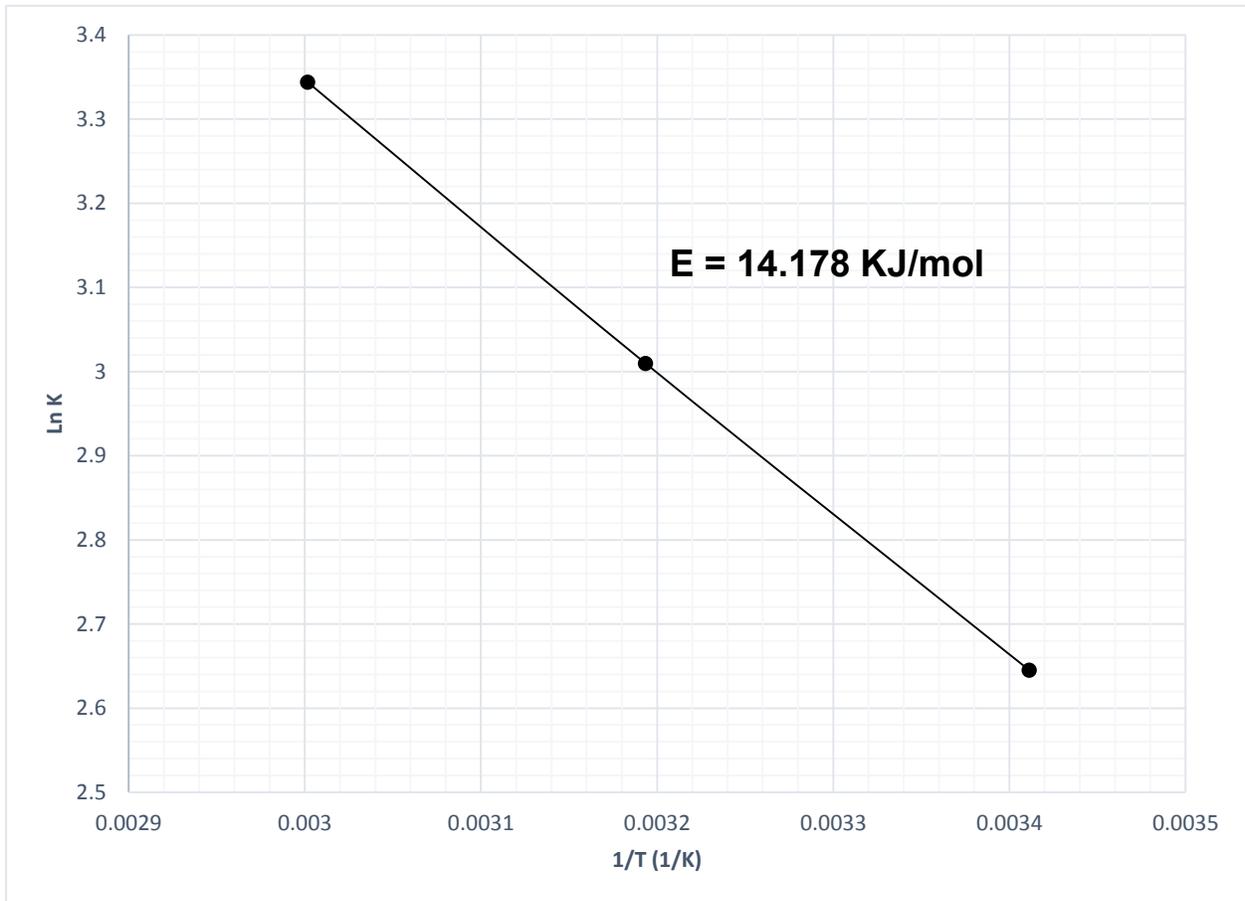


Figura 4.33. Energía de activación.

Mediante el ajuste lineal se obtuvo un valor de energía de activación de 14.17kJ/mol con un coeficiente de correlación de 0.99. Con base en el comportamiento del conjunto de datos experimentales no se observa que el proceso se vea afectado por problemas de difusión interna.

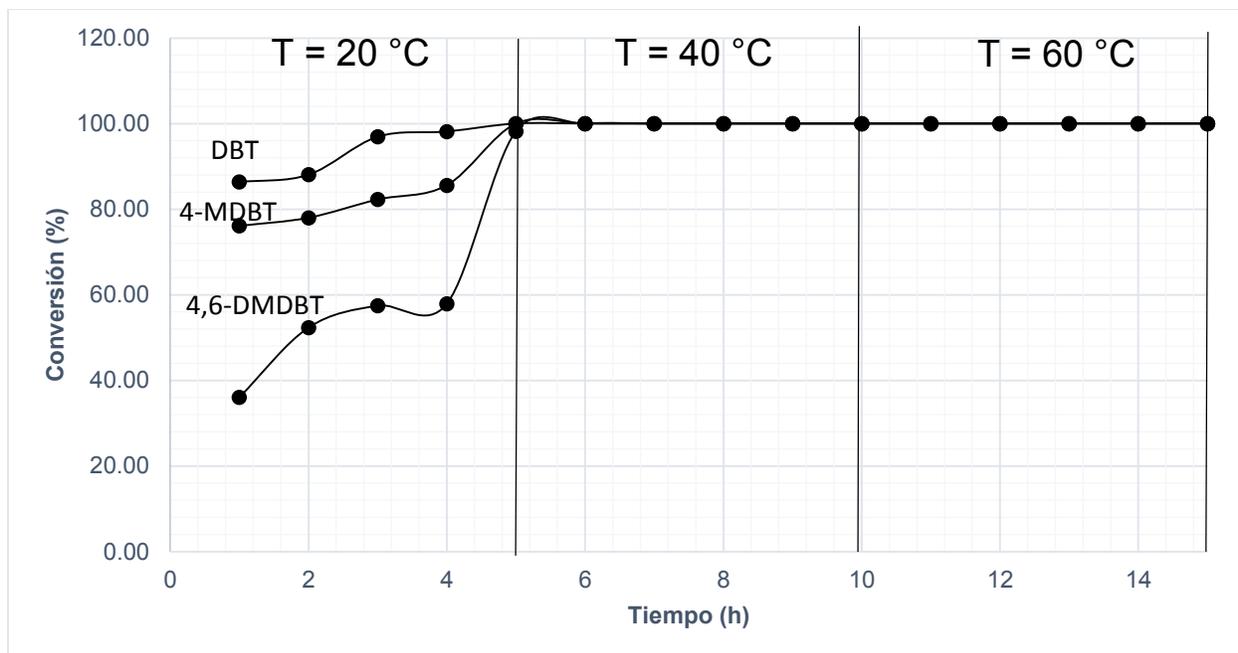


Figura 4.34. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al₂O₃ reducido a 20°C, 40 °C y 60 °C.

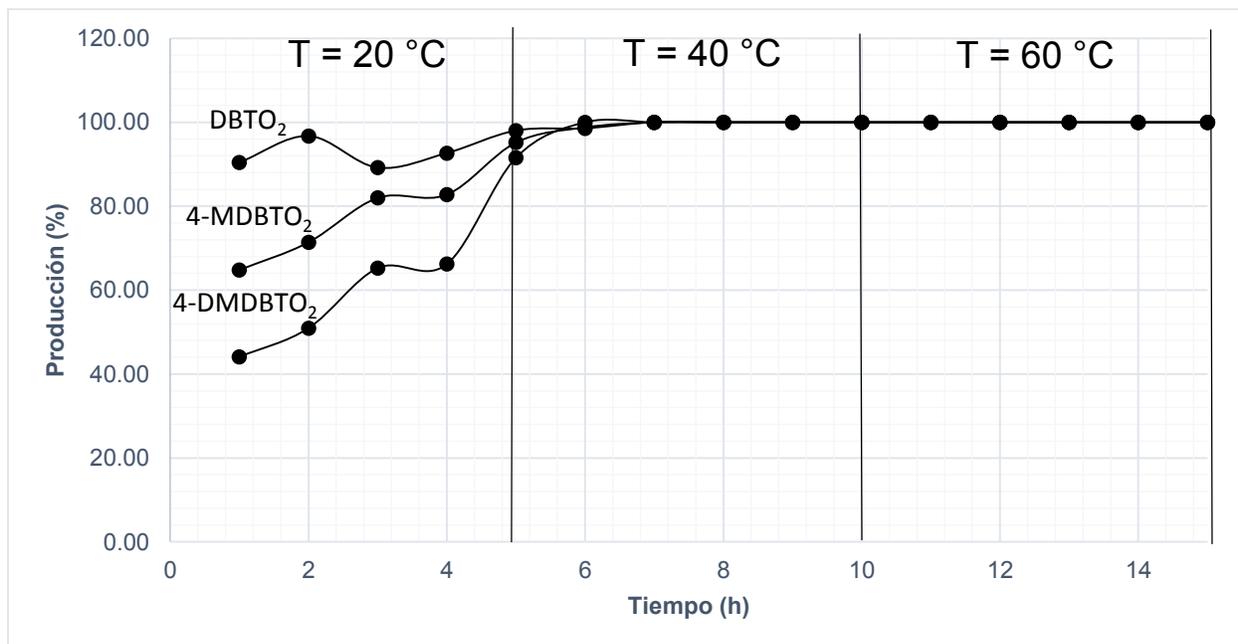


Figura 4.35. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al₂O₃ reducido a 20 °C, 40 °C y 60 °C.

4.2.2.5 Cantidad de sustancia de peróxido de hidrógeno suministrado al sistema (dos fases).

Para determinar el efecto de la cantidad de sustancia de peróxido de hidrógeno suministrada al sistema, primero se inyectó en la alimentación del reactor 0.5 ml del agente oxidante ($n_{H_2O_2} = 0.004897059$ mol) para mantener una relación de O/S = 6 y se observó que los porcentajes de conversión de DBT'S y de producción de sulfonas mantuvieron un valor del 100%.

En otra prueba continua se suministraron al sistema 0.16 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y los resultados obtenidos para tal condición registraron una disminución en la conversión de DBT'S y consecuentemente en la producción de sulfonas (Figuras 36 y 37). Por lo tanto se estableció que para obtener el máximo rendimiento del catalizador es preferible suministrar al sistema una cantidad de agente oxidante de 0.5ml, es decir mantener una relación O/S de 6.

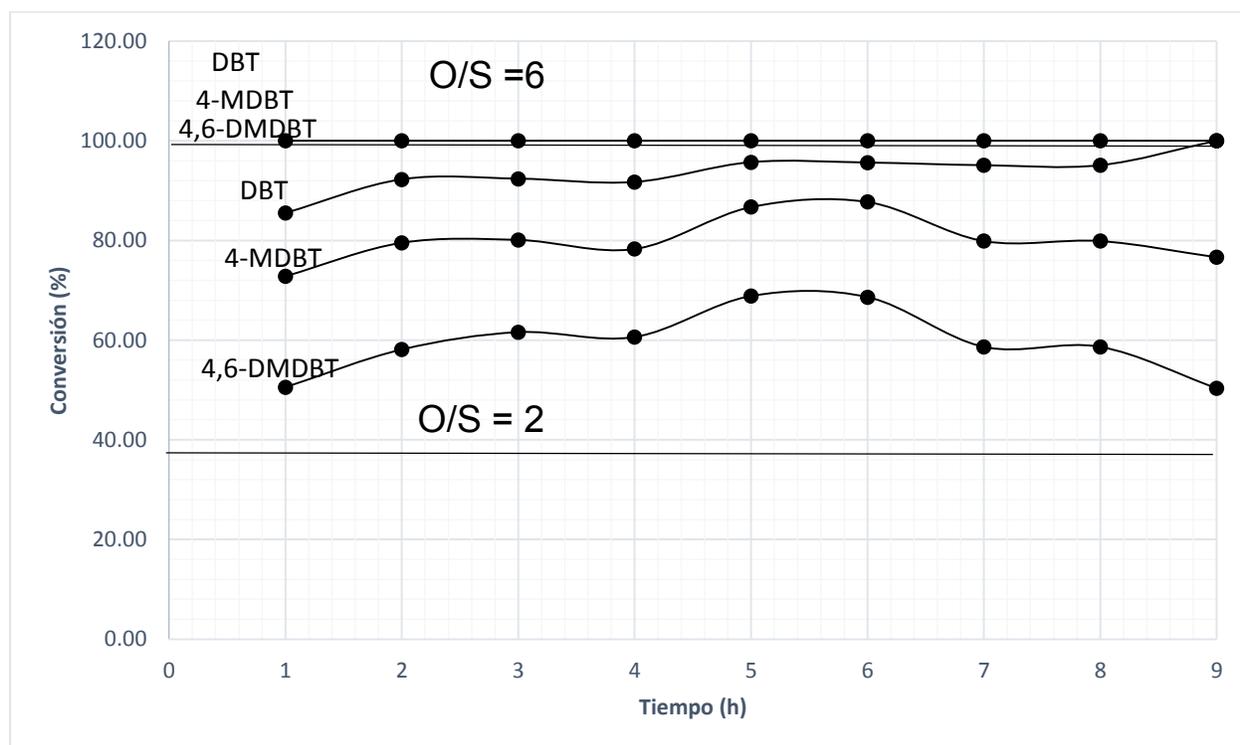


Figura 4.36. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al_2O_3 reducido para O/S = 6 y O/S = 2

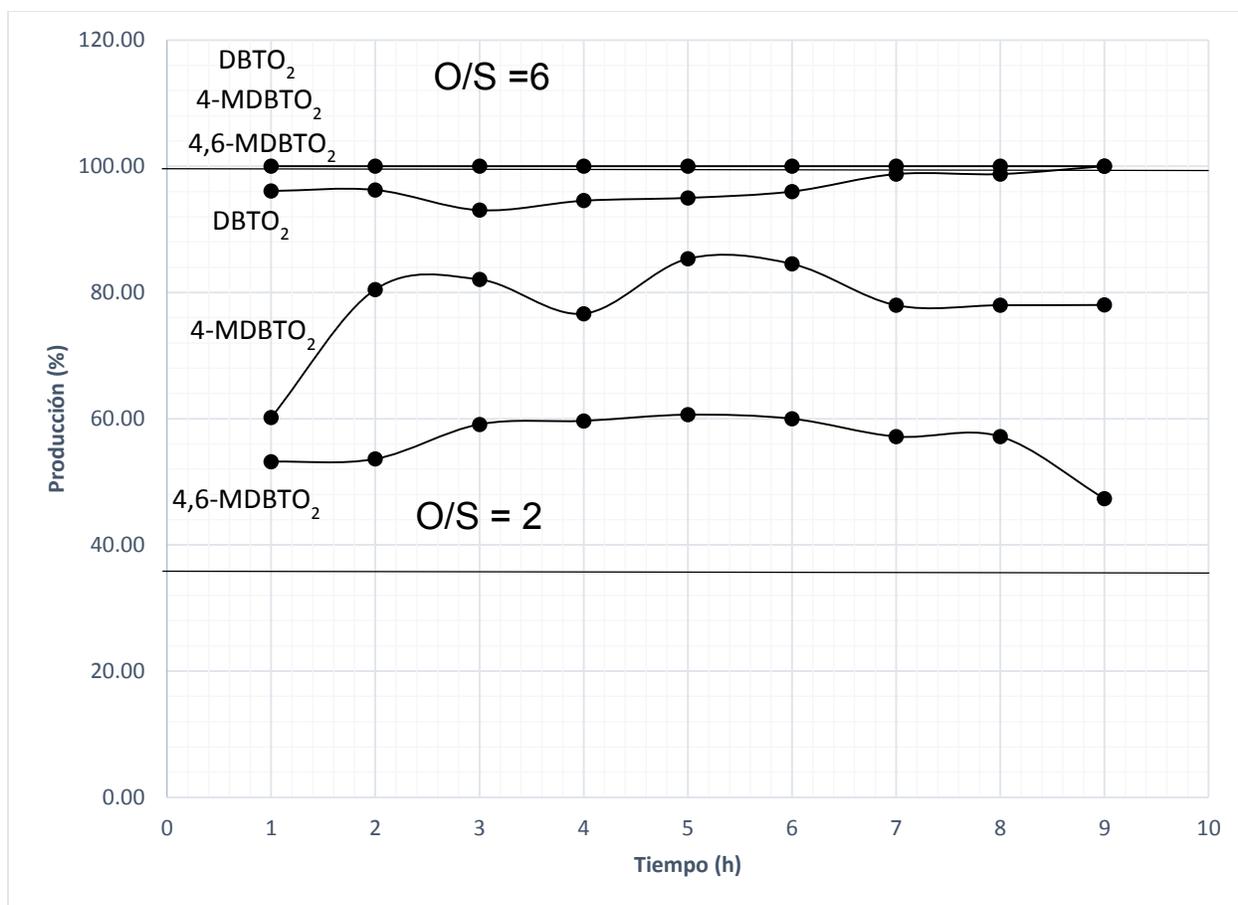


Figura 4.37. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al_2O_3 en polvo para $O/S = 6$ y $O/S = 2$

4.2.2.6 Prueba a tres fases.

Aprovechando el alto desempeño del catalizador, se tomó la decisión de operar el reactor para un sistema de tres fases y evaluar así su comportamiento en presencia de problemas adicionales de transferencia de masa debidos a la extracción de DBTs entre las 2 fases insolubles. Los resultados registrados presentan un comportamiento satisfactorio en términos de conversión de DBT'S, producción de sulfonas. Para cada uno de estos parámetros se observó un porcentaje del 100% por lo que los problemas de transferencia no influyeron en el rendimiento catalítico del proceso. Esta prueba se realizó a 60 °C, con un flujo de alimentación de 0.5mL/min, con una relación de O/S de 6 y con 1 g de catalizador. En las figuras 4.38 y 4.39 se muestran los perfiles de conversión de DBT'S y producción de sulfonas.

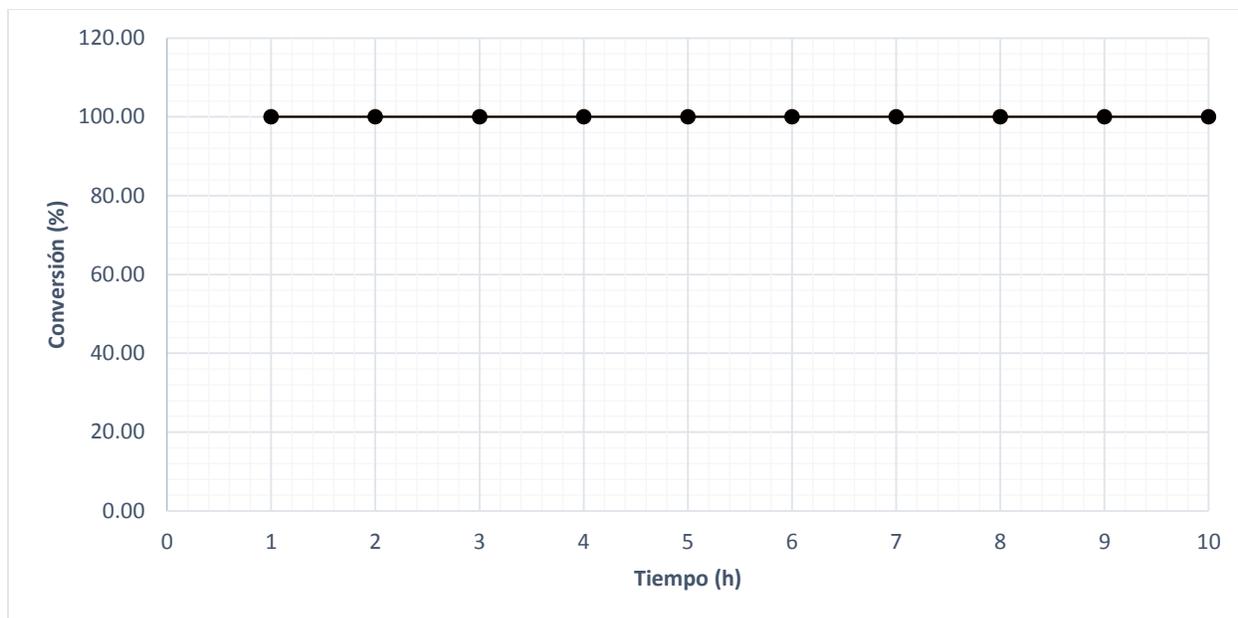


Figura 4.38. Conversión de DBT'S con catalizador WV/Al₂O₃ reducido para una prueba a tres fases.

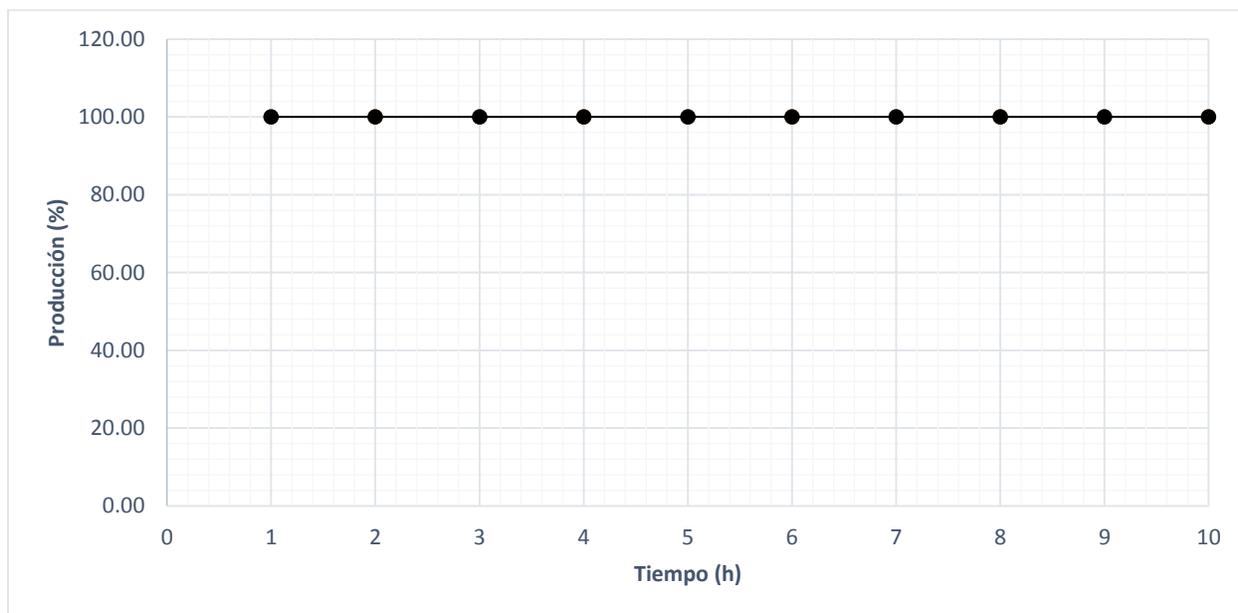


Figura 4.39. Producción de sulfonas con catalizador WV/Al₂O₃ para una prueba a tres fases.

Conclusiones

Con base en el porcentaje de conversión de DBT'S y producción de sulfonas, los cuales registraron un valor del 100% en proceso por lotes y proceso continuo, se establecieron las variables de operación favorables para el proceso continuo, las cuales se refieren a continuación:

Catalizador.

Al comparar el rendimiento catalítico de las formulaciones $W\text{MoAl}_2\text{O}_3$ y $W\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y de acuerdo a los resultados de conversión de compuestos organoazufrados (DBT'S), se determinó utilizar el catalizador con fase activa de trióxido de tungsteno y pentóxido de vanadio. Al tener un mayor contenido de tungsteno en el catalizador $W\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con respecto al catalizador $W\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el primer catalizador presenta un mejor desempeño en términos de la conversión de DBT'S y producción de sulfonas.

Experimentalmente se observó que al impregnar la cantidad necesaria de MTA para asegurar un contenido teórico del 20% de tungsteno, la actividad catalítica se incrementó, debido a un aumento de la fase activa. Posteriormente al incorporar vanadio al catalizador se observó un incremento marginal en el porcentaje de conversión de los DBT'S por lo tanto se concluye que el desempeño del catalizador está determinado por el contenido de tungsteno. Por otra parte la influencia del vanadio fue sustancialmente menor.

Cantidad de catalizador.

Al trabajar con dos diferentes cantidades de catalizador, experimentalmente se observó que para 0.2 g la actividad se mantuvo constante con respecto a la reportada para 1g del mismo. Por lo que en la búsqueda de reducir los requerimientos de materia se estableció la cantidad de 0.2 g para la operación continúa. Debido a que es un catalizador muy activo se requieren pequeñas cantidades para obtener conversiones de DBT'S del 100%

Conclusiones

Flujo de alimentación.

Con el propósito de continuar con el análisis del rendimiento del catalizador, se duplicó el flujo de operación a 1 mL/min lo que implica una reducción del tiempo de residencia. El comportamiento observado en términos de conversiones y producciones registrados permaneció constante. Por lo tanto se decidió establecer un flujo de 0.5 mL/min con el objetivo de minimizar la cantidad de reactivos.

Al duplicar el flujo de alimentación del sistema, se reduce el tiempo de residencia de los DBT'S en el interior del reactor, por lo tanto se esperaba que al disminuir el tiempo de reacción, el porcentaje de conversión disminuyera, lo cual no sucedió. Por lo tanto se concluye que debido a que la cantidad de catalizador es grande ($W/F=0.4\text{gmin/mL}$) y además de presentar alta actividad no se observaron cambios en el porcentaje de conversión de DBT'S al duplicar el flujo de alimentación.

Temperatura: 40°C.

Al operar el reactor continuo a 60 °C y a 40 °C no se observó cambio alguno en los porcentajes de conversión de DBT'S y de producción de sulfonas. Sin embargo al disminuir la temperatura de operación a 20 °C se observó una disminución en la conversión de DBT'S y producción de sulfonas.

El efecto de la temperatura de operación en el sistema nos indica que el porcentaje de conversión de DBT'S disminuye notablemente para temperaturas menores a 40°C, sin embargo el porcentaje de conversión de DBT'S obtenido para a una temperatura de operación de 20 °C es mayor al 50%, lo cual nos permite trabajar en diferentes intervalos de temperatura.

Relación O/S.

Se buscaba analizar el desempeño del catalizador utilizando la cantidad necesaria de H_2O_2 para tener una relación O/S de 2. Al disminuir el contenido de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en el sistema continuo, el porcentaje de conversión de DBT'S disminuyó, debido a que parte del peróxido suministrado al sistema se descompone térmicamente por lo que es necesario tener un exceso de dicho reactivo (O/S = 6).

REFERENCIAS

Absi-Halabi M., A. Stanislaus y D.L. Trimm (1991). Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis*, 72, 193-2015.

Álvarez Amparán, M. A. (2012). Desulfuración Oxidativa de Benzotiofenos con Hidroperóxido de Cumeno. Tesis de Maestría en Ingeniería Química: Catálisis e Ingeniería de Reactores. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Álvarez Amparán, M. A. y L. Cedeño Caero (2012). Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con $VO_x/ZrO_2-Al_2O_3$. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11(3), 431-438.

Becerra-Hernández, J. S., H. Gómez-Bernal, J. F. Navarro-Amador y L. Cedeño-Caero (2006). Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofenicos con catalizadores soportados de V_2O_5 . *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3) 301-310.

Cedeño Caero, L. (2013). Catalizadores para desulfuración de combustibles. Cedeño Caero, L., y Hernández Pichardo, M. L. (Eds.), *Aplicaciones Selectas de Catálisis* (pp. 51-81). Saarbrücken, Saarland: Editorial Académica Española.

Cedeño Caero L., L., H. Gomez Bernal, A. Fraustro Cuevas, H. D. Guerra Gómez y R. Cuevas García (2008). Oxidative desulfurization of synthetic diésel using supported catalysts: Part III. Support effect on vanadium-based. *Catalysis Today*, 133-135, 244-245.

EPA United States Environmental Protection Agency (2015). Sulfur dioxide. <<http://www.epa.gov/air/sulfurdioxide/>> Acceso 6 de mayo del 2015.

Gomez Bernal, H., y L. Cedeño Caero, L. (2005). Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3, A28.

Referencias

Gomez Bernal H. y L. Cedeño Caero (2006). Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos del diésel fuel. *Catalysis Today*, 148, 42-48.

Holgate, S., J. Samet, H. Koren y R. Maynard (1999). *Air Pollution and Health*. Academia Press, London, UK.

Ismagilov, Z., Yashnik, S., Kerzhentsev, M., Hajji, A. A., y Koseoglu, O. R. (2011). Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 53, 199-255.

Navarro Amador, J. F., H. Gómez Bernal y L. Cedeño Caero (2006). Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diésel y turbosina, con catalizadores V_2O_5 soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3), 293-300.

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

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

PEMEX, Petróleos Mexicanos (2015). Clasificación del Petróleo o crudo. <http://www.pemex.com/productos/petróleo_crudo> Acceso 6 de mayo del 2015.

SEMARNAT, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2006). Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles. Reducción de azufre en gasolinas y diésel.

SENER, Secretaría de Energía (2014). Prospectiva de petrolíferos 2014-2028.

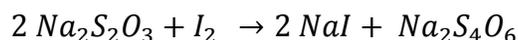
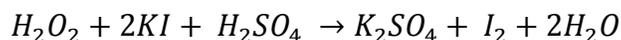
SIMAT, Sistema de Monitoreo Atmosférico (2011). Dióxido de azufre, SO_2 . <http://www.calidadaire.df.gob.mx> Acceso 6 de mayo del 2015.

Apéndice I

Yodometría

En el desarrollo de las pruebas de actividad tanto en procesos continuos como en procesos intermitentes, es fundamental realizar un constante monitoreo de la cantidad de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) presente en el sistema reaccionante. Una de las técnicas analíticas que actualmente se ejecutan debido a su grado de confiabilidad es la yodometría.

La técnica consiste en promover una reacción química entre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y una solución de yoduro de potasio en medio ácido. Como producto de la reacción se detiene yodo, el cuál es titulado utilizando una solución de tiosulfato de sodio. El conjunto de reacciones químicas que se llevan a cabo durante el desarrollo de la técnica son las siguientes:



Sustancias requeridas para la técnica de yodometría.

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1:20. Se prepara mediante la disolución de 50 mL de H_2SO_4 en 1 L de agua destilada.
- Yoduro de potasio (KI) 0.24 M. Se prepara diluyendo 4 g de KI en 100 mL de agua destilada.
- Molibdato de amonio (20%). Se prepara disolviendo 20 g de molibdato de amonio en 100 mL de agua destilada.
- Almidón. Se prepara mediante la disolución de 0.1 g de almidón comercial en 50 mL de agua destilada a temperatura de ebullición. Posteriormente se deja reposar la solución hasta que alcance la temperatura ambiente.

Apéndices

- Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.0013M. Se disuelven 952.4 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en 1L de agua destilada hervida. Se adiciona 0.1 g de Na_2CO_3 anhidro. Es necesario almacenar la disolución en un frasco ámbar para evitar su descomposición como consecuencia de un contacto directo con la luz.

Metodología experimental para la realización de la técnica de yodometría.

- 1) Agregar 20 mL de una solución ácida de H_2SO_4 en un matraz Erlenmeyer.
- 2) Añadir 2.5mL de la solución de yoduro de potasio (KI).
- 3) Adicionar una alícuota de 0.5mL proveniente de la toma de muestra del reactor de trabajo.
- 4) Agregar de 3 – 5 gotas de molibdato de amonio.
- 5) Titular con una solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) hasta que se presente un cambio en la coloración en la mezcla (amarillo pálido). Posteriormente se adicionan aproximadamente 10 gotas de almidón y se procede con la titulación hasta obtener una coloración transparente de la mezcla.

Apéndice II

Cálculo de las constantes cinéticas de DBT, 4-MDBT Y 4,6-DMDBT.

Para la determinación de las constantes cinéticas de los compuestos dibenzotiofénicos se ajustó el modelo de rapidez de reacción a una cinética de pseudo primer orden, debido a que se tiene un exceso de agente oxidante en el sistema. A continuación se describe la metodología de cálculo de las constantes:

- 1) Ecuación de rapidez de reacción.

$$r = \frac{dC_A}{dt} = kC_A^n C_B^n$$

- 2) Suponiendo una cinética de pseudo primer orden.

$$r = \frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

- 3) Reordenando la ecuación.

$$\frac{dC_A}{C_A} = kdt$$

- 4) Integrando ambos lados de la ecuación.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_f}\right) = kt$$

La ecuación anterior se ajusta a una ecuación de línea recta donde k corresponde a la pendiente. En las figuras All.1, All.2 y All.3 se presentan las gráficas de ajuste de los compuestos dibenzotiofénicos.

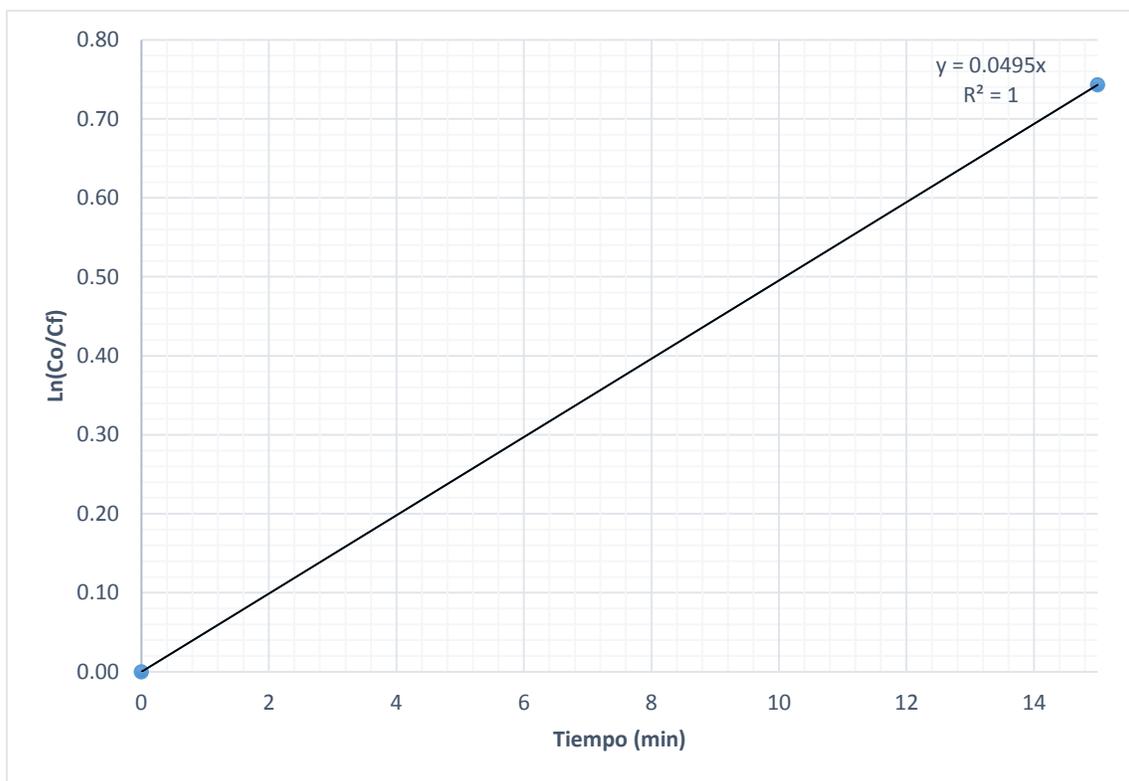


Figura All.1. Gráfica de ajuste para DBT.

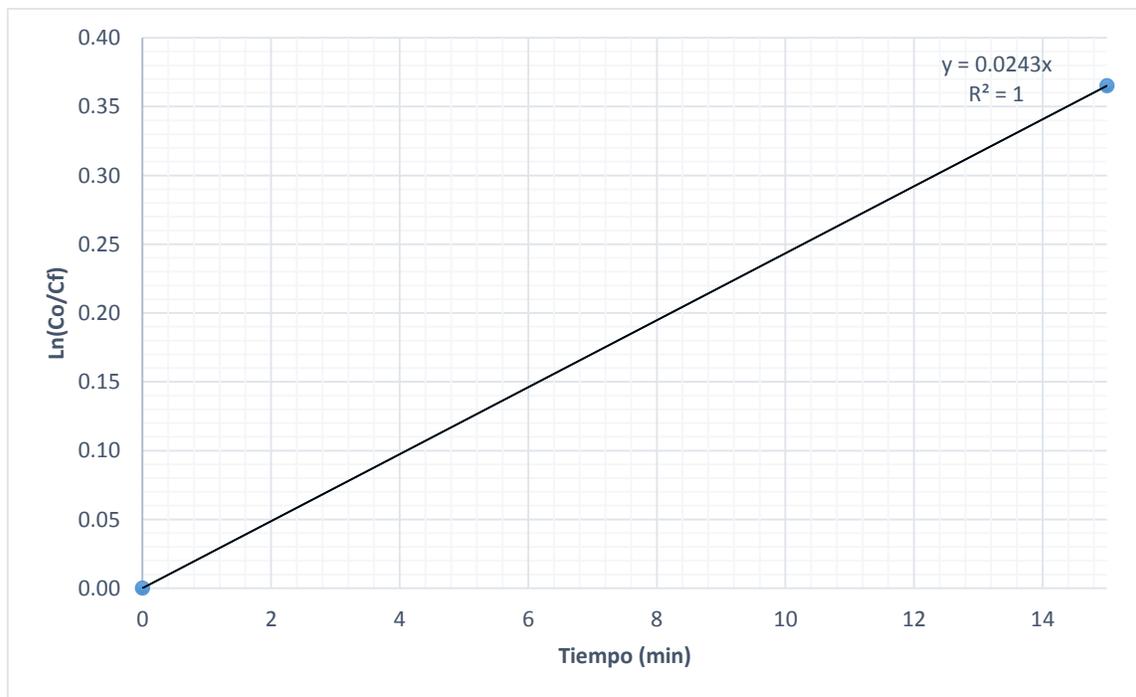


Figura All.2. Gráfica de ajuste para 4-MDBT.

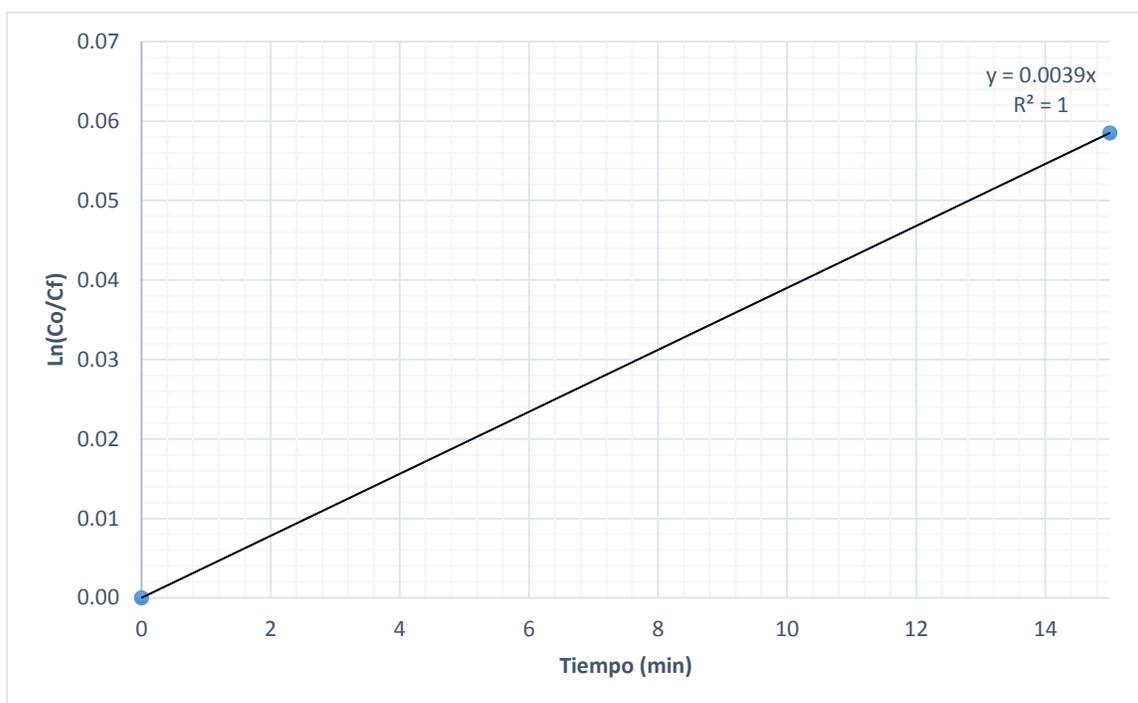


Figura AII.3. Gráfica de ajuste para 4,6-DMDBT.

En la tabla AII.1 se reportan las constantes cinéticas de pseudo primer orden para los DBT'S.

Tabla AII.1 Constantes cinéticas de pseudo primer orden para los DBT'S

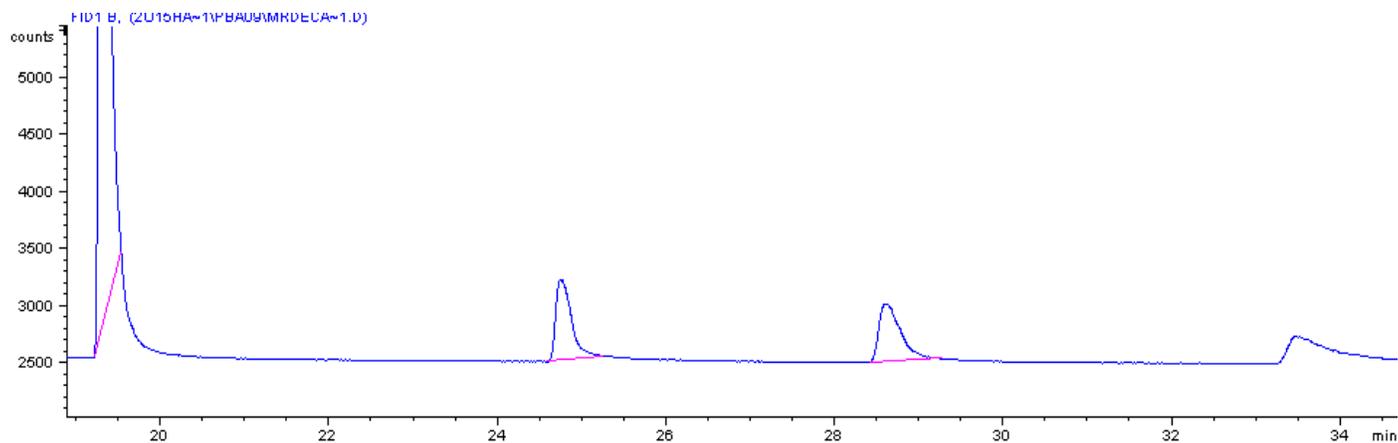
K_{DBT} (min^{-1})	$K_{4\text{-MDBT}}$ (min^{-1})	$K_{4,6\text{-DMDBT}}$ (min^{-1})
0.0495	0.0243	0.0039

Apéndice III

Cromatografía.

Con el propósito de determinar el porcentaje de conversión de DBT'S y producción de sulfonas se realizó un análisis cromatográfico para cada una de las pruebas catalíticas. Enseguida se explican de forma general el significado de los cromatogramas obtenidos.

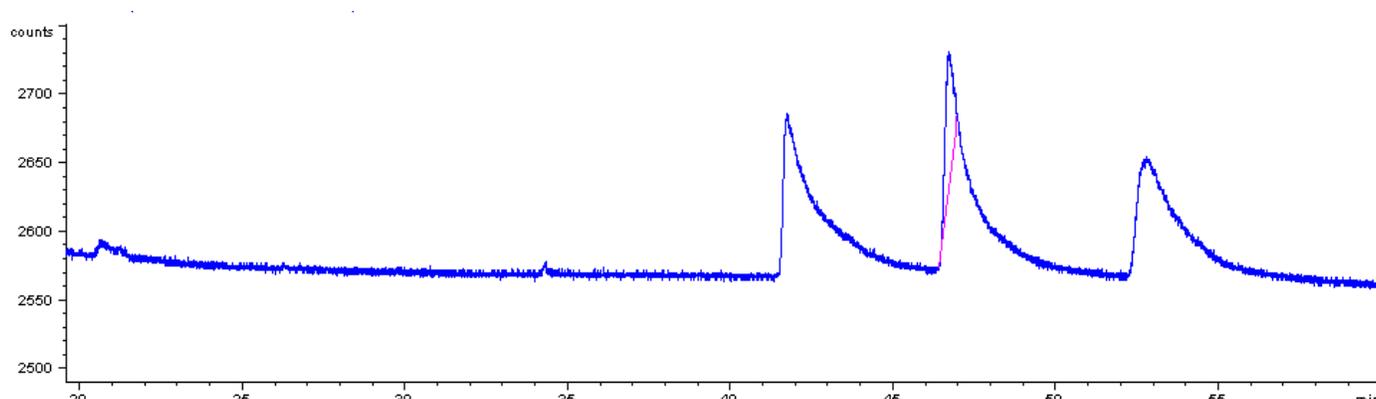
La figura AIII.1 se muestra un cromatograma de la mezcla reactiva utilizada para el proceso. En el cromatograma se observan 4 picos para diferentes tiempos de retención en la columna de gases del cromatógrafo. El primer pico corresponde al solvente de extracción (MeCN), el segundo corresponde a la molécula de DBT, el tercero al 4-MDBTy el cuarto pico representa al 4,6-DMDBT.



AIII.1. Cromatograma de la mezcla reactiva (combustible modelo).

Para monitorear el desarrollo de la reacción se toman muestras tanto en el proceso intermitente como en el proceso continuo a diferentes tiempos para observar qué porcentaje de área de los DBT'S ha disminuido y el porcentaje de sulfonas que se han producido. La figura AIII.2 corresponde a un cromatograma de una muestra tomada a la

salida del reactor continuo, en la cual se observa como han desaparecido los picos de DBT'S y se han formado los correspondientes de sulfonas.



AIII.2. Cromatograma de una muestra del proceso continuo a dos fases.

Para el proceso continuo a tres fases los DBT'S se disolvieron en decano. En la figura AIII.3 se muestra un cromatograma de la Mezcla reactiva (Decano + DBT'S).

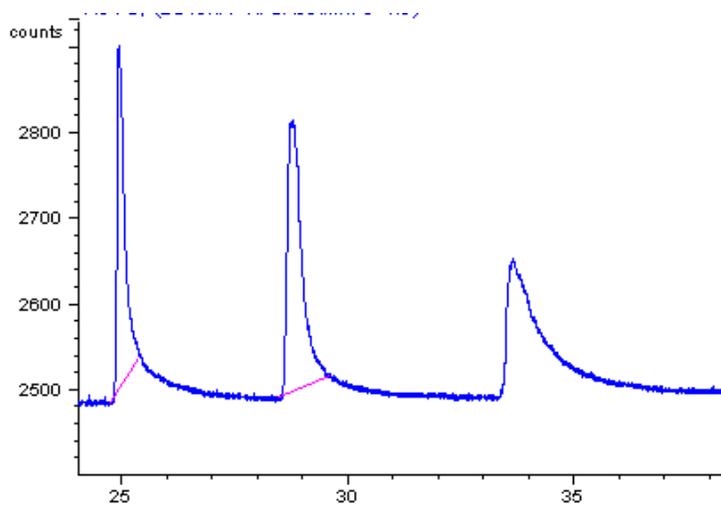


Figura AIII.3. Cromatograma de la mezcla reactiva de decano para un proceso continuo a tres fases.

Una vez que se efectúa la reacción de oxidación se toman muestras a la salida del reactor tanto de la fase de decano como de la fase acetonitrilo para determinar el porcentaje de DBT'S que se han extraído del decano al MeCN y el porcentaje de conversión de DBT'S y producción de sulfonas. En la figura AIII.4 corresponde a un

cromatograma de la fase decano posterior a una hora de operación continua, en el cual no hay señal de DBT'S, lo que quiere decir que en este experimento todos los DBT'S se extrajeron a la fase MeCN.

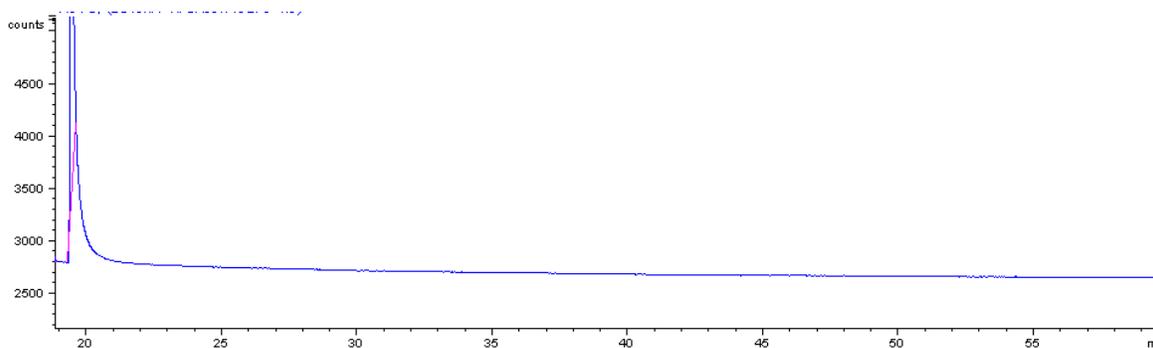


Figura AIII.4. Cromatograma de una muestra de decano para el proceso continuo a tres fases.