



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA RELACIÓN  
V-Mo EN CATALIZADORES PARA ODS**

**T E S I S**

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

**PRESENTA**

**MAURICIO LÓPEZ LUNA**



**MEXÍCO, D.F.**

**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 CEDEÑO CAERO LUIS  
**VOCAL:** PROFESOR CUEVAS GARCÍA ROGELIO  
**SECRETARIO:** PROFESORA CASTILLO VILLALÓN PERLA YOLANDA  
**1er. SUPLENTE:** PROFESOR RUIZ TREJO RODOLFO  
**2° SUPLENTE:** PROFESORA GUTIÉRREZ ALEJANDRE AIDA

**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:**

---

**Dr. Luis Cedeño Caero**

**SUSTENTANTE:**

---

**Mauricio López Luna**

# Índice

<b>Capítulo 1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 Generalidades.....</b>	<b>6</b>
2.1 Hidrodesulfuración.....	8
2.2 Adsorción Química.....	10
2.3 Adsorción Física.....	10
2.4 Precipitación.....	11
2.5 Extracción.....	12
2.6 Destilación Reactiva.....	12
2.7 Biorreducción.....	13
2.8 Alquilación.....	13
2.9 Desulfuración Oxidativa.....	14

# Índice

---

2.10 Presencia de Vanadio en Catalizadores de Molibdeno.....	19
2.11 Método de Preparación de Catalizadores.....	20
2.12 Objetivos.....	25
<b>Capítulo 3 Desarrollo Experimental.....</b>	<b>26</b>
3.1 Preparación de Catalizadores.....	26
3.2 Pruebas de Actividad.....	29
3.3 Caracterización de Catalizadores.....	34
<b>Capítulo 4 Resultados y Discusión.....</b>	<b>37</b>
4.1 Caracterización de Catalizadores por SEM y EDX.....	37
4.2 Reducción a Temperatura Programada.....	54
4.3 Pruebas de Actividad.....	60
<b>Conclusiones.....</b>	<b>70</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>72</b>

# CAPÍTULO 1

## Introducción

El petróleo es un recurso indispensable para la humanidad, gran cantidad de sus derivados permiten la manufactura de importantes insumos. Actualmente los combustibles obtenidos a partir del petróleo son la principal fuente de energía en el mundo.

El azufre presente en el crudo y por lo tanto en los combustibles obtenidos a partir de la refinación del petróleo representa un foco importante de contaminación por óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>). Este contaminante afecta al medio ambiente, a los inmuebles asociados al consumo del combustible y a las personas expuestas a las emisiones generadas. Los óxidos de azufre producidos por la combustión de combustibles que contienen compuestos azufrados son la principal fuente de contaminación del aire.

Cuando un convertidor catalítico de 3 vías (presente en la mayoría de los vehículos comerciales) entra en contacto con compuestos azufrados provenientes del combustible se presenta un fenómeno de envenenamiento en el convertidor catalítico. Esto causa que baje la actividad catalítica del convertidor: generando así que aumenten las emisiones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Este último es uno de los problemas más comunes que genera la presencia de azufre en los combustibles, además de otros como causar la corrosión en motores, corrosión en equipo de proceso y envenenamiento de diferentes catalizadores de proceso (Chica et al., 2006).

En México la norma oficial Mexicana, (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental) restringe el contenido de azufre en los combustibles, para el caso del Diésel se restringe a 15 ppm.

## Introducción

---

Los daños generados al ambiente por la presencia de óxidos de azufre en las emisiones son muchos, como el ejemplo más claro se puede mencionar el fenómeno de la lluvia acida. En cuanto a los seres humanos se ha demostrado que la exposición a SO<sub>x</sub> genera problemas tales como: irritación de la nariz, garganta, complicación de enfermedades respiratorias y dificultad para respirar, siendo especialmente susceptibles las personas asmáticas.

También se ha demostrado que el dióxido de azufre al entrar en el tracto respiratorio puede generar complicaciones a largo plazo y con consecuencias mortales. La presencia de derivados de los SO<sub>x</sub> pueden dañar el ADN de las interfaces celulares generando daños en diferentes órganos y produciendo diferentes tipos de cáncer (Kampa et al., 2007).

El procedimiento clásico para la desulfuración de fracciones del petróleo es la hidrodesulfuración (HDS), la cual básicamente consiste en someter a la fracción de petróleo correspondiente a una reacción en presencia de hidrógeno a alta presión para obtener H<sub>2</sub>S e hidrocarburos ligeros, sin embargo el requerimiento de ultra bajo contenido de azufre precisa de una operación a presiones muy elevadas (55-170 atm) y temperaturas elevadas (270-400°C), sin mencionar que el hidrógeno alimentado al reactor debe de ser cada vez más puro.

Hay otros problemas de operación como el hecho de que se debe de retirar constantemente el H<sub>2</sub>S del sistema reaccionante, pues este compite por los sitios activos en el catalizador y desfavorece la reacción por principio de Le Chatelier (Romualdo, 2010), también el alto contenido de hidrógeno en el sistema genera la hidrogenación de olefinas reduciendo el número de octanaje y por ende la calidad del combustible (Babich et al., 2003).

En función de las problemáticas mencionadas se presenta la necesidad de estudiar métodos alternativos y complementarios que permitan la desulfuración profunda de combustibles (Ito et al., 2006). Las principales moléculas refractarias en la HDS son el dibenzotiofeno (DBT) y sus alquilsustituidos en las posiciones 4 y 6 (4-MDBT y 4,6-DMDBT), debido a un problema de impedimento estérico

## Introducción

---

generado por los grupos alquilo alrededor del átomo de azufre (Anisimov et al., 2009).

Entre los procesos desarrollados para eliminar las moléculas refractarias destacan aquellos que no utilizan hidrógeno para realizar la remoción como: adsorción selectiva, reducción u oxidación catalítica de compuestos azufrados, extracción a través de procesos microbianos-bioquímicos, extracción física con un líquido o bien la combinación de 2 técnicas como es el proceso oxidación/extracción (O/E) el cual combina la óxido desulfuración catalítica con la extracción física a través de un líquido de extracción.

En este trabajo se realiza un estudio sobre catalizadores para el proceso de desulfuración oxidativa (comúnmente llamada ODS) en un medio polar (acetonitrilo) comúnmente utilizado para realizar la extracción física líquido-líquido de compuestos azufrados, es decir, se realiza el proceso O/E suponiendo que la reacción de oxidación ocurre en la fase del extractor (acetonitrilo) una vez que las especies azufradas se han transferido hacia el líquido de extracción, esto es con la finalidad de simplificar el sistema de estudio.

El proceso O/E se considera como un proceso complementario y posterior a la HDS (Song, 2003), dado que este presenta actividad con las moléculas comúnmente refractarias en la HDS lo cual favorece su uso y desarrollo; pues la sinergia generada entre los 2 procesos permite realizar una desulfuración profunda, adicionalmente las condiciones de operación del proceso de O/E son suaves y de bajo costo, suelen trabajarse a una temperatura de operación menor a 100°C y una presión de operación atmosférica. Los resultados son alentadores mostrando que es posible obtener diésel con menos de 10 ppm (Cedeño et al., 2008).

El proceso O/E presenta algunos inconvenientes, por ejemplo, se requiere de un agente oxidante el cual suele acarrear problemas de almacenamiento, seguridad y de operación en las plantas de desulfuración; sin embargo, se pueden utilizar diferentes oxidantes para llevar a cabo la reacción como son el



## Introducción

hidroperóxido de cumeno (HPC), peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), terbutil hidroperóxido (TBH), ácido fórmico, entre otros. Para este trabajo se utilizará exclusivamente el peróxido de hidrógeno como agente oxidante..

La reacción de ODS ocurre en 2 pasos, el primero consiste en generar un sulfóxido a partir de la adición de un átomo de oxígeno al compuesto organoazufrado atacando al azufre en la molécula y posteriormente se agrega un segundo átomo de oxígeno para generar la sulfona correspondiente (fig. 1), dadas las características de polaridad de las sulfonas estas tienden a repartirse entre los 2 disolventes (acetonitrilo como fase polar y combustible o fracción de petróleo como fase no polar) siendo más afín al disolvente de extracción (Otsuki et al., 2000).

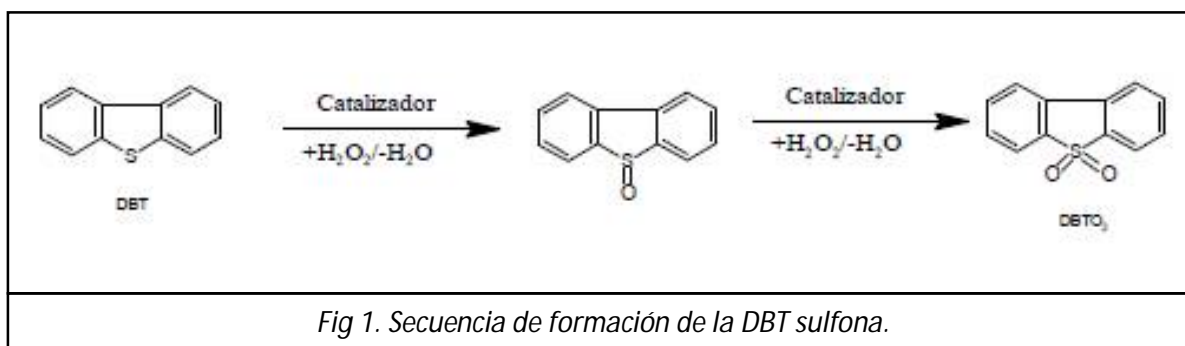


Fig 1. Secuencia de formación de la DBT sulfona.

Dado que el proceso O/E consiste en 2 etapas (oxidación/extracción) no solo la conversión de los compuestos organoazufrados del sistema definirán el nivel de remoción de azufre del sistema si no también la naturaleza del corte de petróleo seleccionado, dado que sus propiedades fisicoquímicas cambian y por ende altera el equilibrio de extracción del sistema (Ismagilov et al., 2011).

La ventaja de realizar un proceso de oxidación/extracción simultáneo radica en el hecho de que la extracción ocurre más rápido que la reacción (Gómez et al., 2005) entonces puede aprovecharse la reacción para desplazar el reparto a favor de extracción de los compuestos organoazufrados. Realizar el proceso de extracción y oxidación por separado acarrea problemas en la operación como el hecho de utilizar mucho disolvente de extracción, relativo al volumen de

## Introducción

---

combustible tratado, además de que al aumentar la cantidad de compuesto organoazufrado en el disolvente de extracción la velocidad de transferencia de masa hacia este será más lenta y se requerirán tiempos de residencia mayores. En cuanto a la etapa de oxidación se necesitara un reactor de dimensiones mayores.

Los catalizadores funcionales en la oxidación de los DBTs son óxidos de metales de transición como el Ti, Ni, W, V, y Mo, pues estos interactúan fácilmente con el oxígeno.

Para el presente trabajo se propone estudiar al Mo como catalizador promovido con vanadio, la razón de este estudio se origina del que catalizadores de HDS a base de molibdeno se contaminan con vanadio durante su operación y se plantea la posibilidad de reutilizar esos catalizadores, después de un tratamiento previo, en la ODS con la finalidad de economizar la producción del catalizador. Se prepararon series de catalizadores de molibdeno con diferentes contenidos de vanadio, se caracterizaron y finalmente se realizaron pruebas para medir su actividad catalítica, las caracterizaciones ofrecen explicación parcial sobre el comportamiento y corroboran la correcta ejecución de la parte experimental del trabajo.

# CAPÍTULO 2

## Antecedentes

Es de suma importancia retirar los compuestos azufrados de los combustibles y para cumplir el objetivo de reducir las emisiones de óxidos de azufre a la atmosfera se han propuesto diferentes soluciones y se han desarrollado diversas tecnologías. En este capítulo se mencionarán los alcances, características, aspectos positivos y limitaciones de las tecnologías que desulfuración, haciendo énfasis en la desulfuración oxidativa, adicionalmente se mencionaran aspectos importantes relacionados con la preparación y caracterización de catalizadores.

En la actualidad, el consumo de combustibles fósiles es una actividad de relevancia mundial, su extracción y refinación tiene una importancia fundamental en la mayoría de las economías del mundo.

En consecuencia la explotación del petróleo es de suma importancia para la civilización pues la energía que se puede obtener de este recurso permite a las poblaciones realizar trabajos y actividades que antes eran técnicamente irrealizables, los ciudadanos pueden recorrer grandes distancias en poco tiempo y las máquinas de trabajo y transportes cada vez son más fuertes y masivos.

Tal evolución se debe a la disponibilidad de una fuente de energía que satisface la demanda que exigen estas máquinas, el uso de combustibles fósiles ha permitido que la humanidad se desarrollarse el último siglo más de lo que se desarrolló en cualquier otro siglo; sin embargo, como consecuencia a la explotación de este recurso diferentes fenómenos de contaminación han aparecido, especialmente la polución del aire.

Uno de los principales generadores de emisiones contaminantes son las gasolinas y el diésel, los cuales se utilizan como combustibles de automóviles. Las

## Antecedentes

---

poluciones más comunes son SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO e incluso hidrocarburos no quemados.

En consecuencia los gobiernos han tomado medidas para regular las emisiones contaminantes generadas por el uso de combustibles en automóviles.

Para solucionar el problema de las emisiones de NO<sub>x</sub>, CO e hidrocarburos sin quemar, se implementó el uso del catalizador de 3 vías en los automóviles. El catalizador de 3 vías consiste en un soporte con una estructura de silicato de alúmina y magnesio el cual soporta una capa de alúmina altamente porosa, esta alúmina altamente porosa funcionara como el soporte de metales nobles como platino, rodio y paladio los cuales funcionan como fase activa para catalizarla combustión completa de CO a CO<sub>2</sub>, la formación de N<sub>2</sub> a partir de NO<sub>2</sub> y la combustión de los hidrocarburos que no se quemaron en la combustión del motor, es por esto que se llama catalizador de 3 vías, pues cataliza 3 reacciones a la vez.

El problema radica en que los SO<sub>x</sub> funcionan como venenos en el catalizador haciendo que este pierda actividad catalítica y por ende el catalizador de 3 vías deja de realizar su función. Dado este problema, la eliminación de compuestos azufrados en el combustible se volvió un tópico de interés, pues si consiguen eliminar estos compuestos azufrados el catalizador de 3 vías podrá eliminar los contaminantes provenientes de la combustión incompleta y los NO<sub>x</sub>.

Los compuestos azufrados se encuentran naturalmente en el crudo del cual se obtienen los combustibles de uso común, las tecnologías para desulfurar combustibles se pueden clasificar de acuerdo a la naturaleza del fenómeno que se utiliza para realizar la extracción de los compuestos azufrados, se clasifican en: procesos físicos, químicos, catalíticos y fisicoquímicos, se debe señalar que, el proceso catalítico necesariamente es a su vez un proceso químico.

Muchas veces en un solo proceso de desulfuración se presentan fenómenos químicos, físicos y fisicoquímicos, así que la clasificación se realiza en función de la naturaleza de la etapa clave de extracción de los compuestos azufrados.

## Antecedentes

---

Adicionalmente cuando se desulfura el crudo se tienen 2 posibilidades para decidir en qué momento se realiza la desulfuración, el up-stream y el down-stream. El up-stream se refiere a que el proceso de desulfuración se lleva a cabo antes de realizar los fraccionamientos del crudo. El down-stream se refiere a que el proceso de desulfuración se lleva a cabo después de realizar el fraccionamiento del crudo es decir el proceso es sobre los destilados.

A continuación se mencionaran brevemente cada una de las tecnologías para desulfurar.

### 2.1 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración es el procedimiento estándar y tradicional para retirar compuestos azufrados de los combustibles, este proceso se ha utilizado industrialmente por mucho tiempo por ser costeable, sin embargo las nuevas normativas ambientales cada vez son más restrictivas y obligan a que este proceso tenga que operar a condiciones más severas, peligrosas y costosas, volviendo al proceso obsoleto para los requerimientos de las especificaciones que se necesitan hoy en día, el proceso tiene que evolucionar por medio del desarrollo y aplicación de mejores catalizadores para su proceso, combinarlo con algún proceso complementario para cumplir con las especificaciones de pureza o bien dar paso a un nuevo proceso que permita remover las cantidades de azufre necesarias en los combustibles para poder hablar de contenidos ultra-bajos de azufre en los combustibles.

El proceso de hidrodesulfuración consiste en hacer reaccionar la corriente de combustibles que se desea limpiar de compuestos azufrados con hidrógeno en presencia de un catalizador; comúnmente se utiliza NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a elevadas temperaturas y altas presiones, como resultado de la reacción se obtiene ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) y algunos alcanos de pequeña masa molecular resultado de la descomposición del compuesto organoazufrado. La reacción es inhibida por el exceso de H<sub>2</sub>S y por ende es necesario retirarlo continuamente, además se requiere que la corriente de H<sub>2</sub> que se alimenta como reactivo a la

## Antecedentes

reacción posea una pureza elevada para favorecer la formación de los productos. Durante el proceso los catalizadores, al estar expuestos al crudo, suelen ser envenenados por diferentes especies, especialmente metales pesados los cuales no es raro encontrarlos en crudos de baja y mediana calidad (Hardway et al., 2003), a pesar de los procesos electroquímicos y de desalación que se le realizan al petróleo.

Otra peculiaridad de la hidrodeshulfuración es la selectividad que presenta al atacar a los compuestos organoazufrados, en la figura 2 se presenta un esquema que muestra las moléculas que son fácilmente convertidas a  $H_2S$  en el reactor y aquellas que tienen un comportamiento refractario.

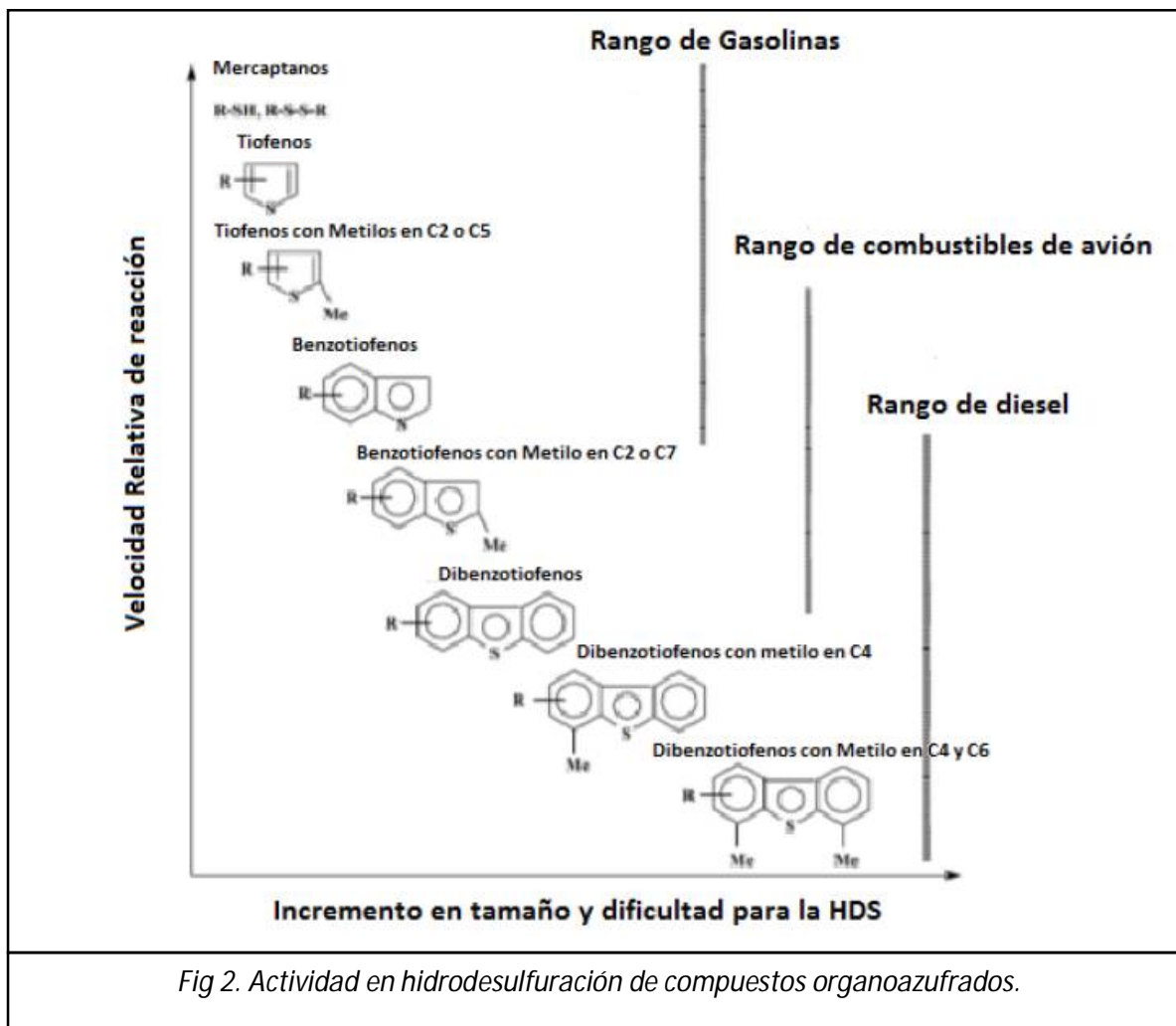


Fig 2. Actividad en hidrodeshulfuración de compuestos organoazufrados.

## Antecedentes

---

La mayor limitación en el uso de la HDS como único proceso para desulfurar combustibles radica en que las nuevas condiciones de operación requeridas para alcanzar contenidos de ultra-bajo azufre son sumamente severas e incosteables, sin mencionar peligrosas.

Los catalizadores requeridos para que el proceso alcance la remoción de azufre requerida son sumamente especializados y hoy en día es una línea de investigación que continua trabajando en la búsqueda de tal catalizador, también hay algunos problemas secundarios como la hidrogenación de olefinas en el combustible; produciendo que baje la calidad del mismo (reducción de octanaje).

## 2.2 Adsorción Química

El proceso de adsorción química consiste en realizar una reacción química en la superficie de un material adsorbente con propiedades de selectividad y afinidad a los compuestos organoazufrados especialmente hacia el átomo de azufre en la estructura.

El proceso consiste en poner en contacto al combustible con el adsorbente en una atmósfera rica en  $H_2$ , el átomo de azufre se adsorbe en la superficie del adsorbente y el hidrógeno ataca al enlace que une al azufre con el resto de la molécula, hidrogenando el compuesto orgánico y obligando al átomo de azufre a dejar la estructura orgánica. Como resultado se obtiene el mismo esqueleto de la molécula organoazufrada pero sin el átomo de azufre (Navarro et al., 2006).

## 2.3 Adsorción Física

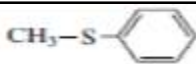
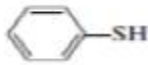
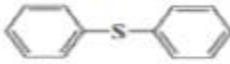
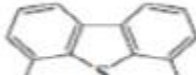
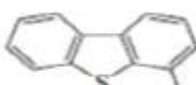
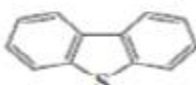
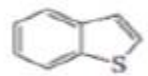
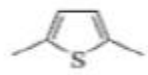
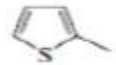

En la adsorción física la corriente de combustible se pone en contacto con un adsorbente en el cual los compuestos organoazufrados quedan anclados, después el adsorbente es retirado y se le realiza un lavado con disolventes para generar una corriente rica en los compuestos azufrados los cuales han sido retirados de la corriente principal de combustible. Algunos materiales que funcionan como

## Antecedentes

adsorbentes en este proceso son los óxidos de metales de transición como ZnO, MoO<sub>3</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y MnO (Pawelec et al., 2011).

## 2.4 Precipitación

El proceso consiste en formar un complejo de transferencia de carga, en el contexto de desulfuración es llamado EDA o complejo electro-donador-aceptor, la técnica utiliza la alta densidad electrónica que se encuentra alrededor del átomo de azufre en compuestos azufrados como se muestra en la fig 3.

Compuesto azufrado	Estructura	Densidad electrónica
Tioanisol		5.915
Tiofenol		5.902
Difenil sulfuro		5.860
4,6-dimetildibenzotiofeno		5.760
4-metildibenzotiofeno		5.759
Dibenzotiofeno		5.758
1-benzotiofeno		5.739
2,5-dimetiltiofeno		5.716
2-metiltiofeno		5.706
Tiofeno		5.696

*Fig 3. Densidad electrónica de compuestos organoazufrados.*

La mayoría de los compuestos azufrados tienen buena capacidad de donar electrones tipo “pi”, dada su alta densidad electrónica, entonces al ponerlos en contacto con compuestos aceptores de electrones “pi” en suspensión como



benzoquinona, tetranitrofluorenona (TNF) o antraquinona se forma el complejo EDA el cual puede ser separado por filtración.

## 2.5 Extracción

El proceso de extracción consiste en poner en contacto un agente inmiscible con la fase del combustible, el agente debe de tener una afinidad selectiva por los compuestos organoazufrados. Al poner en contacto ambas fases inmiscibles ocurre un reparto de los compuestos organoazufrados entre las 2 fases, una vez que se alcanza el equilibrio de reparto se separa la fase extractora con un contenido rico de compuestos azufrados dejando una corriente de combustible pobre en compuestos azufrados.

La eficacia del proceso depende de la efectividad de la fase extractora, las condiciones adecuadas para que el proceso sea eficiente son que la fase extractora posea una alta afinidad por los compuestos organoazufrados, que sea de bajo costo y de fácil manejo. Comúnmente se utiliza acetonitrilo, metanol, acetona, lactonas, sulfolano, dimetilformamida, furfural y glicoles (Cedeño et al., 2005). También se ha observado que algunos líquidos iónicos presentan una buena selectividad pero implican problemas de operación y de rentabilidad.

## 2.6 Destilación Reactiva

La destilación reactiva, también llamada destilación catalítica, es el acoplamiento de la separación de las fracciones del petróleo con el proceso de hidrodesulfuración en la columna de extracción fraccionada, el beneficio de acoplar los procesos radica en que al realizar la extracción tanto de las fracciones como de los productos de la reacción de hidrodesulfuración se tiene un desplazamiento del equilibrio hacia productos, adicionalmente la operación a contracorriente típica de una columna de destilación forma un perfil de concentraciones diferente al de un reactor convencional, tal perfil ha demostrado

## Antecedentes

---

favorecer la conversión de los compuestos organoazufrados (Campos et al., 2010).

El proceso suele ser alcanzar mayores conversiones que la hidrodesulfuración estándar; sin embargo, las condiciones de operación necesarias para una separación adecuada de las fracciones de crudo suelen ser diferentes a las condiciones de reacción necesarias para realizar la hidrodesulfuración, entonces suelen haber problemas de operación o en su defecto en la eficiencia de la separación.

## 2.7 Biodesulfuración

El fundamento de un proceso de desulfuración a través de métodos biológicos radica en que existen microorganismos que utilizan al azufre como un elemento en su desarrollo, crecimiento y otras funciones biológicas. La biodesulfuración se fundamenta en utilizar microorganismos que consuman los compuestos azufrados y generen diferentes productos como surfactantes de valor.

Cepas de microorganismos como los *Rhodococcus sp* y *Pseudomonas sp* consumen el azufre de algunos contaminantes presentes en los combustibles (DBT y DBT's alquilsustituidos), sin embargo, pocos tipos de microorganismos poseen esta capacidad y de esa colección tan pequeña tienden a ser sumamente específicos con los compuestos azufrados que pueden consumir.

El proceso se ve limitado por el hecho de que el abanico de compuestos organoazufrados que se pueden remover es limitado. Investigaciones en ingeniería genética pretenden vencer esta limitante pero al día de hoy los esfuerzos no han entregado una tecnología consolidada y fiable.

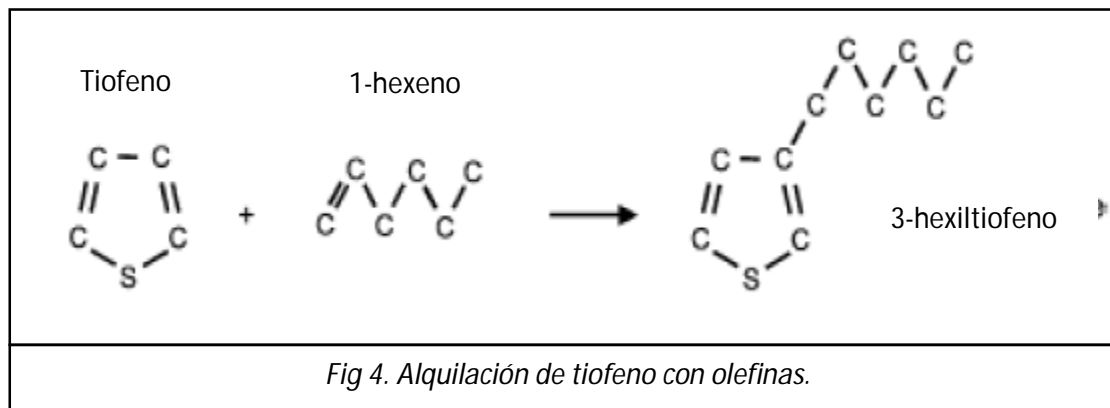
## 2.8 Alquilación

La alquilación consiste en hacer reaccionar los compuestos organoazufrados con grupos alquilo para aumentar su punto de ebullición de tal manera que se

## Antecedentes

---

conviertan en una fracción que se pueda separar por destilación, se pueden utilizar alcoholes simples y alquenos de bajo peso molecular para realizar la alquilación, la fig 4 muestra un esquema de reacción clásico.



Comúnmente, la reacción es catalizada por metales de transición con halógenos (sales) y zeolitas.

La desventaja al utilizar este proceso es que las moléculas objetivo de la alquilación se encuentran en un medio que es muy susceptible a sufrir muchas reacciones secundarias indeseadas. Frecuentemente la polimerización de olefinas compiten de manera indeseable por los agentes de alquilación dando problemas de rendimiento y de calidad en el combustible, sin embargo, la British Petroleum patentó el proceso "olefinic alkylation of thiophenic sulfur", con el cual ha conseguido remover el 99.5% de los compuestos azufrados de ciertas corrientes de crudo a costa de reducir en solo 2 unidades el octanaje de la corriente resultante (Shiraishi et al., 2001).

## 2.9 Desulfuración Oxidativa

El proceso de desulfuración oxidativa u ODS consiste en una reacción química entre los compuestos organoazufrados presentes en los combustibles y un agente oxidante. La reacción es catalizada por óxidos de metales de transición los cuales tienen la función de promover que el agente oxidante forme sulfonas a partir de los compuestos organoazufrados.

## Antecedentes

---

Las sulfonas se pueden separar del combustible a través de un proceso de extracción líquida. Las sulfonas son moléculas que tienen un momento dipolar, el cual, permite que estas sean afines a una fase polar de extracción.

Comúnmente a la ODS también se le conoce como proceso O/E (oxidación/extracción), a pesar de que la remoción de las sulfonas se pueda hacer por diferentes vías además de la extracción líquido-líquido (destilación, adsorción, entre otras). La extracción ha sido el más popular por su sencillez y viabilidad económica.

El proceso de ODS presenta una cantidad relevante de ventajas con respecto a otras tecnologías, tomando como referencia al proceso HDS se pueden mencionar:

- a) Condiciones de operación menores a 100°C y presiones atmosféricas, como consecuencia los costos de operación son significativamente menores y menos riesgosos.
- b) No requiere el uso de hidrógeno para llevar a cabo la reacción, tomando en consideración que el hidrógeno es un gas difícil de trabajar a nivel industrial: se evita la compra de equipo especializado para el manejo del gas y evita varios problemas de seguridad.
- c) Presenta una selectividad afín hacia los compuestos que son refractarios en la HDS.

Analizando más a fondo el punto c), al combinar ambas tecnologías (HDS y ODS) se pueda realizar un remoción de compuestos azufrados en el combustible de tal manera que se obtengan corrientes resultado con contenidos de Ultra-bajo contenido de azufre (<10 ppm de S).

El peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) es el principal oxidante usado en el proceso. Otros agentes oxidantes que se pueden utilizar en el proceso son perácidos, hidroperóxidos orgánicos, cloro, óxidos de nitrógeno, oxígeno y ozono (Qian, 2008).

## Antecedentes

---

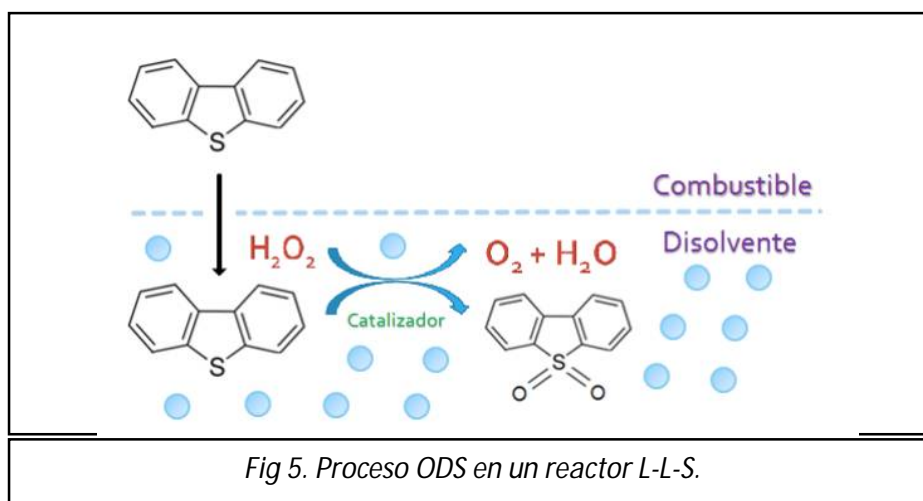
El proceso puede llevarse en 2 etapas o se puede acondicionar para que ocurra en una sola etapa en la cual de manera simultánea se presente la reacción de oxidación y la extracción de las sulfonas.

Al realizar las 2 etapas por separado es necesario el uso de un reactor donde ocurre la reacción de oxidación y después de la reacción el efluente resultante entra en un tanque de extracción líquido- líquido (o en un tren de estos). En estas condiciones el proceso estará limitado tanto por el equilibrio fisicoquímico de extracción como por el equilibrio termodinámico de equilibrio en la reacción química de oxidación.

La propuesta de realizar la reacción y la separación en el mismo equipo plantea el uso de un reactor trifásico (fase no polar o de combustible, fase polar o de extracción y fase sólida de catalizador) o reactor L-L-S. En un reactor L-L-S primero ocurre la extracción de los compuestos organoazufrados por el disolvente polar y una vez en esa fase ocurre la reacción de oxidación formando las sulfonas correspondientes (Gómez et al., 2005). La fig. 5 muestra esquemáticamente la reacción L-L-S.

La propuesta de un reactor trifásico es atractiva porque al formar las sulfonas en el disolvente de extracción se desplaza el equilibrio a favor de transportar más compuesto organoazufrados hacia la fase polar, pues parte de los compuestos organoazufrados se han convertido en sulfonas y entonces el reparto continúa, como consecuencia se observa una extracción más eficiente de la fase combustible.

Se debe mencionar que las sulfonas tienen alta polaridad, en consecuencia no son afines a la fase combustible y permanecen en la fase de extracción (Götze et al., 2001).

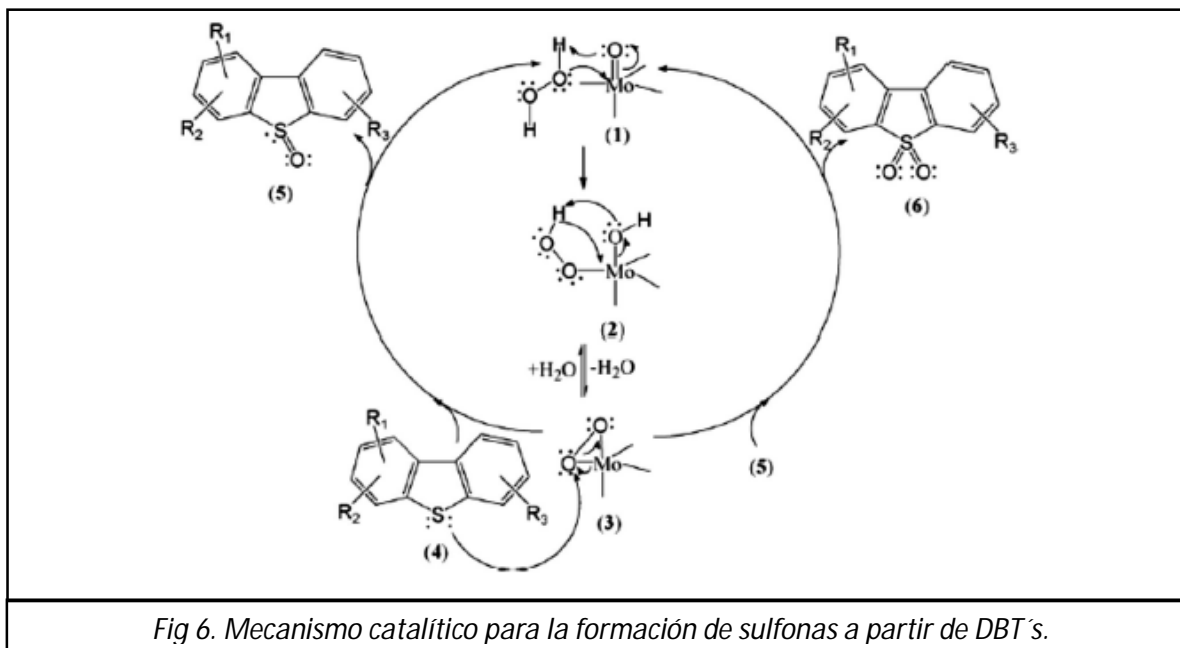


La reacción entre el compuesto organoazufrado y el agente oxidante depende de la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre, por esta cuestión los compuestos que son más refractarios en HDS son en el caso de la ODS los más reactivos; principalmente, el DBT, el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT.

La selección del catalizador se hace buscando que tenga la capacidad de formar peroxocomplejos a partir del agente oxidante, los peroxocomplejos son las especies que reaccionan con los dibenzotiofenos para convertirlos a las sulfonas correspondientes (Huela et al., 2001).

Los catalizadores utilizados en el proceso son óxidos de metales de transición, usualmente tungsteno, molibdeno, níquel, cobalto, vanadio, titanio, hierro o zirconio. Se ha propuesto que estos catalizadores generan junto con el agente oxidante un ciclo catalítico el cual como resultado se obtiene la formación de una sulfona a partir de un DBT.

En la fig 6 se puede visualizar el mecanismo propuesto (García et al., 2008). Para el esquema mostrado en la fig 6 se utiliza un óxido de molibdeno como catalizador, pero se puede considerar el mismo ciclo para el resto de los óxidos de metales de transición mencionados.



En la fig 6: en el número (1) indica un ataque de naturaleza nucleofílica por parte del oxidante sobre el catalizador ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en particular, sobre el átomo del metal de transición formando un complejo que podría ser llamado hidroperoximolibdato, para el número (2) a través de la pérdida de una molécula de agua por parte del complejo se forma un peróxocomplejo (número (3)), el cual, en el número (4) ataca a la molécula de DBT, que se oxidará parcialmente generando un sulfóxido (número (5)), entonces se repiten los pasos (1), (2) y (3) pero ahora el peróxocomplejo atacara al sulfóxido para formar la sulfona (paso (6)).

Se observa en el mecanismo que durante la reacción se forma agua como producto secundario (además de que se produce también por la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno). Se ha demostrado que el agua actúa como inhibidor en la reacción y por ende se estudia el posible uso de otro tipo de oxidantes hidrofóbicos que puedan sustituir al peróxido de hidrógeno (Cedeño et al., 2005).

Otro factor importante que se debe mencionar es que la relación estequiométrica de oxígeno azufre en la reacción es de 2 (se requieren 2 átomos

## Antecedentes

---

de oxígeno reactivos por cada átomo de azufre), pero se ha demostrado que al trabajar con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, al aumentar la cantidad de agente oxidante aumenta la conversión de sulfonas, pero también en cierto punto inhibe la reacción por que se introduce agua al sistema junto con él. Se encontró una relación óptima de agente oxidante/ azufre (O/S), tal relación es: O/S = 6 (Gómez et al., 2005).

Se han estudiado diferentes disolventes de extracción y se concluyó de manera preliminar que el acetonitrilo y la  $\gamma$ -butirolactona son los más adecuados, el primero favorece la oxidación y el segundo favorece la extracción.

Los soportes utilizados suelen ser seleccionados en función de los criterios clásicos como las propiedades texturales que ofrecen, la resistencia mecánica y su costo. Para la ODS suele utilizarse alúmina, ceria, titania, sílice, niobia y óxidos mixtos; especialmente alúmina-titania y alúmina-sílice.

## 2.10 Presencia de Vanadio en Catalizadores de Molibdeno

El petróleo disponible en México posee grandes cantidades de vanadio el cual es un veneno en procesos de hidrodesulfuración. A menudo el catalizador de hidrodesulfuración posee como fase activa al molibdeno el cual se envenena con vanadio y pierde su actividad, en función de esta problemática se plantea utilizar este catalizador que ha perdido actividad en la HDS en procesos de ODS dado que se ha demostrado que los catalizadores bimetálicos de Mo-V presentan alta actividad en proceso de ODS (Álvarez et al., 2014) .

Considerando el que la ODS puede ser un proceso complementario en una planta de HDS que ofrezca combustibles de ultra-bajo azufre, en este trabajo se estudia el efecto que causa la presencia de vanadio sobre un catalizador de molibdeno en un proceso de ODS, con la intención de conocer que tan beneficiosa es la presencia de vanadio en un catalizador a base de molibdeno.



### 2.11 Método de Preparación de Catalizadores: Impregnación Seca e Impregnación Húmeda

Los catalizadores utilizados en este trabajo se han preparado utilizando método de impregnación, a continuación se profundiza en las implicaciones de este método y los factores importantes que tienen influencia en la preparación final del catalizador.

El método consta de 3 etapas generales, la primera consiste en poner en contacto la fase activa con el soporte sólido, está de más mencionar que el soporte debe de seleccionarse cuidadosamente y en función de sus propiedades texturales. El componente que será la fase activa (sal precursora) es disuelto en un medio que le dote de movilidad para realizar, propiamente, una impregnación del soporte. Se debe de dejar madurar el catalizador para garantizar que todos los poros del soporte han sido impregnados.

El segundo paso es el secado del soporte para eliminar el exceso de líquido y finalmente se habla de un proceso de activación el cual esta frecuentemente asociado a una reacción química en condiciones bien controladas. La activación varía según el catalizador que se prepara y la función catalítica que tendrá.

Respecto a la impregnación se presentan 2 vertientes diferentes: impregnación seca e impregnación húmeda. La impregnación seca consiste en poner en contacto al soporte con la solución precursora, la cual, se agrega en un volumen correspondiente al volumen de poro del soporte; esto es, la cantidad volumétrica que acepta el soporte por unidad de masa (mL/g).

El volumen de poro es una característica que se debe conocer del soporte para poder realizar una impregnación seca, la solución de impregnación se agrega lentamente al soporte esperando a que esta se difunda a través de los poros del soporte. Frecuentemente las fuerzas causantes de esta difusión son fenómenos de absorción y de capilaridad sobre los poros del soporte.

## Antecedentes

---

La impregnación húmeda consiste en exponer al soporte a un exceso de solución de impregnación permitiendo que los poros se saturen de ésta por medio de fenómenos de difusión.

Antes de realizar la impregnación (ya sea impregnación húmeda o seca) se pueden preparar soluciones de impregnación con uno o más solutos (sales precursoras); los cuales pasaran a ser parte de la fase activa en la que sería un catalizador bimetálico (trimetálico o superior según sea el caso).

Cuando hay más de un soluto, la sal catalítica principal y el soluto adicional compiten para depositarse sobre la superficie del soporte, este tipo de fenómeno se puede utilizar para controlar la distribución de la fase activa en el catalizador. Comúnmente al soluto adicional se le llama competidor, cuando se utiliza una solución de impregnación con estas características para la impregnación se le llama co-impregnación o impregnación simultánea y se pueden utilizar las 2 variantes de impregnación (impregnación húmeda e impregnación seca).

También se pueden preparar varias soluciones de impregnación cada una con un sal catalítica diferente e impregnar el soporte en etapas (cada etapa con una solución de impregnación diferente). A esto se le denomina impregnación sucesiva o secuencial.

Esta segunda manera de impregnar varias fases catalíticas en el soporte tiene la finalidad de dar uniformidad catalítica, enriquecer la carga catalítica, promover sitios activos o incluso durante la activación final del catalizador conseguir un re-arreglamiento de la fase activa.

Durante una co-impregnación de 2 sales las especies que consigan una impregnación más fuerte desplazarán al resto, si la fuerza de adsorción de ambas fases es comparable el competidor reduce el número de sitios activos para la fase catalítica principal y produce una distribución más uniforme de esta.

## Antecedentes

---

Por otro lado en una impregnación en secuencia o sucesiva, si se impregna el impregnante de interacciones más débiles primero, al impregnar la segunda sal la fase del primero podría migrar hacia el interior del soporte.

En el caso contrario, si primero se impregna la carga de interacciones fuertes la segunda carga no alcanzará a anclarse de manera adecuada y se reflejara en una presencia menor en la superficie del catalizador. Diferentes factores como el secado intermedio, calcinación intermedia o bien la carencia de los mismos pueden tener diferentes efectos sobre el resultado final.

Como etapa final de la impregnación, el catalizador pasa por un proceso de maduración el cual consiste en dejar que la solución de impregnación se difunda completamente a través de toda la superficie del soporte para garantizar una impregnación completa, frecuentemente es un tiempo de 3 horas o más según requieran las características del soporte y de la solución de impregnación.

Terminada la impregnación se realiza el secado del catalizador, el cual dependerá en gran medida de la naturaleza del catalizador. De manera general el secado del catalizador consiste en colocar al catalizador en un equipo con una atmosfera de baja humedad a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente de la sal precursora por un tiempo de entre 12 y 24 horas, para garantizar la evaporación del disolvente.

Finalmente en el proceso de activación del catalizador, la fase activa se encuentra depositada sobre el soporte pero su forma puede o no ser la forma activa, entonces se procede a realizar la calcinación del catalizador. La calcinación consiste en llevar a altas temperaturas al catalizador para eliminar compuestos orgánicos o combustibles (frecuentemente las sales de impregnación son sales de amonio para que al realizar la calcinación estas formen óxidos de nitrógeno, agua entre otros compuestos que salgan de la superficie del catalizador dejando solo el metal activo oxidado) dejando libre de agentes no deseados en la superficie del catalizador y además conseguir que la fase activa se ancle al soporte formando óxidos del metal activo.

## Antecedentes

---

El calentamiento para llevar a cabo la calcinación del catalizador es controlada y a medida es de velocidad lenta para evitar la destrucción de la porosidad del catalizador o propiamente, de las propiedades texturales del mismo. Las temperaturas de calcinación empiezan desde los 200°C hacia temperaturas más altas, aunque frecuentemente suelen ser entre 400°C y 600°C dado que se trata de superar la temperatura Tamman de la mayoría de los óxidos formados para asegurar un anclaje al soporte facilitado por el movimiento que adquieren las estructuras en el soporte y favorecer termodinámicamente la estructura natural de tales condiciones.

Si la fase activa del catalizador es algún óxido metálico (como en el caso de este trabajo), la activación ha concluido, sin embargo frecuentemente la fase activa requerida no es un óxido metálico si no otra especie (sulfuros o metales), entonces el proceso de activación continua exponiendo al catalizador calcinado a una atmosfera reactiva que lleve a la fase sobre soporte a la especie requerida; por ejemplo, si se requiere que la fase activa sea un metal el catalizador se somete a una atmósfera reductora (frecuentemente hidrógeno) o bien si es un sulfuro se expone a una atmósfera de  $H_2S/H_2$ .

Una vez que se ha realizado la activación del catalizador este se ha terminado y ahora el catalizador se puede utilizar para catalizar reacciones o bien almacenar. Es bastante común que un catalizador activado tenga cuidados especiales como evitar ciertas sustancias o atmósferas para evitar su destrucción (como el oxidarse la fase activa), envenenamiento o sinterización. A nivel industrial es bastante común realizar la activación del catalizador *in situ*, es decir, ya montado sobre el reactor.

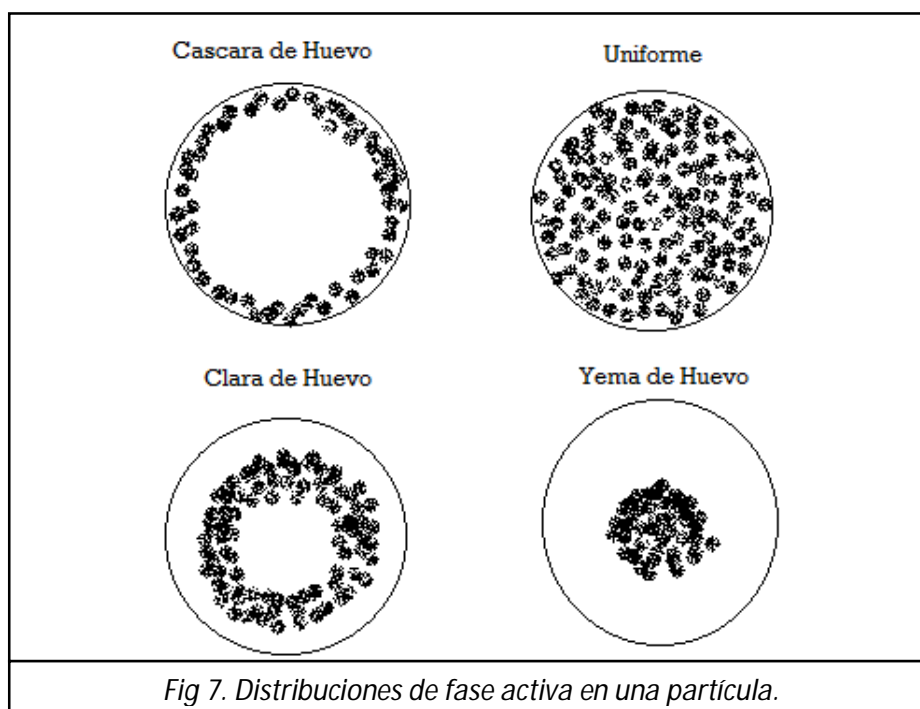
Una de las grandes cualidades de realizar una preparación de catalizadores por el método de impregnación es que, según las condiciones de la solución precursora, se puede controlar la distribución de la fase activa en el soporte, lo cual se logra a base del uso de quelantes o ligantes.

## Antecedentes

---

Los quelantes interactúan con la especie en disolución que tiene el metal activo, dificultando o impidiendo su difusión a través de los poros; entonces se promueve el control de la fase activa en un punto de la partícula catalítica lo cual tiende a utilizarse en resolver problemas de selectividad en reacciones catalíticas complejas como, por ejemplo, en el problema de síntesis de Fischer-Tropsch donde se puede controlar la producción de hidrocarburos ligeros medianos y pesados según la distribución de la fase activa en la partícula catalítica (Van de Water et al., 2006).

Se pueden mencionar 4 tipos de distribución de la fase activa: 1) cascara de huevo: la fase activa se deposita en la vecindad del exterior de la partícula, 2) uniforme: la distribución es igual a lo largo de toda la partícula, 3) clara de huevo: la fase activa se encuentra entre la cascara y el centro de la partícula, 4) yema de huevo: la fase activa se concentra en el interior de la partícula. La figura 7 muestra esquemáticamente las distribuciones descritas (Carballo, 2002).



Además de controlar la distribución de la fase activa en la partícula catalítica también se puede controlar la fuerza de interacción fase activa-soporte en la solución de impregnación influenciado estas interacción a través de modificar el pH de la solución.

## 2.12 Objetivos

### **OBJETIVOS GENERALES**

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad en ODS de catalizadores de óxidos de Mo-V soportados en  $\gamma$ -alúmina.

Determinar la influencia de la presencia de vanadio en la actividad de catalizadores de molibdeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

Probar el efecto de diferentes cargas de vanadio sobre un catalizador de molibdeno de carga constante utilizando como soporte gama alúmina.

Comparar los diferentes catalizadores bimetálicos con respecto a los catalizadores monometálicos de referencia.

Estudiar la influencia del método de impregnación (simultánea/sucesiva), las condiciones de calcinación (flujo continuo/semi-estancado) y la forma del soporte (polvo/pellet) en la actividad para los catalizadores.

# CAPÍTULO 3

## Desarrollo Experimental

En este capítulo se detalla la metodología del trabajo, los reactivos, materiales y equipos utilizados durante la síntesis de los catalizadores y las pruebas de actividad, finalmente se mencionan brevemente los equipos que se utilizaron para realizar las caracterizaciones de los catalizadores.

### 3.1 Preparación de Catalizadores

La primera actividad fue determinar el volumen de poro del soporte, se utilizó  $\gamma$ -alúmina marca Gilder (área específica de 188 m<sup>2</sup>/g), para medir el volumen de poro se utilizó una microjeringa graduada de un mililitro y agua desionizada. Se agregó el agua de manera dosificada y lenta a un gramo de la alúmina hasta que ya no se pudo introducir más agua. Se observó la formación del llamado “espejo de agua” el cual indica que el soporte está inundado completamente.

Inicialmente las disoluciones de impregnación fueron preparadas para realizar una impregnación simultánea y posteriormente se realizó una segunda serie de catalizadores, en los cuales se utilizó una impregnación sucesiva.

La primera serie consistió en 4 catalizadores preparados con una carga de Molibdeno al 11% w y cargas de vanadio al 4, 8, 12 y 15%w respectivamente, en trabajos de investigación anteriores se ha reportado que la carga de molibdeno al 11%w representa la monocapa teórica de fase activa sobre el soporte utilizado.

Se utilizó Heptamolibdato de amonio tetrahidratado ( $\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , marca Sigma- Aldrich) como sal precursora para introducir el Mo en la disolución y para introducir el vanadio se utilizó metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , marca Sigma- Aldrich). Con la finalidad de promover la disolución de las sales por medio del control del pH (pH=2) se utilizó ácido oxálico dihidratado ( $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , marca Sigma-Aldrich), además el ácido oxálico funciona como ligante.

## Desarrollo Experimental

---

Las disoluciones se prepararon utilizando agua desionizada a presión atmosférica y temperatura ambiente (~1atm, ~20°C).

La impregnación de la primera serie se realizó sobre pellets cilíndricos de alúmina, la impregnación fue por volumen de poro con un tiempo de maduración de 12 horas y un tiempo de secado de 12 horas a 120°C, la impregnación de las fases activas fue simultánea. La calcinación de los catalizadores se realizó en una mufla de temperatura programada a 500°C durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de 10°C/min: los 4 catalizadores de esta serie fueron calcinados bajo las mismas condiciones.

La segunda serie de catalizadores se preparó por impregnación sucesiva, consta de 4 catalizadores diferentes, las cargas para esta serie fueron de Mo 7% w y V al 3, 6 y 9 % w respectivamente y un catalizador con carga Mo 7% / V6% w con condiciones de calcinación diferentes a las de los 3 anteriores. Inicialmente se prepararon catalizadores monometálicos de Mo 7% w según el procedimiento descrito en el trabajo de investigación de Rodríguez (Rodríguez, 2014). Posteriormente se reimpregnaron los catalizadores con vanadio acorde a las cargas descritas, al igual que la primera serie de catalizadores, se utilizó heptamolibdato de amonio y metavanadato de amonio como sales precursoras.

Se debe especificar que todos los catalizadores de esta segunda serie se calcinaron 2 veces, primero al preparar los catalizadores monometálicos se realizó una impregnación por volumen de poro sobre alúmina Gilder en polvo, se dejó madurar durante 4 horas y posteriormente se secó en una estufa durante 12 horas a 120°C. La calcinación se realizó en un reactor de vidrio con un flujo continuo de aire (20 mL/min) a 500°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Los productos que se formaron en fase fluida durante la calcinación fueron retirados por medio del flujo continuo de aire.

La segunda impregnación se realizó por volumen de poro sobre el catalizador monometálico, se dejó madurar durante 4 horas y secar durante 12 horas a 120°C. La segunda calcinación para 3 de los 4 catalizadores de esta serie se realizó en



## Desarrollo Experimental

---

una mufla a 500°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min. La calcinación del cuarto catalizador se realizó en el reactor con flujo de aire continuo (20mL/min) a 500°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

Finalmente se preparó un lote de 9 catalizadores de referencia monometálicos. Las referencias están formadas por 5 catalizadores en polvo (un catalizador de Mo al 7 %w, 3 catalizadores de vanadio con cargas 3, 6 y 9 %w y un catalizador de vanadio 6%w calcinado en el reactor de cuarzo) y 4 catalizadores en pellet (2 catalizadores de Mo con cargas 7 y 11%w y 2 catalizadores de vanadio con cargas 8 y 12%w).

La impregnación de todas las referencias fue por volumen de poro con un tiempo de maduración de 4 horas para los catalizadores en polvo y de 12 horas para los catalizadores en pellet. El secado de todas las referencias se realizó en una estufa a 120°C durante 12 horas.

Las calcinaciones de los catalizadores de referencia Mo7 y V6C se realizó en el reactor con flujo de aire continuo (20mL/min) a 500°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min. La calcinación del resto de los catalizadores de referencia se realizó en una mufla a 500°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

En la tabla 1 se hace un resumen de las condiciones de preparación de todos los catalizadores mencionados en este trabajo.

Tabla 1. Resumen de catalizadores preparados.

Catalizador	Carga Mo (%w)	Carga V (%w)	Tipo de alúmina	Tipo de impregnación	primera calcinación	Segunda calcinación
Mo11V4	11	4	pellet	Simultánea	Mufla	-
Mo11V8	11	8	pellet	Simultánea	Mufla	-
Mo11V12	11	12	pellet	Simultánea	Mufla	-
Mo11V15	11	15	pellet	Simultánea	Mufla	-
Mo7V3	7	3	polvo	Sucesiva	Reactor	Mufla
Mo7V6	7	6	polvo	Sucesiva	Reactor	Mufla
Mo7V6C	7	6	polvo	Sucesiva	Reactor	Reactor
Mo7V9	7	9	polvo	Sucesiva	Reactor	Mufla
Mo7	7	-	Polvo	-	Reactor	-
V3	-	3	Polvo	-	Mufla	-
V6	-	6	Polvo	-	Mufla	-
V6C	-	6	Polvo	-	-	Reactor
V9	-	9	Polvo	-	Mufla	-
Mo7P	7	-	Pellet	-	Mufla	-
Mo11	11	-	Pellet	-	Mufla	-
V8	-	8	Pellet	-	Mufla	-
V12	-	12	Pellet	-	Mufla	-

### 3.2 Pruebas de actividad

El propósito de realizar pruebas de actividad consiste en divisar un efecto de la presencia del vanadio en la actividad catalítica respecto a los catalizadores de referencia. Para las pruebas de actividad se utilizaron 3 compuestos organoazufrados refractarios al proceso de HDS, las moléculas son el Dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (46DMDBT).

Las pruebas de actividad se realizaron a 2 fases (disolvente polar, catalizador solido), esto con la intención de analizar más fácilmente la reactividad del sistema.

## Desarrollo Experimental

---

La fase del combustible se omite en este estudio pues se considera que la extracción es más rápida que la reacción de oxidación entonces la reacción ocurre principalmente en la fase de extracción, y como es de nuestro interés estudiar solo el efecto de la presencia de vanadio en un catalizador previamente caracterizado de molibdeno en la actividad en ODS no se realizan las pruebas a 3 fases.

La mezcla reactiva consistió entonces en acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , marca “J.T. Baker”) con una concentración de 597 ppm de compuestos organoazufrados la cual está compuesta de la siguiente manera:

DBT: 216 ppm

4MDBT: 196 ppm

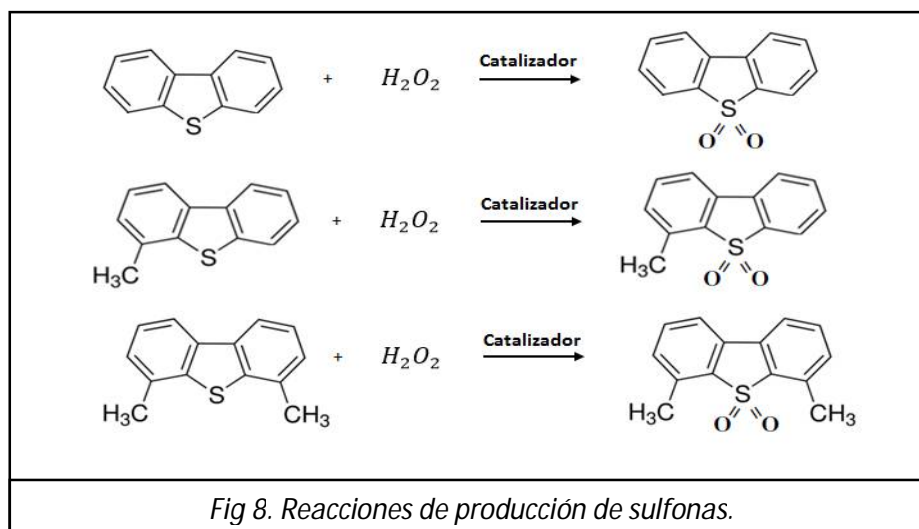
46DMDBT: 185ppm

Todos los compuestos dibenzotiofenicos son marca Sigma-Aldrich.

Todas las pruebas de actividad se realizaron a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  de manera isotérmica y presión atmosférica, se utilizó 1 mL de peróxido de hidrógeno al 30% v en agua y 50 mL de mezcla reactiva.

Para preparar la mezcla reactiva se agrega a un litro de acetonitrilo 1 g de DBT, 1 g de 4MDBT y 1g de 46DMDBT.

Las reacciones que ocurren en el reactor se muestran en la figura 8.



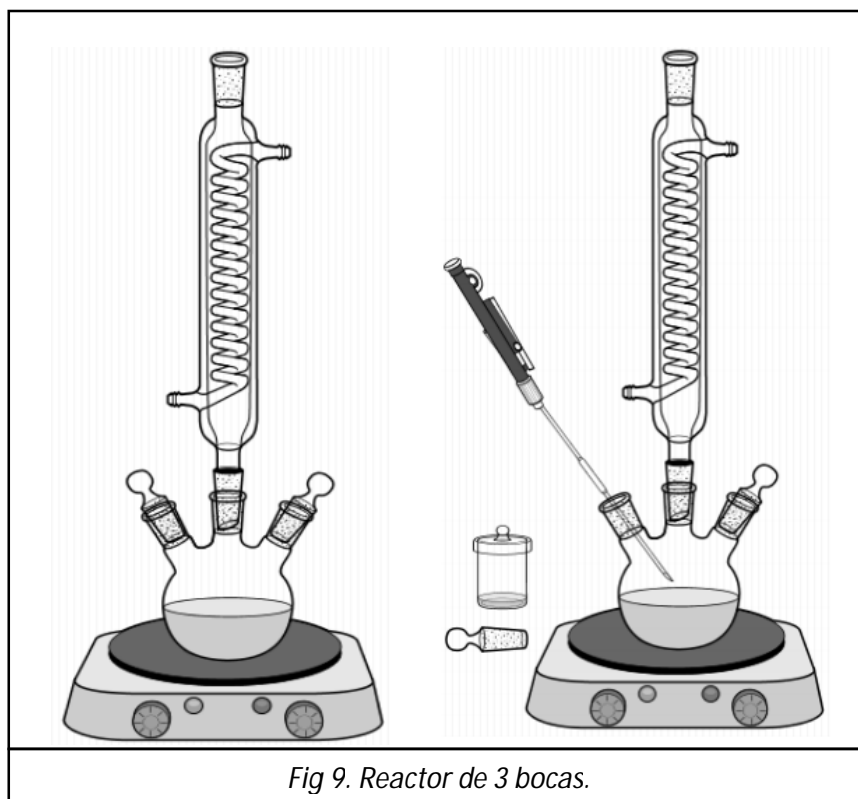
Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 3 bocas de 250 mL, se operó de manera semi-intermitente cargando inicialmente 50mL de mezcla reactiva e iniciando la reacción al agregar 1 mL de oxidante.

El reactor cuenta con agitación constante a 750 rpm para garantizar que no existen problemas de transferencia de masa externos.

Se tomaron muestras del reactor a los 15, 30, 60 y 90 minutos de operación, realizando una yodometría en cada uno de los instantes de muestreo, la cual funciona como parámetro para cuantificar de manera indirecta al oxidante en el sistema y si en este análisis había evidencia de que el peróxido en el sistema se había consumido, se reponía agregando nuevamente 1 mL.

Para mantener el sistema de manera isotérmica se utilizó un enchaquetado de agua controlado por un calentador automático de temperatura programada con control de retroalimentación, también, dado que la volatilidad del acetonitrilo aumentó considerablemente a los 60°C, se agregó en la boca superior del reactor una columna vigreux para refrigerar con agua fría los vapores generados en el reactor, manteniendo el volumen constante al mitigar las pérdidas por volatilización.

Un esquema del sistema para realizar pruebas de actividad se puede ver en la figura 9 donde se muestra al reactor en modo operación y tomando muestra.



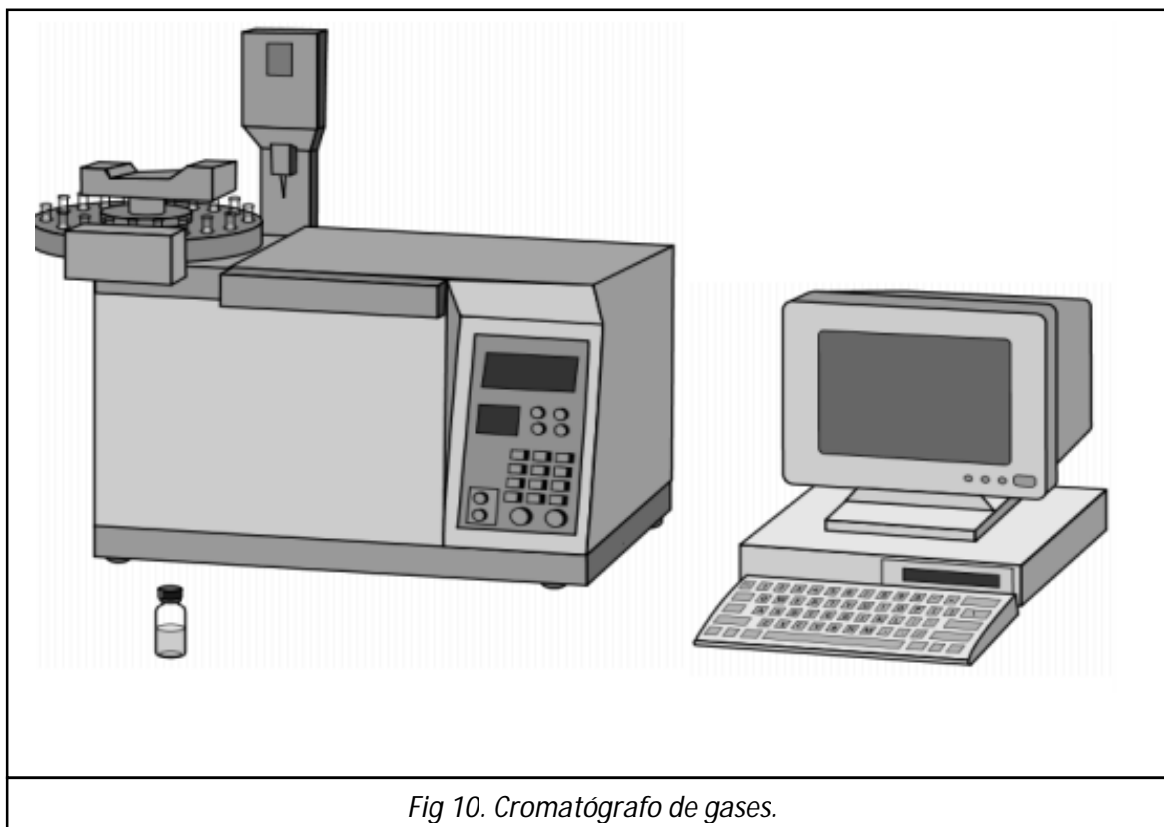
Se tomaron alícuotas del reactor las cuales consistieron en volúmenes de 0.5mL para realizar la yodometría y 0.5 mL para seguimiento de la reacción. Las muestras para el seguimiento cinético se evaluaron en un cromatógrafo de gases (GC-FID) Hewlett Packard 5890 series II provisto de un sistema de inyección automática (Hewlett Packard 7673) y una columna capilar PONA (goma de metil-silicona, 50 m x 0.2mm x 0.5  $\mu$ m). Las especies presentes en la muestra fueron identificadas por su tiempo de retención: acetonitrilo, dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, dibenzotiofeno 5,5-dióxido, 4-metildibenzotiofeno 5,5-dióxido y 4,6-dimetildibenzotiofeno 5,5-dióxido (Alvarado et al., 2004).

Las identidades de estas 7 especies fueron en trabajos anteriores corroboradas con un GC con detector PFPD (Varian CP-3800) y un espectrómetro de masas (CG-MS, HP G/1800B).

## Desarrollo Experimental

---

Los cromatogramas sirvieron para calcular como cambia la concentración de compuestos dibenzotiofenicos a lo largo del tiempo de reacción. La figura 10 muestra un esquema del cromatógrafo utilizado en este trabajo.



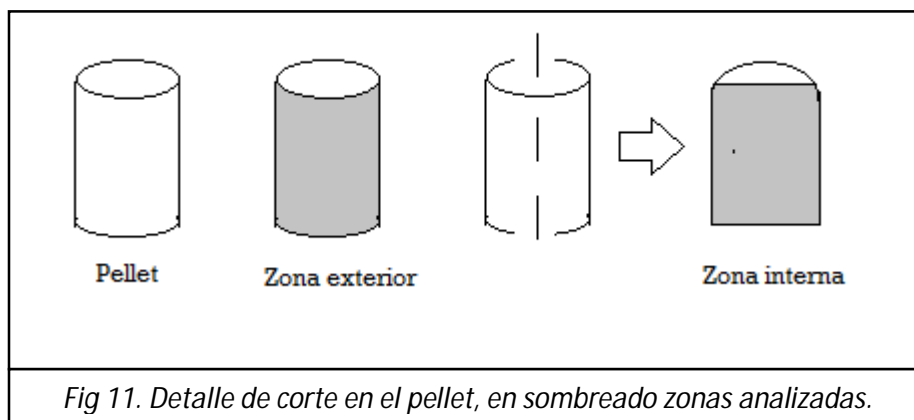
La actividad catalítica se evalúa en función de la producción (P) de sulfona, la cual es la relación entre la cantidad de sulfona a un tiempo dado entre la cantidad inicial de compuesto dibenzotiofenicos por cien:

$$P(\%) = \frac{[DBTO_2]^t}{[DBT]^{t=0}} \times 100$$

### 3.3 Caracterización de catalizadores

Para realizar la caracterización de los catalizadores se hizo uso de los servicios brindados por la USAI (Unidad de servicios de apoyo a la investigación). Se enviaron muestras de todos los catalizadores, a las cuales, se les realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio Jeol JSM-5900 LV equipado con un sistema de análisis elemental de energía dispersiva de rayos-X (EDX).

En cuanto a las muestras de catalizadores en polvo no existió ninguna particularidad en su modo de análisis, pero respecto a las muestras en pellet se debe señalar el que éstas fueron analizadas en 2 secciones de la partícula; la superficie exterior y en un corte transversal longitudinal del pellet, con la intención de comparar la distribución de las especies catalíticas a lo largo de la partícula. La figura 11 muestra una ilustración de cómo se realizó el análisis de las muestras en pellet.



De acuerdo con la figura 11 se obtendrán 2 micrográficas y 2 resultados se análisis elemental por cada catalizador en pellet.

Como parte de la caracterización de los catalizadores se realizaron reducciones a temperatura programada (TPR) con la intención de corroborar la información

## Desarrollo Experimental

---

obtenida en el análisis elemental, adicionalmente con este análisis se proporciona información sobre la estructura de las especies catalíticas en la superficie del catalizador y su grado de anclaje al soporte.

El equipo con el que se realizaron las reducciones consiste en un reactor de cuarzo tubular en forma de U, un equipo de TCD y un sistema de calentamiento programable. Para este experimento se hizo fluir una mezcla de H<sub>2</sub>/Ar (30% H<sub>2</sub> V/V) a un flujo de 26 cm<sup>3</sup>/min y se calentó a una velocidad de 10°C/min, hasta llegar a una temperatura alrededor de los 900°C, la reducción se llevó a cabo a presión atmosférica.

El sistema funciona determinando la conductividad térmica de la mezcla efluente del reactor en función del cambio de la temperatura, dado que se registra un cambio en la conductividad por el consumo del hidrógeno, obteniéndose un gráfico señal de TCD (mV) vs Temperatura (°C).

La fase activa de Molibdeno en ODS es trióxido de molibdeno, en un TPR común hay diferentes especies reducibles de Mo: Mo<sup>VI</sup> octaédrico el cual se reduce a Mo<sup>IV</sup> octaédrico a bajas temperaturas (hasta 350 C°), una reducción sucesiva de Mo<sup>IV</sup> octaédrico a temperaturas mayores (500-700°C) a la par de una reducción de Mo<sup>IV</sup> tetraédrico.

La reducción que ocurre a bajas temperaturas es consecuencia de que estas especies están débilmente ancladas al soporte, frecuentemente se encuentran en forma de bicapa o en pequeños cristales.

Las reducción de alta temperatura del Mo<sup>IV</sup> tetraédrico posee una interacción fuerte con el soporte, estas especies se encuentran en monocapa por lo que su contenido está definido para catalizadores con contenidos altos de molibdeno, entonces, cuando el pico de temperaturas altas aumenta de tamaño en termogramas de catalizadores con contenido elevado de molibdeno se debe a la contribución de la reducción de Mo<sup>IV</sup> octaédrico.

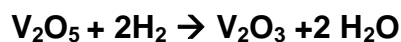


## Desarrollo Experimental

---

La reducción de especies de reducibilidad intermedia se asocia a especies poliméricas o segregadas que solo se presentan en contenidos superiores a la monocapa (Hernández et al., 2014).

Respecto a los TPRs de catalizadores con vanadio se tiene contribución del  $V_2O_5$ , la reacción que ocurre es la siguiente:



Esta reducción ocurre a temperaturas cercanas a los 400°C. La reducción del  $V_2O_5$  se utiliza comúnmente como referencia en estudios de reducción a temperatura programada dado que tiene una reducción completa a  $V_2O_3$ ,

Las temperaturas máximas de reducibilidad, así como la evolución de los termogramas, son relativas a los equipos utilizados, los parámetros de operación y a la sensibilidad de los detectores, por lo que no se pueden obtener valores absolutos y las diferencias son relativas, pero si son comparables y consistentes cuando las pruebas son realizadas con el mismo equipo y a las mismas condiciones.

# CAPÍTULO 4

## Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el trabajo experimental. Se muestran primero los resultados de las caracterizaciones realizadas y posteriormente los resultados de las pruebas de actividad. A la par se ofrece una discusión de cada uno de los resultados entregados en este trabajo.

### 4.1 Caracterización de catalizadores por SEM y EDX

El análisis de microscopía electrónica de barrido y de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X permite obtener información sobre la morfología, composición y distribución de los elementos en la superficie del catalizador.

Primero se analizarán los catalizadores en pellet y posteriormente los catalizadores en polvo. La figura 12 muestra el mapeo elemental exterior del catalizador Mo11V4.

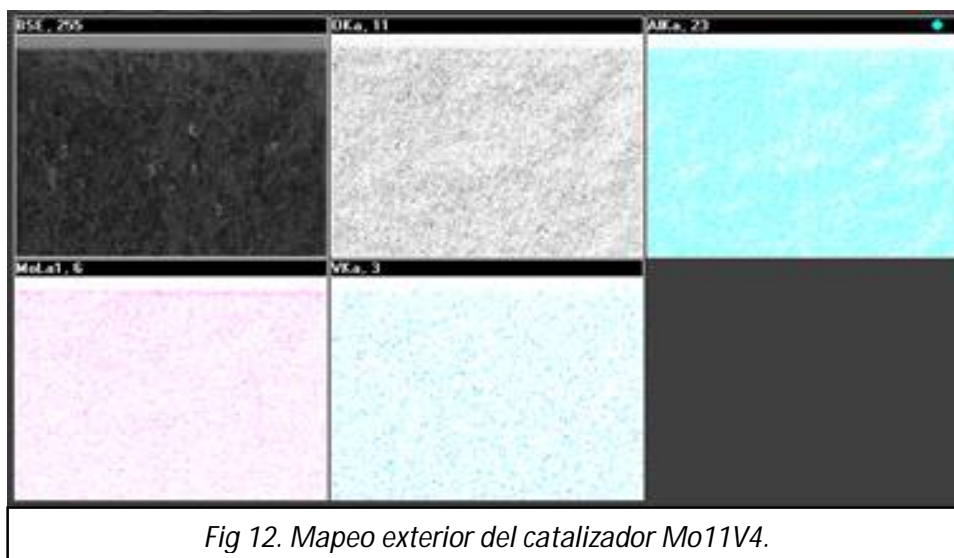


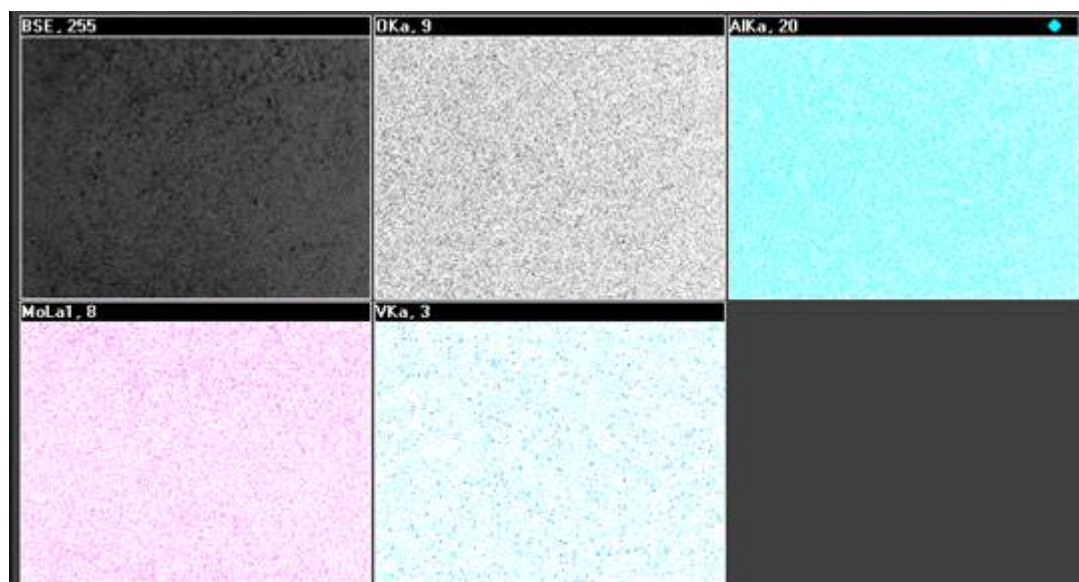
Fig 12. Mapeo exterior del catalizador Mo11V4.

## Resultados y Discusión

---

En la figura 12 se observan 5 recuadros, el primer cuadro de izquierda a derecha de la primera fila corresponde a una imagen general de la zona analizada, en el segundo cuadro de la primera fila se observa en color gris la presencia de oxígeno, el tercer cuadro en azul claro corresponde al aluminio, en la segunda fila el primer cuadro en morado está el molibdeno y finalmente en el último cuadro se ve en azul oscuro el vanadio. En este mapeo la imagen general muestra que no hay formación de aglomeraciones de alguno de los elementos utilizados, la distribución del molibdeno y el vanadio en uniforme.

El mapeo obtenido para la parte interna del catalizador Mo11V4 se visualiza en la figura 13.



*Fig 13. Mapeo interior del catalizador Mo11V4.*

Para la figura 13, se observa que al igual que en el mapeo externo la distribución de los elementos es uniforme, de hecho no presenta ningún tipo de irregularidad. A lo largo de toda el área analizada el mapeo es uniforme no presenta secciones brillantes o sin color. Esto último es importante, dado que, el que no se presenten irregulares en el color significa que hay homogeneidad de distribución de los elementos en la superficie.

## Resultados y Discusión

---

Los resultados del análisis elemental para el catalizador Mo11V4 se presentan en la tabla 2.

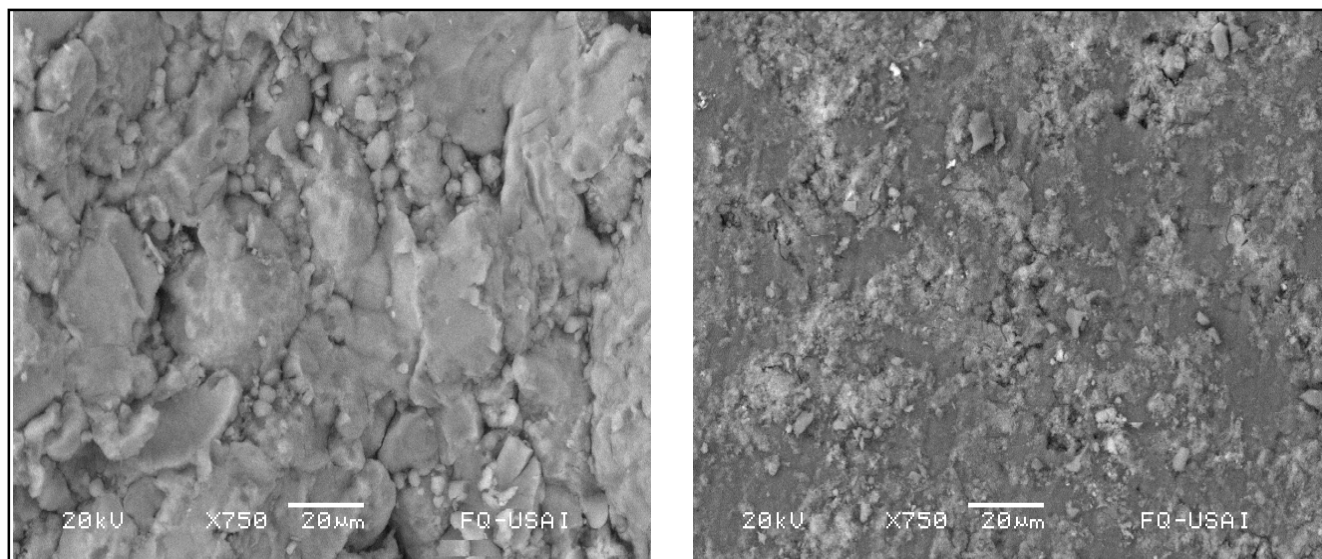
*Tabla 2. Contenido teórico y experimental del catalizador Mo11V4.*

<b>Catalizador</b>	<b>Contenido Nominal Mo (%)</b>	<b>Contenido Nominal V (%)</b>	<b>Contenido Experimental Mo (%)</b>	<b>Contenido Experimental V (%)</b>
Mo11V4 interior	11	4	8.15	1.05
Mo11V4 exterior	11	4	12.52	0.57

Se puede observar que la cantidad de molibdeno y vanadio difiere ampliamente en las diferentes partes del catalizador analizado. Se observa que la parte externa del pellet posee una carga superior de molibdeno a la esperada y en contraste la carga interna es menor a la nominal, de hecho si se suma la cantidad de la carga interior con la exterior y se divide entre 2 (a manera de hacer un primer estimado del promedio de carga para toda la partícula) se observa que corresponde a 10.33 %w, lo que se aproxima mucho a la carga nominal.

Respecto a la carga de vanadio se observa una carga muy inferior a la esperada tanto en la parte interna como externa del catalizador, esto se puede atribuir al hecho de que este catalizador se ha preparado por medio de una impregnación simultánea, en donde la carga de molibdeno corresponde a la teórica para conseguir una monocapa de Mo, entonces el vanadio debió de competir con el molibdeno para tomar los posibles sitios de anclaje, se puede inferir que a las concentraciones de impregnación y las condiciones de calcinación favorecieron el anclaje del molibdeno más que el anclaje del vanadio.

Se tomaron micrografías de los catalizadores, en la figura 14 se muestra la comparación de 2 micrografías del catalizador Mo11V4, la de la izquierda correspondiente a la parte externa y la derecha a la parte interna.



*Fig 14. Micrografía exterior e interior del catalizador Mo11V4.*

En la figura 14 se muestra la morfología del corte externo e interno del catalizador, los puntos brillosos o claros corresponden a elementos de elevada masa atómica; el molibdeno tiene un número atómico de 42, el vanadio de 23, el aluminio de 13 y el oxígeno de 8. El contraste entre cada elemento no es muy claro pero se observan puntos brillantes que posiblemente corresponden a molibdeno y los más opacos a vanadio.

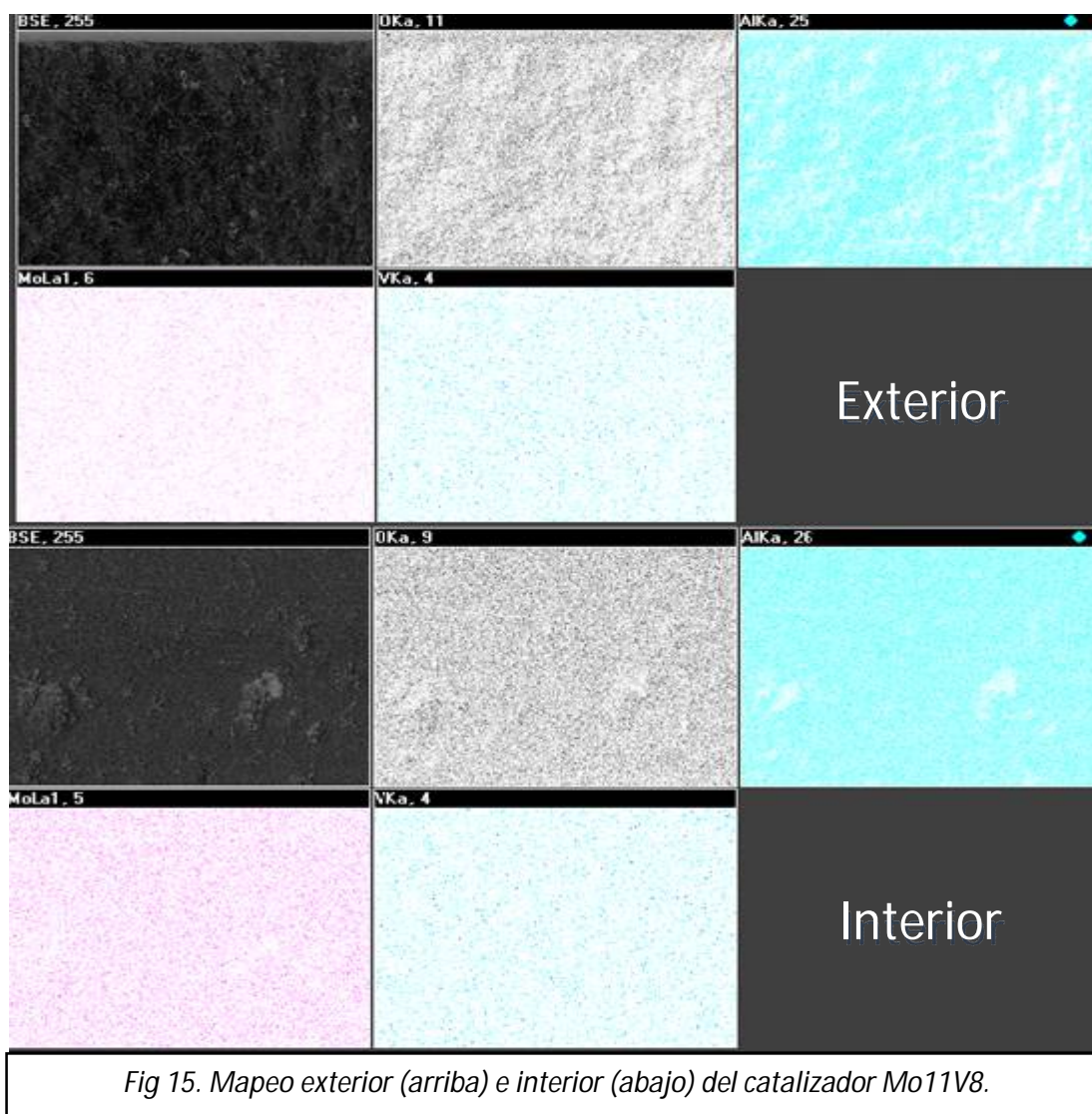
Los mapeos del catalizador Mo11V4 muestran una distribución uniforme de los elementos en la superficie. Los puntos brillantes en las micrografías sugieren singularidades en las cuales la presencia de los elementos más pesados es mayor.

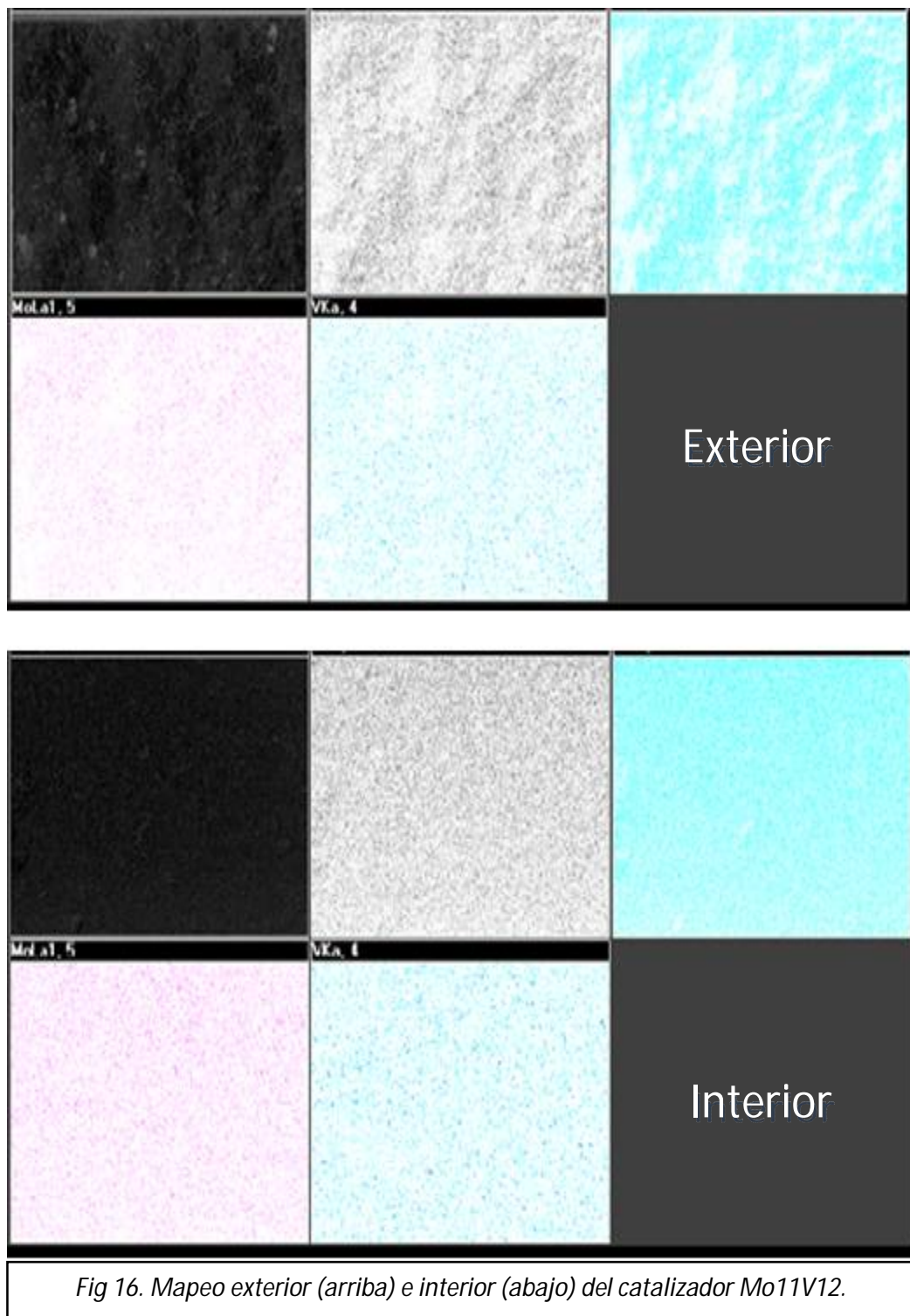
Se pueden ver más puntos brillantes en la parte externa del catalizador que en la parte interna, entonces al considerar el análisis elemental es posible que la movilidad de la fase de impregnación no fuera suficiente para impregnar de manera efectiva toda la partícula, a pesar de las 12 horas de maduración.

## Resultados y Discusión

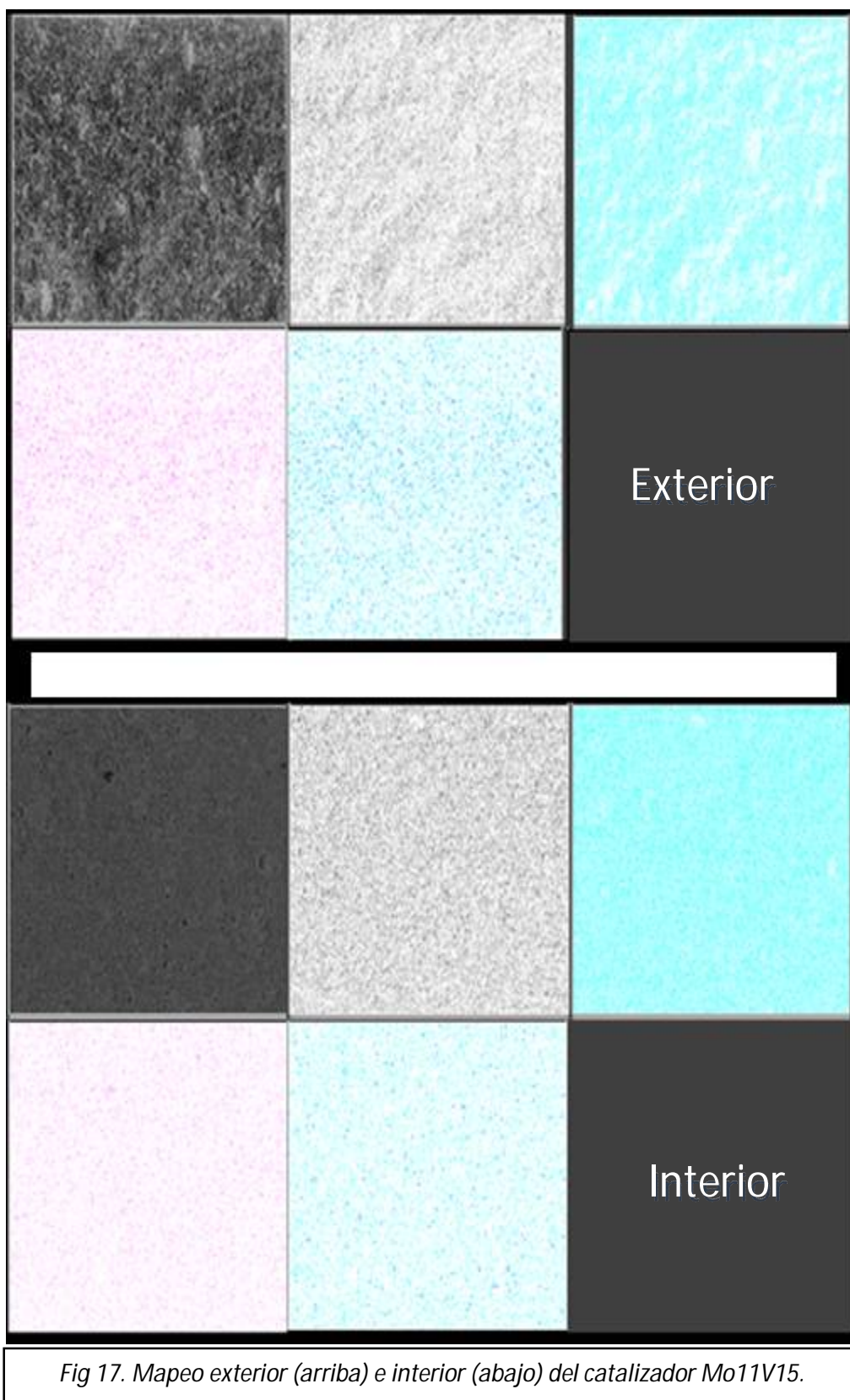
Durante los procesos de impregnación simultánea no se hicieron mediciones de viscosidad pero en función de la experiencia al preparar las disoluciones de impregnación se observó que la cantidad de soluto era muy elevada pues la preparación de las mismas duró entre 4 y 6 horas para disolver las sales, tomando en cuenta esto, se explica la diferencia de fase activa entre la parte central del catalizador y la parte más externa.

Para los catalizadores Mo11V8, Mo11V12 y Mo11V15 se muestran los mapeos tanto de la zona externa como interna en las figuras 15, 16 y 17.





*Fig 16. Mapeo exterior (arriba) e interior (abajo) del catalizador Mo11V12.*



*Fig 17. Mapeo exterior (arriba) e interior (abajo) del catalizador Mo11V15.*



## Resultados y Discusión

---

Para los catalizadores Mo11V8, Mo11V12 y Mo11V15 la distribución de los elementos es uniforme tanto en el corte interno como en la zona externa, en ninguno de los mapeos de las figuras 15, 16 y 17 se observan irregularidades en los colores.

Los resultados del análisis elemental de los catalizadores Mo11V8, Mo11V12 y Mo11V15 se presentan en la tabla 3.

*Tabla 3. Contenido teórico y experimental para los catalizadores Mo11V8, Mo11V12 y Mo11V15.*

<b>Catalizador</b>	<b>Contenido Nominal Mo (%)</b>	<b>Contenido Nominal V (%)</b>	<b>Contenido Experimental Mo (%)</b>	<b>Contenido Experimental V (%)</b>
Mo11V8 interior	11	8	2.93	1.38
Mo11V8 exterior	11	8	5.26	1.21
Mo11V12 interior	11	12	3.13	4.96
Mo11V12 exterior	11	12	4.34	3.14
Mo11V15 interior	11	15	3.16	5.74
Mo11V15 exterior	11	15	4.21	3.27

Los resultados de análisis elemental de los 3 catalizadores son muy diferentes de los mostrados en la tabla 2.

La presencia de cargas mayores a 4%w de vanadio en una impregnación simultánea acarrea problemas para que el molibdeno se ancle a la superficie del catalizador, tomando como referencia la parte exterior del catalizador, se observa que a medida que se aumenta la carga de vanadio la presencia de molibdeno disminuye.

## Resultados y Discusión

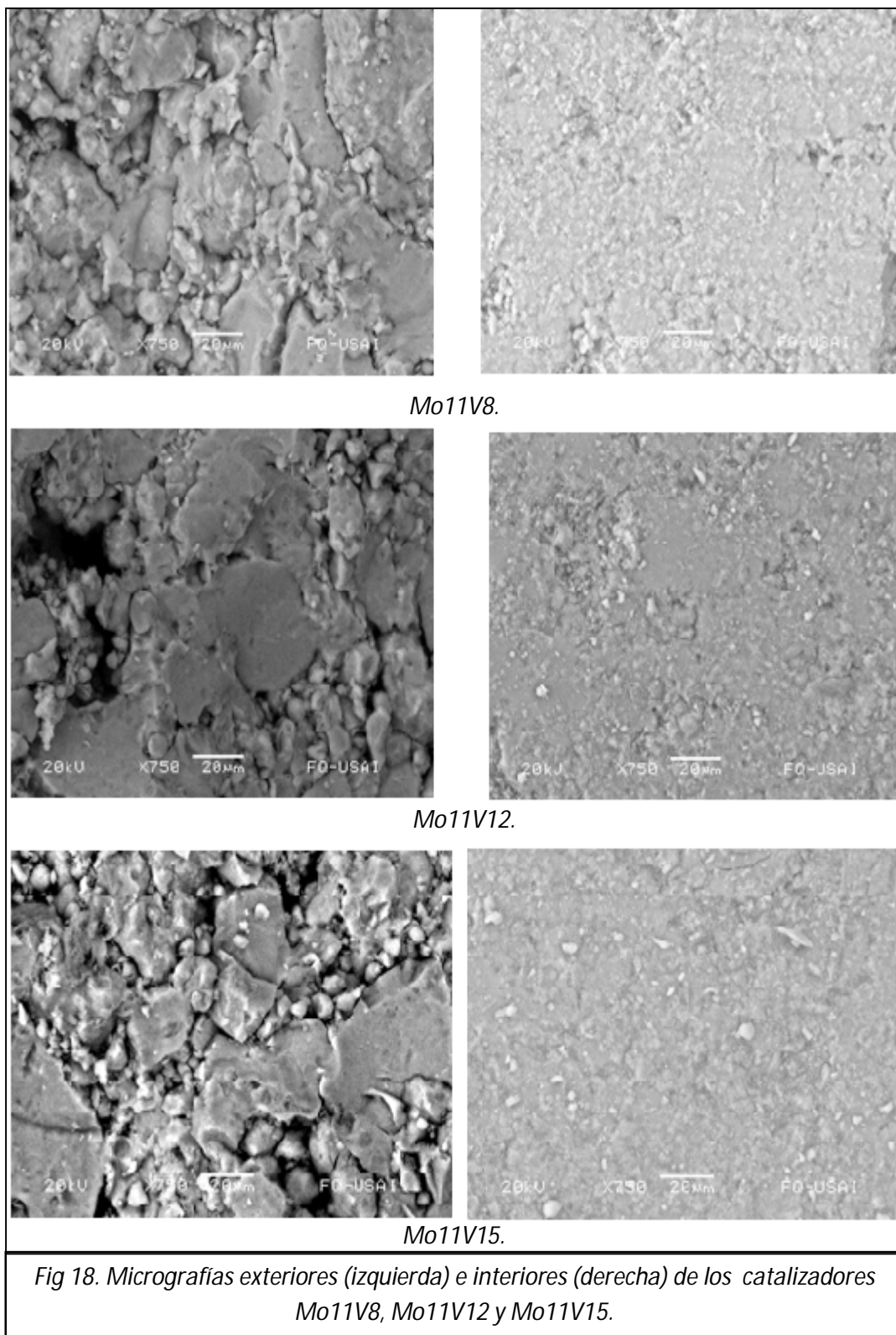
---

Esta peculiaridad posiblemente sea consecuencia de que las especies de vanadio al estar en concentraciones mayores compiten de manera más efectiva por los sitios de anclaje en el soporte, desplazando a las especies de molibdeno; siendo el mismo fenómeno que presenta el catalizador Mo11V4, pero esta vez inverso, pues las concentraciones de vanadio son mayores y esta vez se beneficia el anclaje del vanadio y no el del molibdeno.

Se debe de señalar el que el porcentaje de vanadio sobre la superficie externa del catalizador Mo11V8 es aproximadamente el doble de la del catalizador Mo11V4 (tabla 2) y el porcentaje de molibdeno en Mo11V8 es un tercio de lo que es en Mo11V4 por lo que la relación no es lineal.

Con respecto al porcentaje en el interior de la partícula se observa que el molibdeno alcanza cada vez menos el interior de la partícula disminuyendo su presencia y por el contrario la presencia de vanadio aumenta incluso teniendo un porcentaje más elevado que el de la parte externa de la partícula, esto posiblemente sea consecuencia de que el vanadio crea un “tapón” o “manto” sobre la superficie externa de la partícula permitiendo que el vanadio viaje a través de los poros por difusión mientras que la de molibdeno se ve cada vez más impedida dado que menos carga de molibdeno alcanza la superficie externa.

La figura 18 muestra las micrografías exteriores e interiores de los catalizadores Mo11V8, Mo11V12 y Mo11V15.



## Resultados y Discusión

---

En la figura 18 se ve que la superficie en la zona externa (izquierda) de los 3 catalizadores mostrados tiene más zonas brillosas, especialmente el catalizador Mo11V15, que la zona interna. También se observa que aumenta ligeramente la presencia puntos brillosos en el corte interno de la partícula con el aumento de carga de vanadio.

La deficiencia de vanadio y molibdeno en el centro de la partícula, a pesar de que la carga total de estos se incremente, es consecuencia de problemas de transferencia de masa, es decir, de la cantidad de molibdeno y vanadio que se trata de impregnar en el soporte, pues la solución cada vez es más densa y viscosa haciendo que las especies pierdan movilidad.

A continuación se analizarán los resultados de SEM y EDX obtenidos para los catalizadores en polvo. La figura 19 muestra el mapeo elemental realizado para el catalizador Mo7, el cual funcionó como base para la preparación de los catalizadores Mo7V3, Mo7V6, Mo7V9 y Mo7V6C.

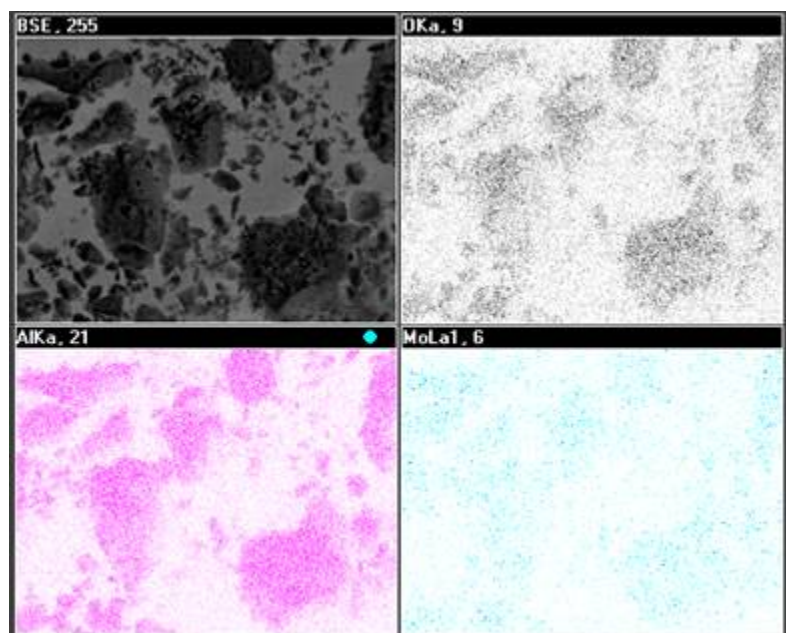


Fig 19. Mapeo del catalizador Mo7

## Resultados y Discusión

---

Para la figura 19 el color gris oscuro corresponde a una imagen general de la zona analizada, el color gris claro indica la presencia de oxígeno, el morado refiere a la presencia de aluminio y finalmente el azul claro a la presencia de molibdeno.

La primera observación en esta figura es que las partículas catalíticas (polvo) son comparablemente más pequeñas que el pellet. De manera cualitativa se observa una buena dispersión del molibdeno en el catalizador indicando una buena preparación de este catalizador base para el resto de los catalizadores bimetálicos.

Los resultados del análisis elemental para el catalizador Mo7 se pueden ver en la tabla 4.

*Tabla 4. Contenido teórico y experimental del catalizador Mo7.*

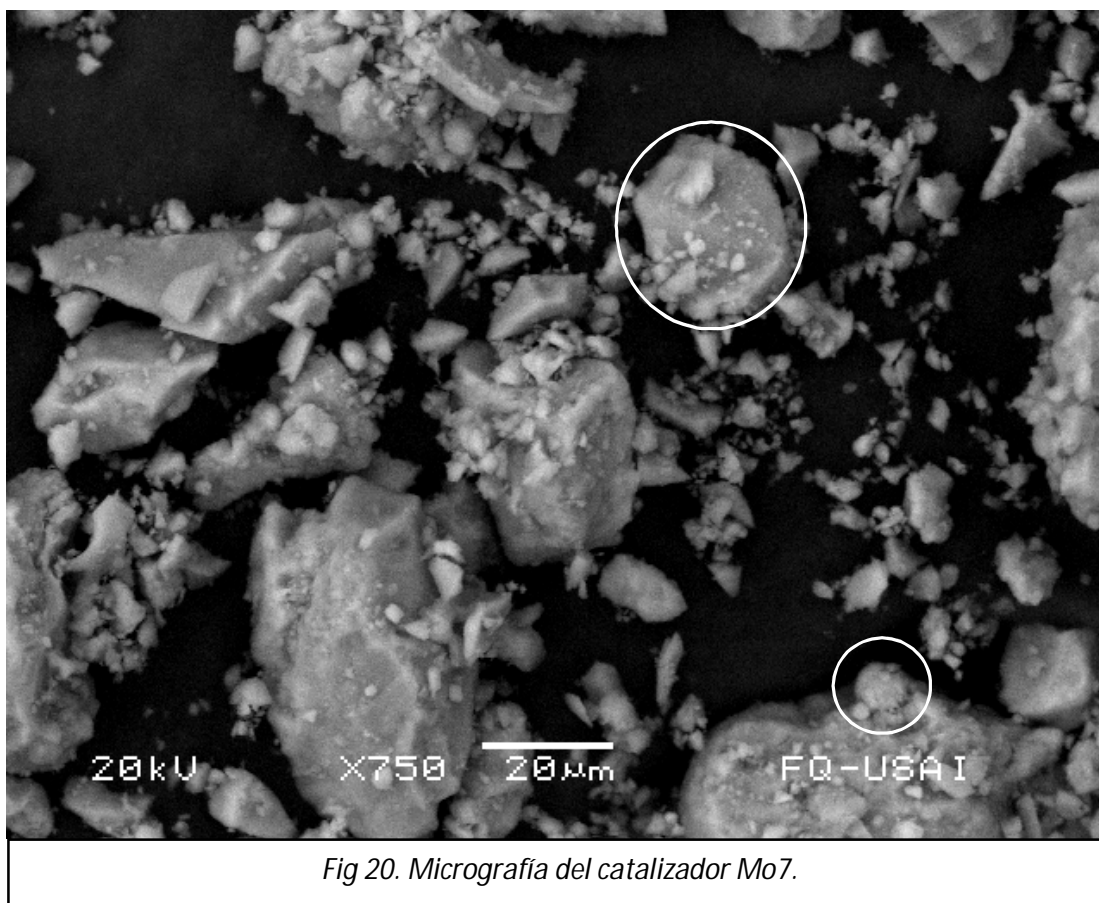
<b>Catalizador</b>	<b>Contenido Nominal Mo (%)</b>	<b>Contenido Experimental Mo (%)</b>
Mo7	7	7.21

Los resultados mostrados en la tabla 4 indican que la impregnación por volumen de poro en polvos de  $\gamma$ -alúmina logra alcanzar la carga nominal esperada.

El éxito de esta impregnación es un indicio más de que los pellets cilíndricos de la alúmina Gilder generan problemas de transferencia de masa al realizar una impregnación simultánea.

Se debe de recordar que este catalizador corresponde a la primera impregnación de fase activa de una preparación en secuencia de los catalizadores bimetálicos Mo7V3, Mo7V6, Mo7V9 y Mo7V6C, por lo que la eficacia de este método de impregnación no se corroborará hasta realizar la impregnación de las cargas correspondientes de vanadio.

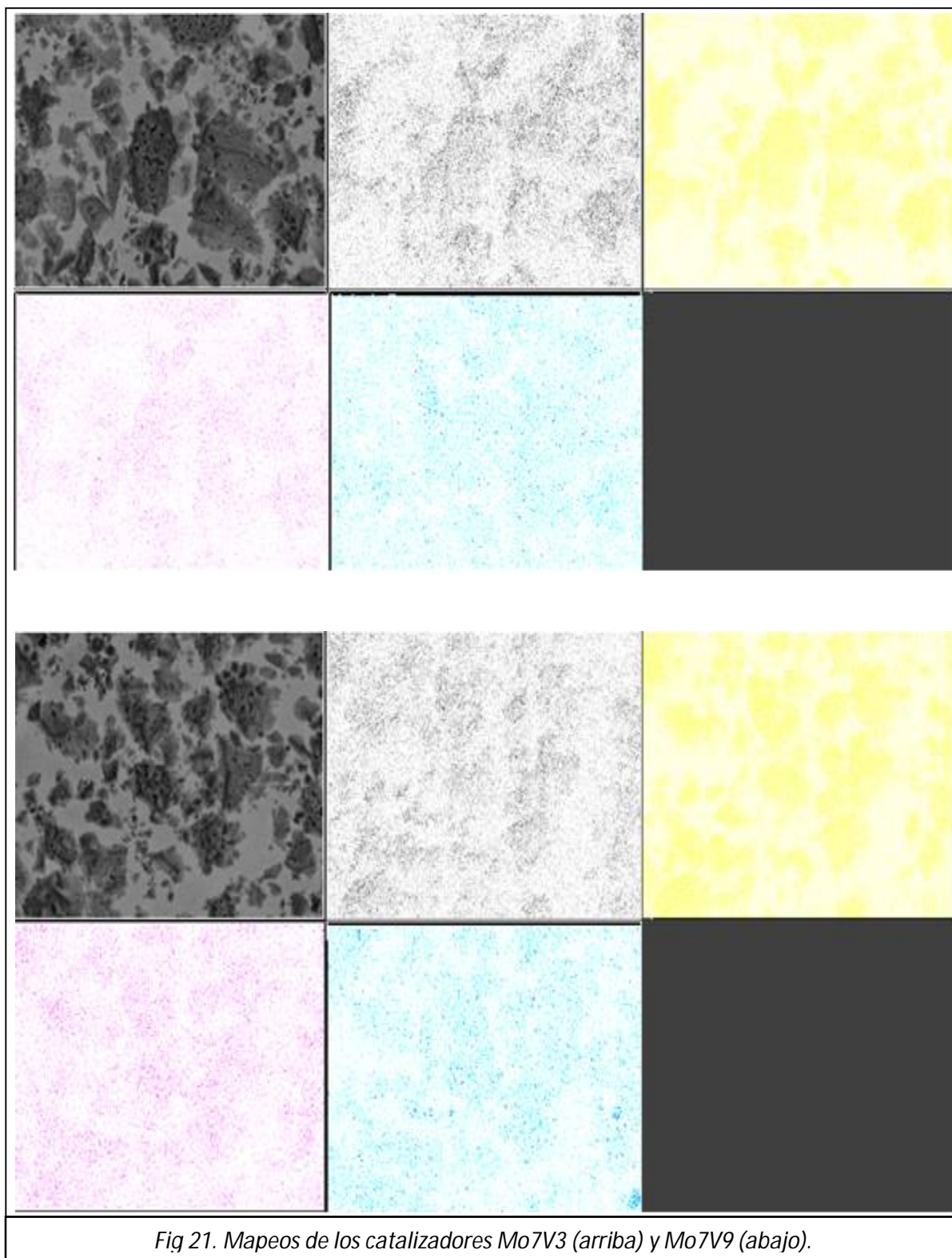
Se tomaron micrografías de la superficie del catalizador Mo7, en la figura 20 se puede ver una de las ampliaciones obtenidas.

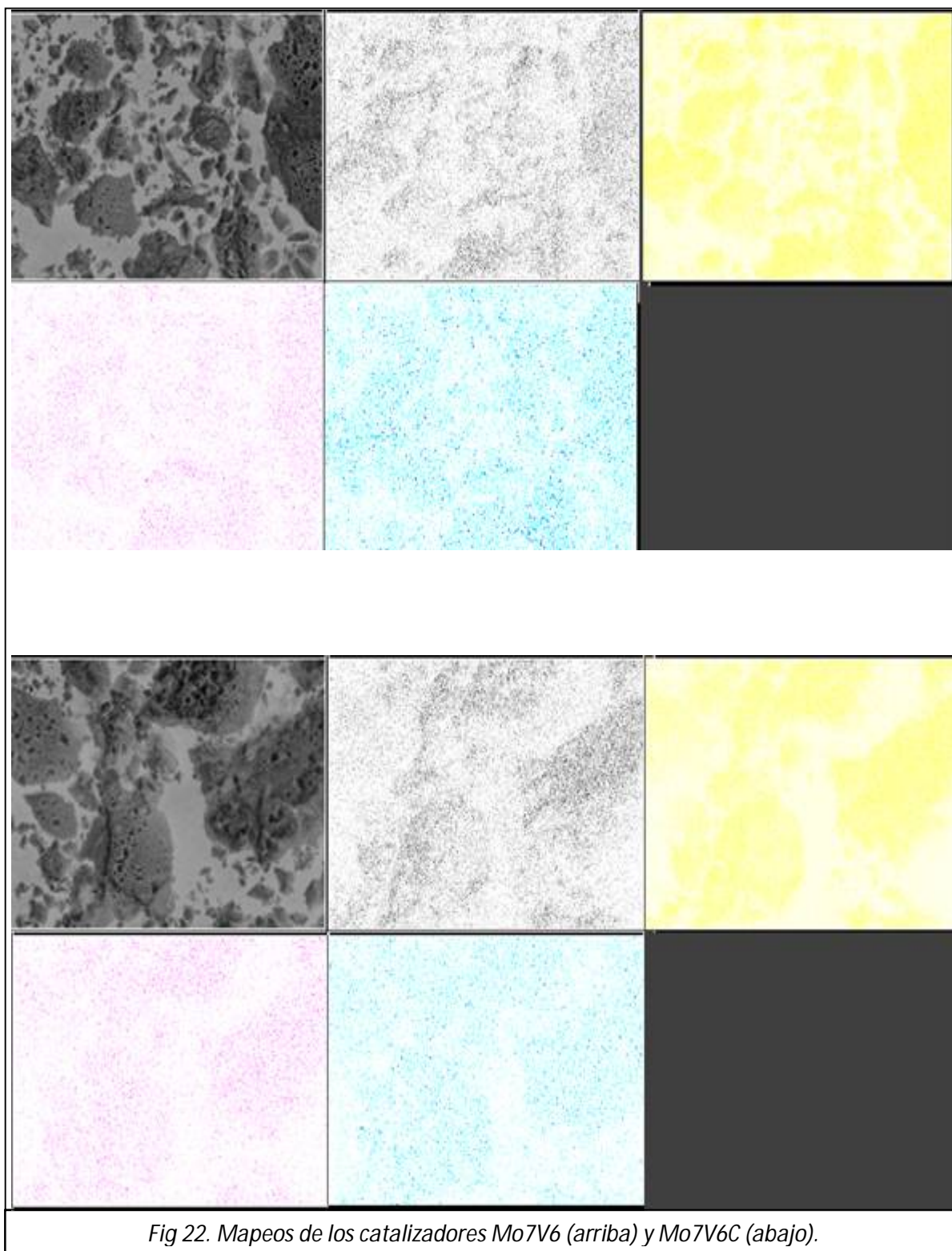


Bajo el análisis visual de la figura 20 se puede decir que para el catalizador Mo7 la morfología de las partículas catalíticas es, en general, irregular.

A pesar de esto, hay ciertas particularidades como las que están encerradas en círculos las cuales exhiben una forma geométrica definida; sin embargo, el mapeo elemental del catalizador Mo7 no mostro zonas de un solo color descartando la posibilidad de un cristal, además de que no presenta el brillo correspondiente, entonces estas formas podrían ser una coincidencia en la morfología de la partícula.

En las figuras 21 y 22 se muestran los mapeos de análisis cualitativo elemental de los catalizadores Mo7V3, Mo7V6, Mo7V9 y Mo7V6C.





*Fig 22. Mapeos de los catalizadores Mo7V6 (arriba) y Mo7V6C (abajo).*



## Resultados y Discusión

---

Para las figuras 21 y 22 el color gris oscuro es una imagen general de la zona analizada, el gris claro representa al oxígeno, el amarillo al aluminio, el morado al molibdeno y el azul al vanadio. Se muestran los mapeos por pares, en la figura 22 se observan los catalizadores Mo7V6 y Mo7V6C con la finalidad de comparar rápidamente la diferencia entre ellos, dado que, como se mencionó en el apartado de metodología experimental, estos 2 catalizadores solo difieren en su preparación por la metodología de calcinación.

Tanto para la figura 21 como la 22 se observa una buena distribución tanto para el molibdeno como para el vanadio. No se observan zonas con déficit de algún color.

La figura 22 no muestra diferencia relevante entre el catalizador calcinado en mufla y el catalizador calcinado en el reactor; sin embargo, deben de considerarse el resto de las caracterizaciones y las pruebas de actividad para analizar completamente la implicación en el cambio de calcinación entre estos 2 catalizadores.

Los resultados del análisis elemental de los catalizadores Mo7V3, Mo7V6, Mo7V9 y Mo7V6C se presentan en la tabla 5.

<i>Tabla 5. Contenido teórico y experimental para los catalizadores Mo7V3, Mo7V6, Mo7V6C y Mo7V9.</i>				
<b>Catalizador</b>	<b>Contenido Nominal Mo (%)</b>	<b>Contenido Nominal V (%)</b>	<b>Contenido Experimental Mo (%)</b>	<b>Contenido Experimental V (%)</b>
Mo7V3	7	3	6.69	3.74
Mo7V6	7	6	6.68	6.68
Mo7V6C	7	6	6.17	6.69
Mo7V9	7	9	6.14	9.67

La carga nominal para los catalizadores bimetálicos para ambos metales corresponde a la experimental con pequeñas desviaciones, las cuales se consideran aceptables para los fines de este trabajo.

## Resultados y Discusión

Según la información que se obtiene del análisis elemental y del análisis cualitativo de los mapeos se puede decir que la preparación de los catalizadores por impregnación sucesiva permite un mejor control de la impregnación del vanadio y molibdeno en el soporte, para este caso en particular. Debe también considerarse el hecho de que se han mitigado los problemas de transferencia de masa externos al utilizar polvos de alúmina como soporte de impregnación, dado que, la transferencia de masa externa es función del diámetro de la partícula catalítica y la velocidad del fluido circundante, la cual es constante para todas las pruebas.

Se tomaron micrografías de los catalizadores en polvo, la figura 23 presenta ampliaciones en una misma escala de los cuatro catalizadores.

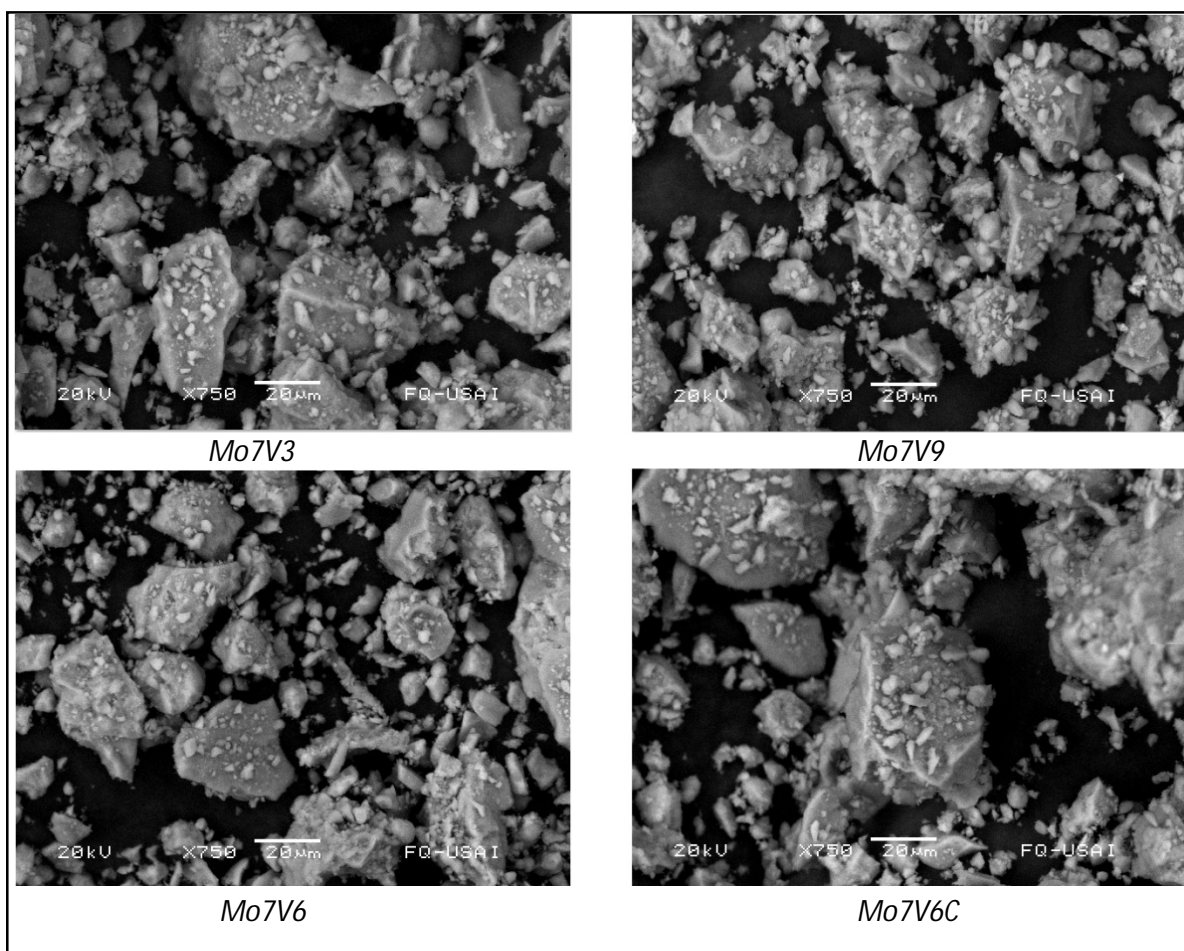


Fig 23. Micrografías de los catalizadores Mo7V3, Mo7V9, Mo7V6 y Mo7V6C.

Las micrografías de los catalizadores en polvo son muy similares entre sí, no se observan particularidades en sus morfologías y son muy parecidas a la micrografía del catalizador Mo7, tan solo se aprecian más puntos brillosos indicando la presencia de vanadio y molibdeno, lo cual es congruente pues se ha impregnado el vanadio.

### 4.2 Reducción a temperatura programada

A continuación se presentan los resultados de las reducciones a temperaturas programadas para todos los catalizadores.

Primero se muestra el termograma del catalizador Mo7 y junto con este se muestran los termogramas de los catalizadores monometálicos de vanadio con cargas 3, 6 y 9 %w, los cuales, se incluyen en este trabajo con la finalidad de tener una referencia de como la impregnación del vanadio en el catalizador de molibdeno cambia las interacciones con el soporte en los catalizadores bimetálicos en polvo.

Las cargas 4, 8, 12 y 15 %w en vanadio correspondientes a los puntos de comparación para los catalizadores en pellet no se incluyen dado que se determinó que estos catalizadores no son adecuados para realizar la ODS; lo cual se terminará de confirmar cuando se presenten los resultados de las pruebas de actividad, sin embargo si se presentan los TPRs de los catalizadores bimetálicos en pellet ofreciendo una discusión del efecto de la carga de vanadio en la impregnación simultánea.

En la figura 24 se muestran los termogramas para el catalizador Mo7, los 4 catalizadores de referencia de vanadio y los 4 catalizadores bimetálicos en polvo (Mo7V3, Mo7V6, Mo7V9 y Mo7V6C).

## Resultados y Discusión

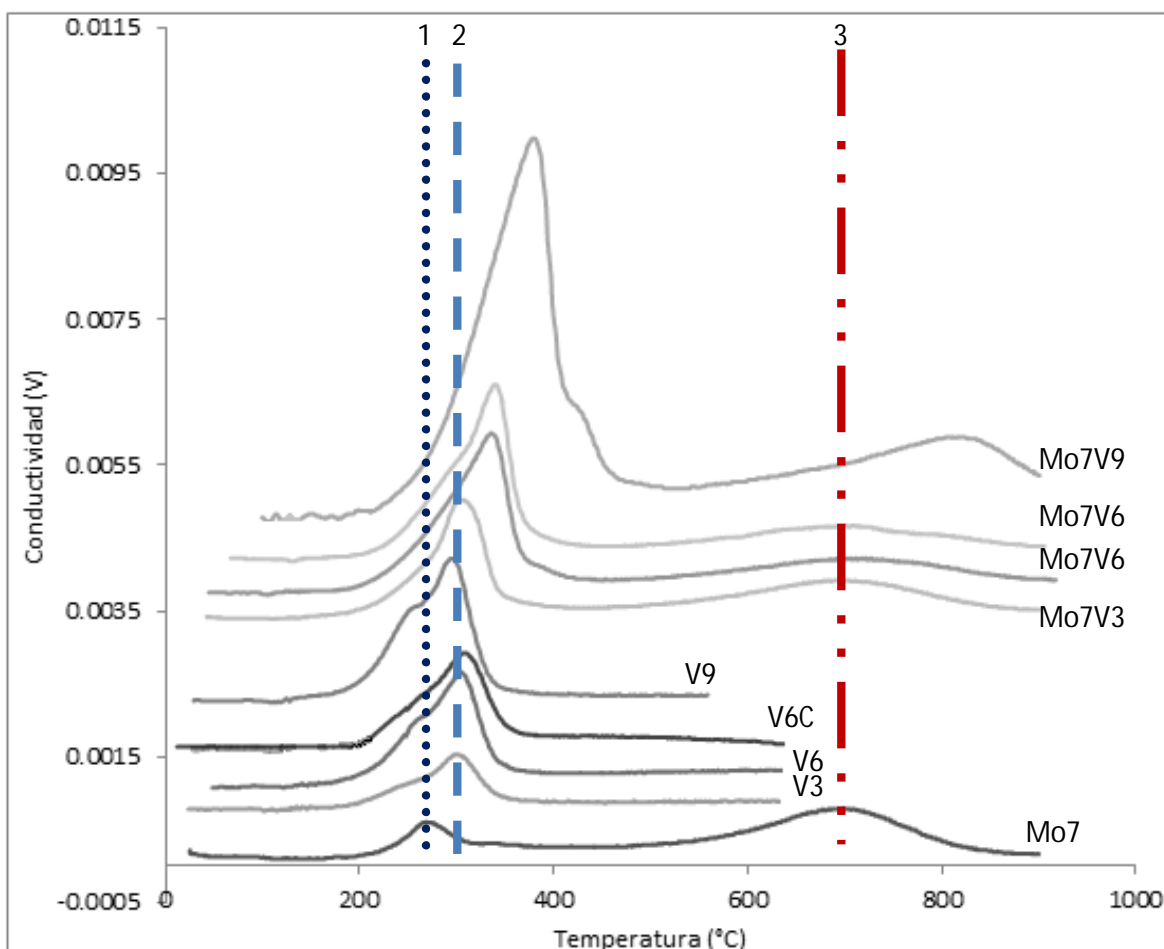


Fig 24. Termogramas para los catalizadores de referencia y los catalizadores en polvo

Los termogramas de la figura 24 se analizan con la finalidad de estudiar la reducibilidad de las diferentes especies de óxido de vanadio y molibdeno en el soporte.

El termograma del catalizador Mo7 exhibe 2 picos, el primero entre 215°C y 310°C con una temperatura máxima de reducibilidad de alrededor de 280°C (línea vertical 1) correspondiente a óxidos de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  octaédrico y el segundo pico más largo en su intervalo de reducibilidad y de mayor temperatura con una temperatura máxima de reducibilidad de aproximadamente 700°C (línea vertical 3) corresponde a óxido de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  tetraédrico con una contribución de óxido de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  octaédrico.

## Resultados y Discusión

---

Entre los 2 picos se observa una meseta que los conecta, la cual corresponde a especies de reducibilidad intermedia asociadas a especies poliméricas y segregadas de  $\text{MoO}_3$  (Hernández et al., 2014).

Para los termogramas de los catalizadores de referencia V3, V6, V6C y V9 se observa un pico asimétrico que empieza alrededor de los  $200^\circ\text{C}$  con una temperatura máxima de reducción cerca de los  $310^\circ\text{C}$  (línea vertical 2).

A medida que aumenta la carga de vanadio aumenta el área total del pico debido a la mayor presencia de especies de vanadio reducibles. La presencia de un hombro en el pico entre los  $210^\circ\text{C}$  y  $270^\circ\text{C}$  se atribuye a especies con menor interacción con el soporte que las que presentan el resto de las especies de vanadio.

En los catalizadores bimetalicos se observa que la temperatura máxima de reducción para el pico de vanadio se desplaza hacia temperaturas mayores a medida que se aumenta la carga, indicando que a medida se aumenta la carga de vanadio, junto con  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  octaédrico, se favorece el anclaje de estos óxidos.

El pico correspondiente a  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  tetraédrico (con excepción del catalizador Mo7V9) sufre un estiramiento, cubriendo un rango más largo de temperaturas de reducción, aumentando la variedad de fuerza de anclaje al soporte; es decir que a pesar de que se mantiene la temperatura máxima de reducción en estos, está no es tan pronunciada con respecto a todo el pico.

Con respecto al catalizador Mo7V9 el pico de molibdeno tetraédrico no incrementa su rango de temperaturas de reducción si no que aumenta su temperatura máxima de reducibilidad, sugiriendo que se ha promovido un anclaje más fuerte para las especies tetraédricas de molibdeno, consecuencia de un reordenamiento global de las especies en la monocapa.

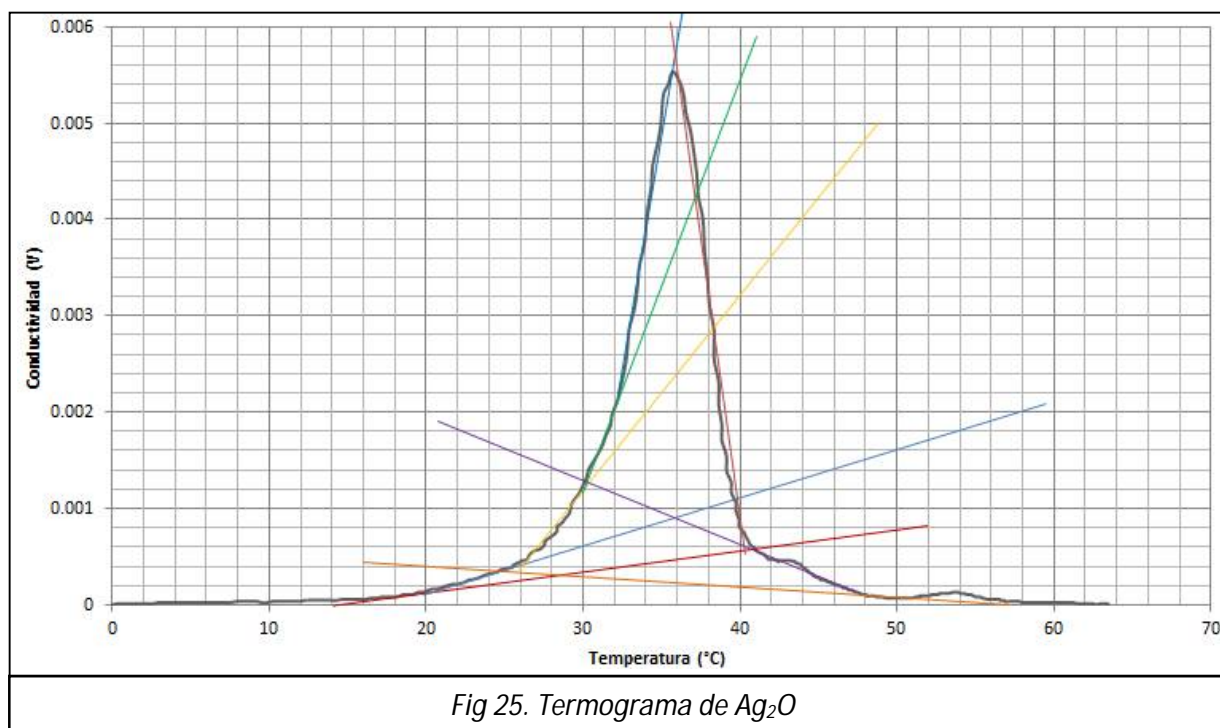
El catalizador Mo7V9 exhibe además un hombro en la parte derecha del pico de baja temperatura, este hombro corresponde con especies poliméricas de molibdeno (Rodríguez., 2014).

## Resultados y Discusión

En cuanto a los catalizadores Mo7V6 y Mo7V6C no hay diferencia representativa entre sus termogramas indicando que no hay influencia en el anclaje de la fase activa entre el catalizador calcinado en mufla con respecto al catalizador calcinado en el reactor.

El pico de vanadio de baja temperatura se traslapa con el pico correspondiente a las especies octaédricas de molibdeno. Es necesario cuantificar el área bajo la curva de los termogramas.

Se realizó una reducción a temperatura programada de óxido de plata para tener una idea de la cantidad de sustancia que se reduce en los termogramas mostrados en la figura 24. Se utiliza este óxido como referencia porque es una reducción completa y bien conocida que ocurre a temperaturas no muy altas (100°C). En la figura 25 se muestra el termograma de la reducción de 0.01g de óxido de plata ( $4.32 \times 10^{-5}$  mol).



El termograma de la figura 25 se encuentra normalizado tanto en el eje de las abscisas como en el de las ordenadas (el termograma se ha llevado al origen del

## Resultados y Discusión

---

plano) con la finalidad de poder realizar un cálculo más fácil del área bajo la curva que representan los 0.01g de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Para integrar el pico se dividió en varias rectas (en colores) y se integraron de manera analítica siendo evaluadas en los intervalos que correspondientemente representaran el área equivalente del pico, posteriormente se suman las áreas individuales y se obtiene el área equivalente del pico, para el caso de la reducción completa de 0.01g de óxido de plata se tiene que su área equivalente corresponde a  $0.039^\circ\text{C}$ .

Este mismo procedimiento se ha utilizado para el resto de los termogramas de los catalizadores de la figura 24, los resultados se muestran en la tabla 6.

*Tabla 6. Área bajo la curva de los termogramas de los catalizador en polvo.*

Catalizador	Área ( $^\circ\text{C V}$ )
V3	0.056
V6	0.128
V6C	0.116
V9	0.160
Mo7	0.212
Mo7V3	0.279
Mo7V6	0.349
Mo7V6C	0.339
Mo7V9	0.419

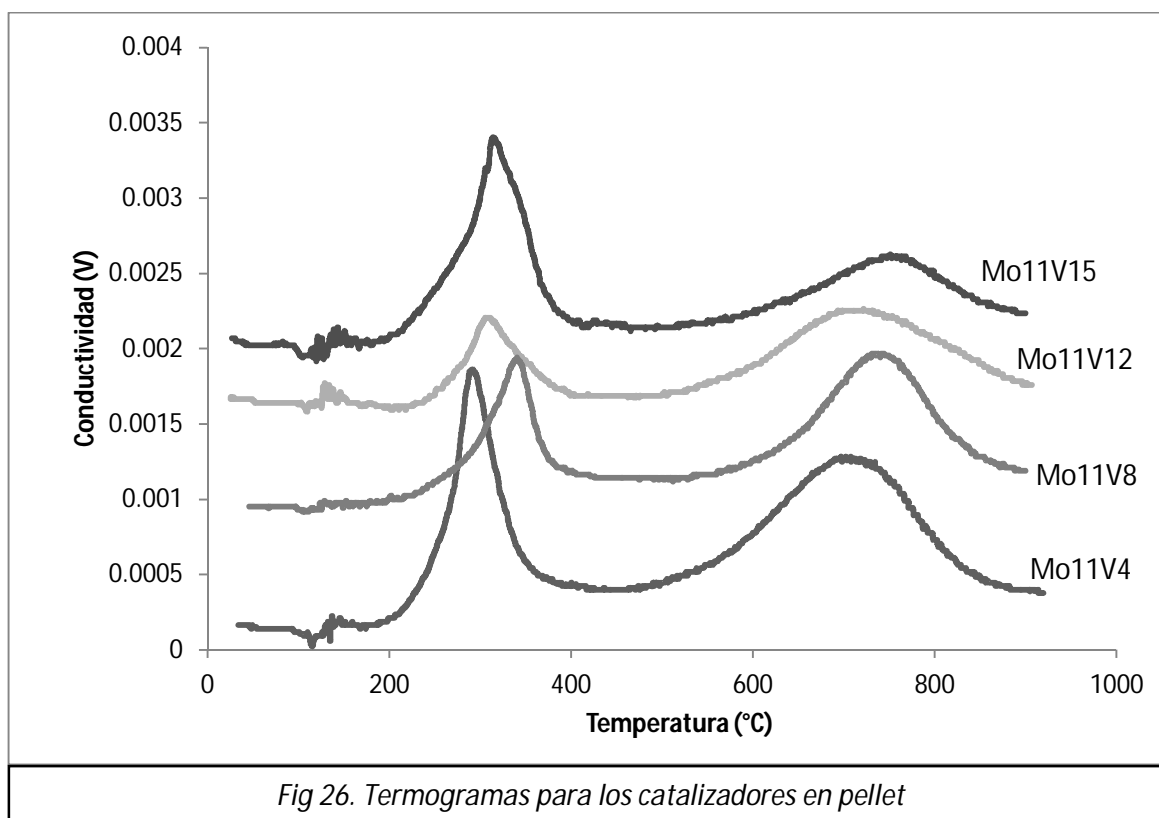
La tabla 6 muestra el que el área de los catalizadores bimetálicos es aproximadamente equivalente a la suma del área individual de los catalizadores de referencia correspondientes, esto sugiere que la fase activa de molibdeno inicial se mantiene anclada en el soporte y solo varía la fuerza de anclaje como se observa en la figura 24.

El pico de baja temperatura del catalizador Mo7V9 es inusualmente grande, pero su área bajo la curva del termograma corresponde aproximadamente a la suma de las referencias. El tamaño del pico podría ser consecuencia de que a cargas elevadas de vanadio junto con el molibdeno se promueve la formación de especies de fácil reducibilidad.

## Resultados y Discusión

Debe también señalarse que hay una pequeña diferencia entre el área del catalizador Mo7V6 y el catalizador Mo7V6C justo como indican los resultados de análisis elemental sugiriendo que una pequeña parte de la fase activa en el catalizador Mo7V6C no es reducible.

Por otro lado en la figura 26 se presentan los termogramas para los catalizadores bimetálicos en pellet.



En los termogramas de catalizadores en pellet, el primer pico corresponde a la contribución de las especies octaédricas de molibdeno y los óxidos de vanadio, el segundo pico corresponde solo a las especies tetraédricas de molibdeno.

Se observa que los catalizadores Mo11V8, Mo11V12 y Mo11V15 poseen una área menor que el catalizador Mo11V4 indicando que en realidad poseen menos especies ancladas al soporte justo como el análisis elemental sugirió anteriormente (tabla 3). Esto concuerda con el que a pesar de que estos catalizadores se prepararon con una carga global mayor de fase activa el método



## Resultados y Discusión

---

de preparación no permitió que la fase activa se anclara al soporte de manera efectiva indicando que una impregnación simultánea no es adecuada para la preparación de estos catalizadores y que existen problemas de transferencia de masa.

Se observan también que las temperaturas máximas de reducibilidad para ambos picos de todos los termogramas varían entre sí, sin embargo, no se puede obtener información fiable del análisis de estas variaciones dado que la carga real de cada catalizador en pellet no es la que se pretendía impregnar.

### 4.3 Pruebas de actividad

En esta sección primero se muestran los resultados de las pruebas de actividad de referencia de los catalizadores Mo7, V3, V6, V6C y V9, después se presentan los resultados de las pruebas con los catalizadores bimetálicos en polvo y se ofrece una discusión al respecto.

Posteriormente se muestran los resultados de los catalizadores bimetálicos en pellet y sus referencias monometálicas en forma de pellet (Mo7P, Mo11, V8 y V12).

Adicionalmente se muestran resultados de pruebas con algunos de los catalizadores en pellet molidos para mitigar los problemas de transferencia de masa, esta comparación tiene como finalidad evaluar el si aumenta, disminuye o permanece igual la producción del catalizador en pellet cuando no se encuentra como forma de pellet en el medio de reacción.

La figura 27 muestra los perfiles de producción de sulfona de las 3 especies organoazufradas del medio de reacción para los catalizadores de referencia Mo7, V3, V6, V6C y V9.

## Resultados y Discusión

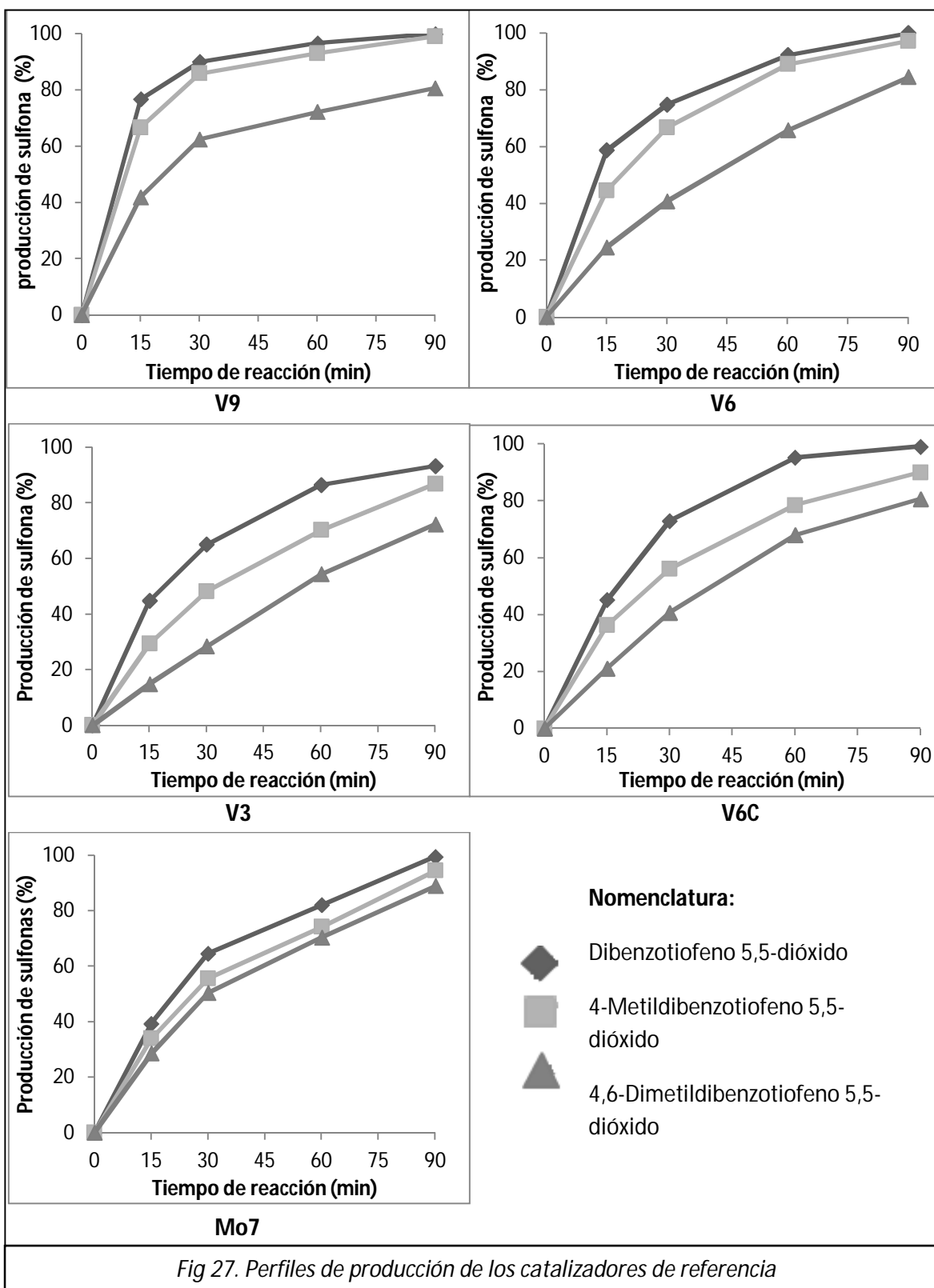


Fig 27. Perfiles de producción de los catalizadores de referencia

## Resultados y Discusión

---

En los catalizadores V3, V6 y V9 se observa que a medida que aumenta la carga de vanadio mejora la producción de sulfonas.

El catalizador V9 alcanza conversiones cercanas al 100% alrededor de los 60 minutos de reacción, el catalizador V6 a los 90 minutos de reacción y el catalizador V3 no logra alcanzar tales conversiones en el tiempo que se ha operado el reactor, sin embargo, para estos 3 catalizadores se observa que no hay buena actividad en la producción del 4,6-Dimetildibenzotiofeno 5,5-dióxido, alcanzando entre el 60 y 80% de producción para los 3 catalizadores.

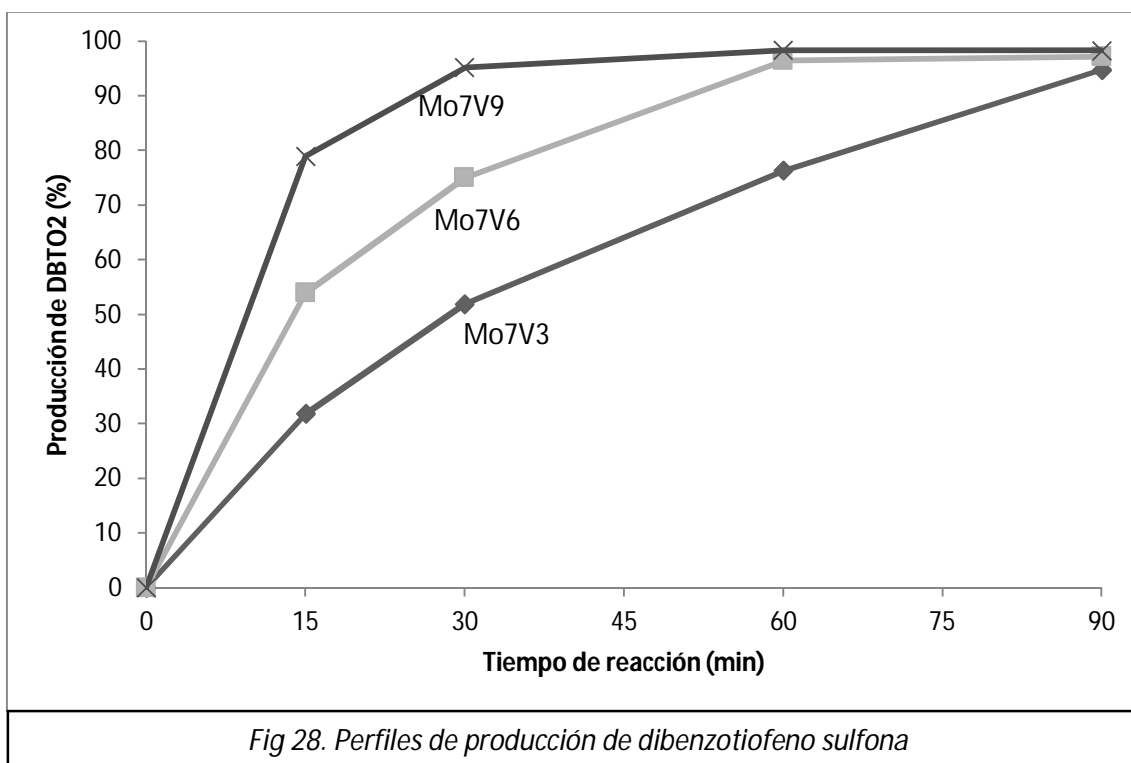
El catalizador Mo7 logra alcanzar producciones cercanas al 100% para los 3 compuestos organoazufrados a los 90 minutos de reacción, para este catalizador la actividad es similar en la producción de las 3 sulfonas.

Los catalizadores V6, V6C y V9 son ligeramente más activos que el catalizador Mo7, pues estos alcanzan mayores producciones más rápido, pero son malos en cuanto a la producción del 4,6-Dimetildibenzotiofeno 5,5-dióxido, problema que no presenta el catalizador Mo7 dado que la producción de las 3 sulfonas es similar a los 90 minutos de operación del reactor.

Respecto a la diferencia de actividad entre el catalizador V6 y V6C se observa que el catalizador V6 es ligeramente más activo especialmente a tiempos cortos; pero a tiempos más largos (60, 90 min) el catalizador V6C alcanza producciones ligeramente más altas, exclusivamente para el Dibenzotiofeno 5,5-dióxido. Adicionalmente parece ser que el 4-Metildibenzotiofeno 5,5-dióxido es menos activo en el catalizador V6C que en el catalizador V6 donde alcanza una producción muy similar a la del Dibenzotiofeno 5,5-dióxido.

Para los catalizadores bimetálicos en polvo Mo7V3, Mo7V6 y Mo7V9 se muestra en la figura 28 un gráfico que esquematiza la variación de la actividad en ODS para la producción del Dibenzotiofeno 5,5-dióxido según la carga de vanadio en el catalizador.

## Resultados y Discusión



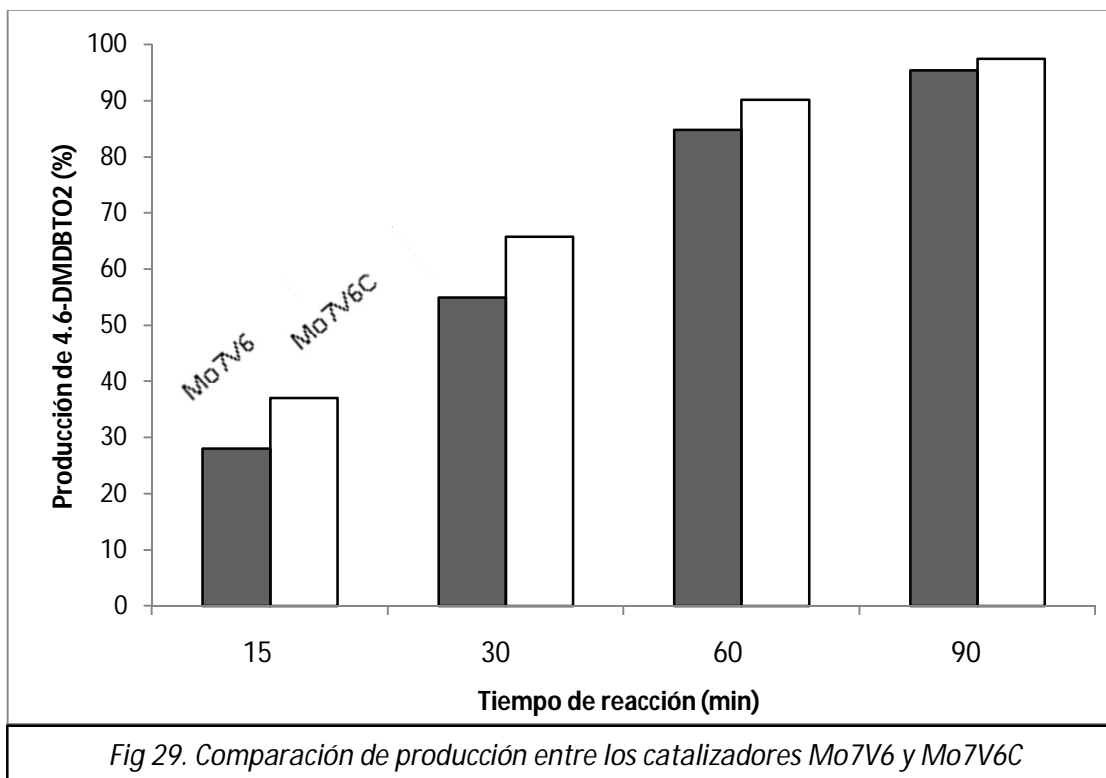
Se observa en la figura 28 que la presencia de vanadio mejora la actividad del catalizador. Para el catalizador Mo7V9 se alcanza una producción cercana al 100% a los 30 minutos de reacción, el catalizador Mo7V6 alcanza una conversión similar a los 60 minutos de reacción y el catalizador Mo7V3 la alcanza aproximadamente a los 90 minutos de reacción.

El comportamiento indica que a mayor presencia de vanadio aumenta la actividad catalítica en ODS, sin embargo no se puede extrapolar el comportamiento a cargas más altas o bajas dado que no se puede inferir con certeza que la tendencia se mantenga.

Los resultados para el 4-Metildibenzotiofeno 5,5-dióxido y el 4,6-Dimetildibenzotiofeno 5,5-dióxido no se muestran en la figura 28 pero comparten un comportamiento similar al mostrado por el Dibenzotiofeno 5,5-dióxido.

En cuanto a los resultados de variación en los catalizadores bimetálicos calcinados a diferente condición se muestra, en la figura 29, un gráfico comparando la diferencia de actividad entre estos.

## Resultados y Discusión

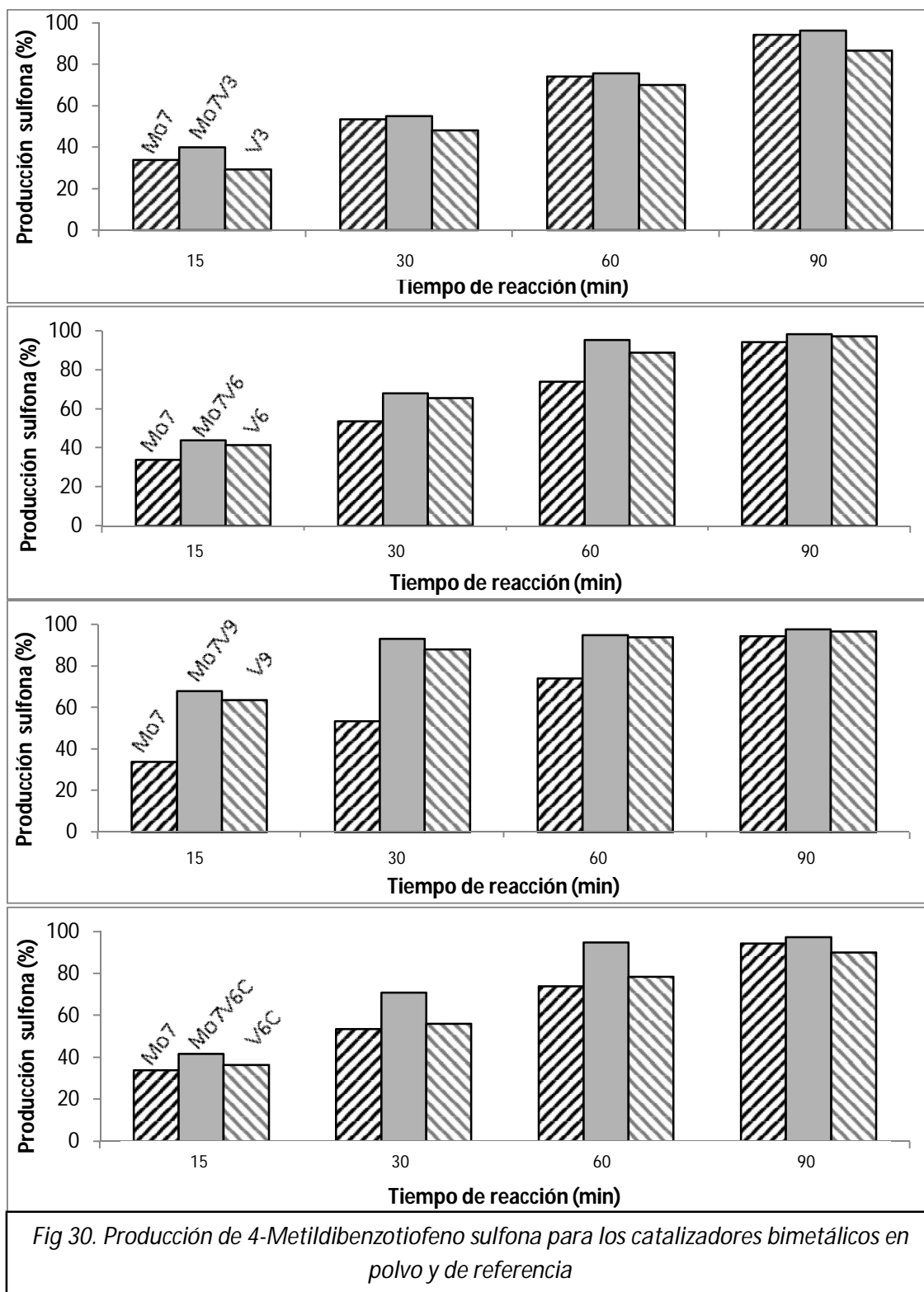


En la figura 29 se presenta la producción del 4,6-Dimetildibenzotiofeno 5,5-dióxido, el resto de las especies organoazufradas no se muestran pero se comportan de la misma manera que la indicada en la figura 29.

Se observa que al realizar la calcinación en reactor continuo con una corriente fresca de aire se obtiene una mejor actividad que al realizar la calcinación en una atmosfera semi-estancada en mufla.

La mejora de actividad no es muy elevada (5%+ aprox.) pero al tener en consideración este detalle junto con otros más, se podría preparar un catalizador con una mejora significativa en la actividad en ODS (Rodríguez., 2014).

En la figura 30 se muestra un gráfico en la cual se compara el cambio de actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos en polvo con respecto a los catalizadores de referencia en polvo (Mo7, V3, V6, V6C y V9).



## Resultados y Discusión

Cada una de las gráficas de barras compara la actividad catalítica de uno de los 4 catalizadores bimetálicos en polvo con respecto a los catalizadores de referencia correspondientes.

La figura 30 refiere a la producción del 4-Metildibenzotiofeno 5,5-dióxido, el resto de las sulfonas no se muestran dado que presentan un comportamiento similar.

Para los 4 catalizadores bimetálicos en polvo (Mo7V3, Mo7V6, Mo7V9 y Mo7V6C) se observa una mejora de actividad con respecto a las referencias, mientras más carga de vanadio en el catalizador bimetálico la producción es más similar a la del catalizador de vanadio correspondiente, sin embargo los catalizadores bimetálicos siempre presentan una mejora en la actividad, especialmente a tiempos cortos de reacción.

En cuanto a resultados para las pruebas de actividad de los catalizadores en pellet, se muestran en la figura 31 los perfiles de producción de Dibenzotiofeno 5,5-dióxido para los 4 catalizadores bimetálicos en pellet.

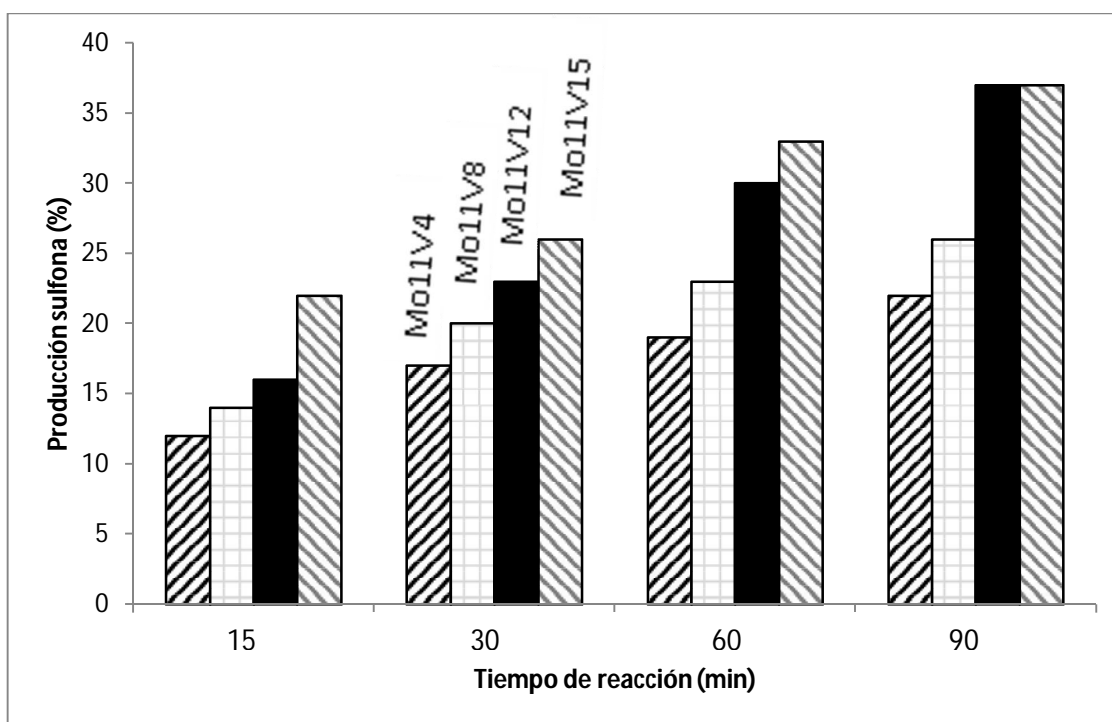


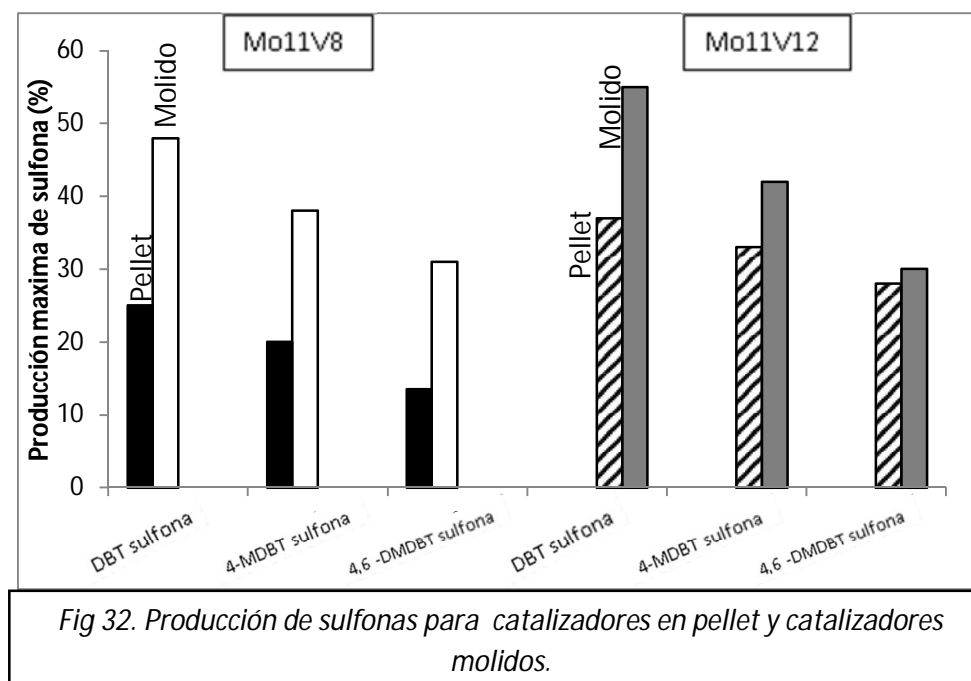
Fig 31. Producción de sulfonas para los catalizadores en pellet

## Resultados y Discusión

La figura 31 muestra solo la producción del Dibenzotiofeno 5,5-dióxido, el resto de los compuestos organoazufrados no se muestran pero exhiben un comportamiento similar.

En la figura 31 se observa una baja actividad para todos los catalizadores en pellet. Los resultados de análisis elemental de los pellets mostraron que la impregnación de los catalizadores en pellet no fue adecuada, por lo tanto, la preparación de los catalizadores en pellet no es adecuada para la síntesis de un catalizador bimetalico para ODS, pues la actividad catalítica de los 4 catalizadores en pellet es muy inferior a la reportada en los catalizadores en polvo.

Se realizaron pruebas con los catalizadores Mo11V8 y Mo11V12 molidos (polvo) para confirmar la presencia de problemas de transferencia de masa, los resultados se muestran en la figura 32.



En las comparaciones de la figura 32 la producción máxima de sulfonas corresponde a los 90 minutos de operación del reactor. En la figura se observa claramente una mejora de la actividad (de hasta el 50% para el catalizador



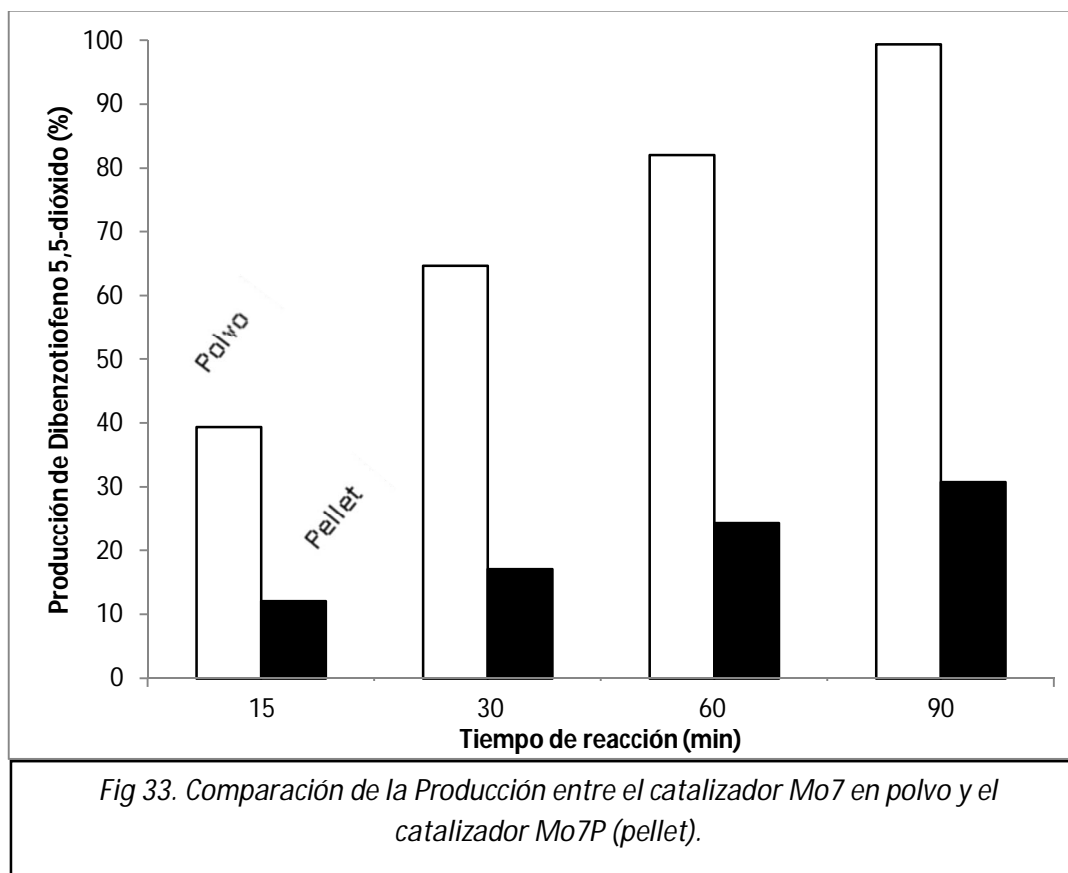
## Resultados y Discusión

---

Mo11V8) al moler el pellet y disminuir el diámetro de la partícula catalítica mitigando problemas de transferencia de masa externos.

Respecto a las referencias preparadas en pellet (Mo7P, Mo11, V8 y V12) se presentan a continuación los resultados de las pruebas de actividad.

En la figura 33 se muestra una comparación entre el catalizador Mo7 (polvo) y Mo7P.

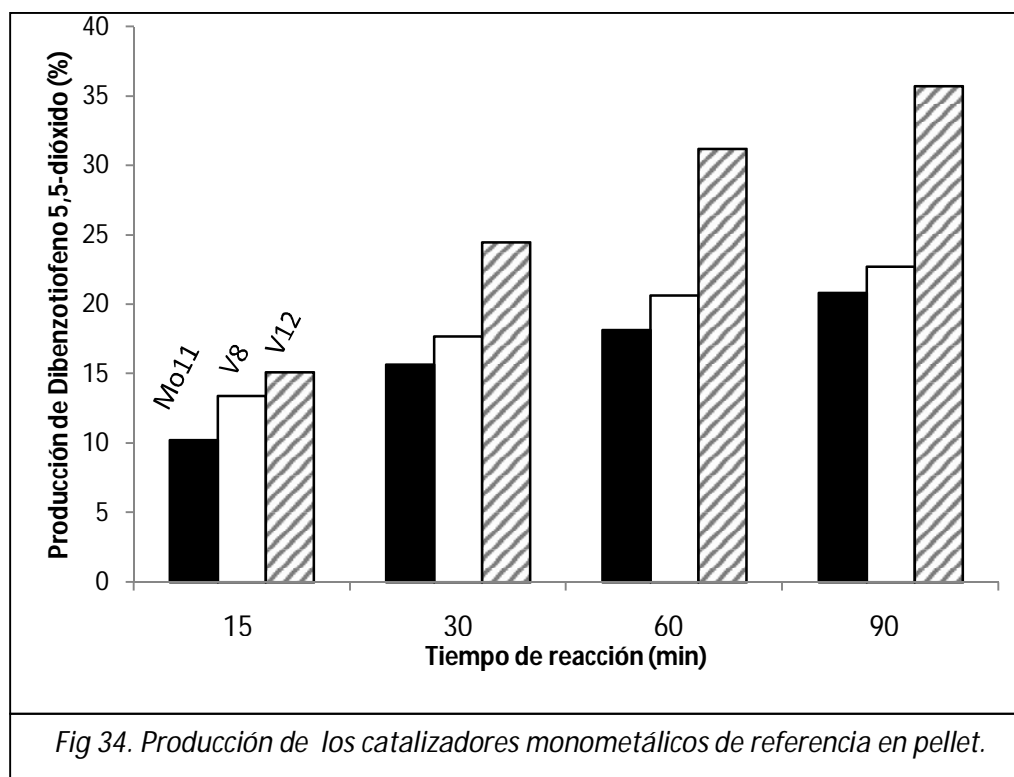


Se observa en la gráfica que la actividad del catalizador en polvo es mucho mayor que la del catalizador en pellet, se debe señalar que la preparación de ambos catalizadores es idéntica solo diferenciándose en la forma del soporte.

El resultado anterior indica que el problema con la actividad catalítica en los pellets no es solamente por el método de impregnación si no una consecuencia tanto del método de impregnación como de la forma del soporte.

## Resultados y Discusión

Los catalizadores de referencia en pellet: Mo11, V8 y V12 se muestran en la figura 34.



Los resultados de la figura 34 son para catalizadores monometálicos impregnados por volumen de poro, la deficiencia de actividad en estos catalizadores corrobora que el problema en la actividad es consecuencia de la forma del soporte. Estos resultados junto con el resto presentados para los catalizadores en pellet permiten desacreditar la preparación en pellet por impregnación simultánea, como una preparación adecuada para los catalizadores propuestos.

# Conclusiones

Tomando en consideración los resultados discutidos en el apartado anterior se pueden formular las siguientes conclusiones para este trabajo:

En la preparación de catalizadores bimetálicos Mo-V para ODS es preferible utilizar una impregnación sucesiva a una impregnación simultánea para cargas medias y altas respecto a una carga equivalente a la monocapa teórica, debido a que una disolución de impregnación con alta concentración de sales precursoras causan problemas de difusión e impregnación de fase activa sobre el soporte.

La presencia de vanadio en catalizadores de molibdeno para ODS promueve la formación de interacciones más fuertes del molibdeno y el vanadio con el soporte.

La combinación de las fases activas de molibdeno y vanadio no generan una sinergia en la actividad catalítica; sin embargo, la presencia de vanadio no perjudica la actividad base del catalizador de molibdeno, en lugar de ello contribuye ligeramente a mejorar la actividad del catalizador como se puede observar en los resultados referentes al aumento de actividad del catalizador bimetálico con respecto a las referencias monometálicas que se han mostrado.

Adicionalmente se presenta una mejora particular en la actividad para el 4,6-Dimetildibenzotiofeno en los catalizadores bimetálicos, dado que, catalizadores monometálicos de vanadio no presentan buena actividad para el 4,6-Dimetildibenzotiofeno, sin embargo, los catalizadores bimetálicos alcanzan producciones del 100% para las 3 especies organoazufradas de estudio (Dibenzotiofeno, 4-Metildibenzotiofeno y 4,6-Dimetildibenzotiofeno) desde los 60 minutos de operación, para algunos catalizadores.

La activación de las fases activas en catalizadores bimetálicos Mo-V para ODS se favorece al realizarse en un reactor con un flujo continuo de aire con respecto a

## Conclusiones

---

realizar la calcinación en una atmósfera semi-estancada de aire (mufla). Los catalizadores monometálicos de vanadio no se benefician por este procedimiento, pero catalizadores bimetálicos Mo-V obtienen una mejora en la actividad.

La mejora de actividad catalítica al cambiar las condiciones de calcinación puede ser atribuida a una cantidad ligeramente inferior de molibdeno en la superficie del catalizador calcinado en el reactor, la cual, es consecuencia de que el flujo continuo de aire retira los productos de formación de la calcinación favoreciendo la formación de más óxidos de vanadio los cuales compiten más activamente por sitios activos en la etapa de activación del catalizador causando que una pequeña parte del molibdeno migre dentro de la estructura del soporte o sea arrastrada por el flujo continuo de aire. Esto es congruente con los resultados de análisis elemental y el análisis de área bajo la curva de los termogramas.

La preparación de catalizadores bimetálicos en pellets cilíndricos exhiben problemas de transferencia de masa externa e interna de la partícula catalítica para cargas de fase activa cercanas a las requeridas para cubrir la monocapa teórica. Como consecuencia los catalizadores en pellet presentan un perfil no uniforme del contenido de fase activa a lo largo de la partícula catalítica y la actividad catalítica disminuye considerablemente.

Tanto para la impregnación de la fase activa como para mitigar problemas de transferencia de masa se debe utilizar una partícula catalítica con un diámetro lo suficientemente pequeño o con formas, cortes, cavidades, surcos y patrones que permitan la exposición del área del soporte de manera eficaz.

# REFERENCIAS

Alvarado Y., Labarca P. H., Cubillán N., Caldera J., Leal M., González G., Karam A. (2004). Solvatación de Dibenzotiofeno 5,5-dióxido en mezclas binarias de solventes., *Multiciencias*, 4 (2), 1-18.

Álvarez M. A., Cedeño L. (2014). Efecto del hidroperóxido de cumeno sobre la desulfuración oxidativa., *Revista mexicana de Ingeniería Química*, 13(3), 787-797.

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

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

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

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

Carballo L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea. Libro. Universidad nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería.*

Cedeño L., Gómez H., Fraustro A., Guerra H. D., Cuevas R. (2008). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: part III. Support effect on vanadium-based catalysts., *Catalysis today*, 133-135, 244-254.

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

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

García J.L., Fuentes G.A., Hernández M.E., García P., Murrieta F., Jiménez F. (2008). Ultra- Deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the  $Mo/Al_2O_3-H_2O_2$

## Referencias

---

system: The effect of system parameters on catalytic activity., *Applied Catalysis A: General*, 334, 366-373.

Gómez H., Cedeño L. (2005). Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels., *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3, 1542-6580.

Götze L., Bailer O., Moritz P., Scala C. Von (2001). Reactive distillation with KATAPAK®, *Catalysis Today*, 69, 201-208.

Hardway C., Sneddon J., Beck J. N. (2003). Determination of metals in crude oil by atomic spectroscopy., *Analytical letters*, 37(14), 2881-2899.

Hernández M. L., Cedeño L. (2014). Caracterización de catalizadores. Libro. Charleston, SC.

Huela V., Fajula F., Bousquet J. (2001). Mild Oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti – Containing Molecular Sieves-A very efficient Method for Removing aromatic sulfur compounds from Fuels., *Journal of Catalysis*, 198, 179-186.

Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F. M., Hajji A.A., Koseoglu O. R. (2011). Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels., *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 53, 199-255.

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

Kampa M., Castanas E. (2007). Human health effects of air pollution., *Environmental pollution*, 151, 362-367.

Navarro J. F., Gómez H., Cedeño L. (2006). Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diésel y turbosina, con catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportados., *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5, 293-300.

Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., Kabe T. (2000). Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction., *Energy & Fuels*, 14(6), 1232-1239.

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

Qian E. W. (2008). Development of Novel Nonhydrogenation Desulfurization Process – Oxidative Desulfurization of Distillate., *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 51, 14-3114.

## Referencias

---

Rodríguez J. (2014) *Efecto de la preparación de catalizadores de molibdeno en la desulfuración oxidativa. Tesis, licenciatura para obtener el título de Ingeniero Químico, Facultad de Química, UNAM.*

Romualdo D. (2010) *Modificación del método de preparación de catalizadores Co(Ni)Mo(EDTA)/SiO<sub>2</sub> para HDS. Tesis, licenciatura para obtener el título de Ingeniero Químico, Facultad de Química, UNAM.*

Shiraishi Y., Taki Y., Hirai T., Komasaawa I. (2001). *A novel desulfurization process for fuel oils based on the formation and subsequent precipitation of S-alkylsulfonium salts. 1. Light oil feedstocks, Industrial & engineering chemistry research, 40 (4), 1213-1224.*

Song C. (2003). *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel., Catalysis Today, 86, 2001-263.*

Van de Water L. G. A., Bezemer L., Bergwerff J. A., Versluijs M., Weckhuysen B. M., Jong K. P. (2006). *Spatially resolved UV-vis microspectroscopy on the preparation of alumina-supported Co Fischer-Tropsch catalysts: linking activity to Co distribution and speciation., Journal of Catalysts, 242, 287-298.*